

# DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Simon-Stóger Lilla Rita

Pannon Egyetem

Veszprém

2021





**PANNON EGYETEM**



## **DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS**

**Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében vegyészmérnöki tudományágban.**

### **OLEFIN-MALEINSAV-ANHIDRID ALAPÚ KOMPATIBILIZÁLÓ ADALÉKOK HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA HULLADÉK ELASZTOMERT TARTALMAZÓ POLIMEREKKBEN**

**KÉSZÍTETTE:**

**SIMON-STÖGER LILLA RITA**

OKLEVELES VEGYÉSZMÉRNÖK

DOI:10.18136/PE.2021.771

**TÉMAVEZETŐ:**

**DR. VARGA CSILLA**

EGYETEMI DOCENS

**PANNON EGYETEM**

**Mérnöki Kar**

*Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki Kutató-Fejlesztő Központ*

**Veszprém**

**2021**

**OLEFIN-MALEINSAV-ANHIDRID ALAPÚ KOMPATIBILIZÁLÓ  
ADALÉKOK HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA HULLADÉK  
ELASZTOMERT TARTALMAZÓ POLIMEREKBE**

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem  
Vegyéssz mérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

Vegyéssz mérnöki tudományágban

Írta: Simon-Stöger Lilla Rita

Témavezető: Dr. Varga Csilla, egyetemi docens

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....  
aláírás

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: ..... igen /nem

.....  
aláírás

Bíráló neve: ..... igen /nem

.....  
aláírás

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján .....%-ot ért el.

Veszprém,

.....  
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém,

.....  
az EDHT elnöke



# KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Csillának, témavezetőmnek. Akinek mindig hálás leszek a szakmai és emberi támogatásáért, szeretetteljes hozzáállásáért. Köszönöm neki, hogy tanulhattam tőle és mindig felnézhettem rá. Köszönöm, hogy nem csak szakmát, hanem emberséget is tanulhattam tőle nehéz időkben, és azt is, hogy nem „csak” egy témavezetőt nyertem az elmúlt évek során.

Bartha Tanár Úrnak a mindig építő kritikáját, támogatását, melyet kiváltságosként a teljes munkám során élvezhettem és persze a közös felejthetetlen konferenciát.

Batának, aki fáradhatatlan lelkesedéssel és sokszor mindent félredobva segített a mérésekben a jókedvet soha nem mellőzve.

A srácoknak a D2-es laborból, Ricsinek, aki sokat segített a reológiai mérések megvalósításában.

Dr. Kovács Kristóf Tanár Úrnak és Mikinek a mindig jó hangulatban elkészített SEM felvételeket.

Dr. Holló Andrásnak, aki ittléte alatt mindig szívvel támogatta a munkámat.

Továbbá köszönöm a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék azon dolgozóinak, akik akár egy jó szóval is biztattak, ezzel is hozzájárulva a dolgozatom elkészüléséhez.

Férjemnek, Andrásnak, aki a kösziklám.

Drága Szüleimnek, Barninak, akik mindig hittek bennem és támogattak, körülvettek a soha ki nem merülő szeretetükkel.

„Mielőtt a tölgy fává nő, csak a makk van. Egy egyszerű tervrajzból egy egész épület lesz. Világot megváltoztató felfedezések lesznek szalvétára hanyagul felskiccelt vázlatokból. A győzelem azoké, akik képesek meglátni a magban a jövőt. Az aratás soha nem ugyanolyan, mint a mag, amiből a gabona kinőtt.”

/Levis Lusko/



# TARTALOMJEGYZÉK

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE.....	i
KIVONAT.....	iii
ABSTRACT.....	iv
AUSZUG.....	v
1. BEVEZETÉS.....	1
2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ.....	3
2.1. Gumiabroncs és műanyag hulladékok kezelési rendszere.....	3
2.2. Újrahasznosítási módszerek.....	4
2.2.1. Anyagában történő újrahasznosítás.....	4
2.2.2. Kémiai újrahasznosítás.....	5
2.2.3. Energetikai újrahasznosítás.....	6
2.2.4. Újrahasznosítási trendek az Európai Unióban.....	7
2.3. Hulladék gumiabroncsok anyagában történő újrahasznosítása.....	8
2.3.1. Devulkanizáció.....	9
2.3.2. Gumi visszanyerése őrleményként.....	12
2.3.2.1. Gumiabroncs őrlés energiaszükséglete.....	13
2.3.2.2. Gumiabroncs őrlés költsége.....	14
2.4. Gumi újrahasznosítás polimerekbe keveréssel.....	15
2.4.1. A szemcseméret és szemcseméret eloszlás hatása.....	16
2.4.2. Az összeférhetőség jelentősége.....	22
2.4.2.1. Polimerek összeférhetősége.....	22
2.4.2.2. Elegyedés és szételegyedés.....	23
2.4.3. Polimer/hulladék elasztomer blendék összeférhetőségének javítása.....	24
2.4.3.1. Mechanikai kompatibilizálás.....	25
2.4.3.2. Kémiai kompatibilizálás.....	25
2.5. Termoplasztikus elasztomerek.....	30
2.6. A kutatások jelenlegi helyzetének értékelése és célkitűzések.....	32
3. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	35
3.1. Felhasznált anyagok.....	35
3.1.1. Polimerek.....	35
3.1.2. Hulladék elasztomerek.....	36
3.1.3. Kompatibilizáló adalékok.....	38
3.2. Minta előállítás.....	39
3.3. Vizsgálati módszerek.....	39
3.3.1. Mechanikai vizsgálatok.....	39
3.3.1.1. Húzóvizsgálat.....	39
3.3.1.2. Ütővizsgálat.....	39
3.3.2. Szerkezetvizsgálatok.....	39
3.3.2.1. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia.....	39
3.3.2.2. Pásztázó elektronmikroszkópia és elemanalízis.....	39
3.3.3. Reológiai vizsgálatok.....	40
3.3.3.1. Folyási mutatószám.....	40
3.3.3.2. Oszcillációs reometria.....	40
3.3.4. Kompatibilizáló adalékok analitikai vizsgálatai.....	43
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	44
4.1. Feldolgozási idő hatása HDPE tulajdonságaira.....	44
4.1.1. Mechanikai vizsgálatok.....	44
4.1.2. Reológiai és szerkezetvizsgálatok.....	45

4.2. Kompatibilizáló adalékok hatása HDPE-ben .....	53
4.2.1. Mechanikai vizsgálatok.....	53
4.2.2. Reológiai és szerkezetvizsgálatok.....	54
4.3. w-HDPE/EVA feldolgozhatósága és adalékolhatósága .....	61
4.3.1. Feldolgozási hőmérséklet és összetétel kiválasztása.....	62
4.3.1.1. Mechanikai vizsgálatok .....	62
4.3.1.2. Reológiai vizsgálatok.....	63
4.3.2. Összeférhetőség javítás .....	65
4.3.2.1. Mechanikai vizsgálatok .....	65
4.3.2.2. Reológiai vizsgálatok.....	67
4.3.2.3. Szerkezetvizsgálatok.....	68
4.4. Hulladék elasztomert tartalmazó w-HDPE vizsgálata .....	73
4.4.1. Különböző hulladék elasztomerek hatása .....	73
4.4.2. Szemcseméret tartomány és eloszlás hatása.....	76
4.4.2.1. Mechanikai vizsgálatok .....	76
4.4.2.2. Reológiai vizsgálatok.....	78
4.4.2.3. Szerkezetvizsgálatok.....	82
4.4.3. Kompatibilizáló adalékok hatása vegyes hulladék elasztomer mellett .....	84
4.4.3.1. Mechanikai vizsgálatok .....	85
4.4.3.2. Reológiai és szerkezetvizsgálatok.....	88
4.4.4. Kompatibilizáló adalékok hatása PE-szennyező/hulladék elasztomer mellett .	93
4.4.4.1. Mechanikai vizsgálatok .....	94
4.4.4.2. Reológiai vizsgálatok.....	96
4.5. Kompatibilizáló adalékok hatása vegyes hulladék elasztomert tartalmazó PP-ben ..	100
4.5.1. Mechanikai vizsgálatok.....	100
4.5.2. Reológiai vizsgálatok .....	101
5. ÖSSZEFOGLALÁS .....	104
IRODALOMJEGYZÉK .....	107
ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK (TÉZISEK).....	119
NEW SCIENTIFIC RESULTS (THESES).....	122
MELLÉKLETEK .....	125

## RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

<b>AAm</b>	Akril-amid	Acrylic amide
<b>ABS</b>	Akrilnitril-butadién-sztirol terpolimer	Acrylonitrile-butadiene styrene terpolymer
<b>BMI</b>	m-Fenilén-biszmaleimid	m-Phenylene-bismaleimide
<b>BR</b>	Butadién kaucsuk	Butadiene rubber
<b>CCD</b>	Centrál kompozit terv	Central Composite Design
<b>c-HDPE</b>	Kereskedelmi nagysűrűségű polietilén	
<b>c-PP</b>	Kereskedelmi polipropilén	
<b>DCP</b>	Dikumil-peroxid	Dicumyl peroxide
<b>DHBP</b>	2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexán	2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane
<b>DMTA</b>	Dinamikus mechanikai termoanalízis	Dynamic mechanical thermal analysis
<b>DSC</b>	Differenciális pásztázó kalorimetria	Differential scanning calorimetry
<b>EAA</b>	Etilén-metakrilát-akrilsav kopolimer	Ethylene-acrylic acid copolymer
<b>EGMA</b>	Etilén-glicidil metakrilát kopolimer	Ethylene-co-glycidyl methacrylate copolymer
<b>ENR</b>	Epoxidált természetes kaucsuk	Epoxidized natural rubber
<b>EOC</b>	Etilén-oktén kopolimer	Ethylene-octene copolymer
<b>EPDM</b>	Etilén-propilén-dién monomer	Ethylene-propylene-diene monomer
<b>EPR</b>	Kiterjesztett Gyártói Felelősség	Extended Producer Responsibility
<b>EVA</b>	Etilén-vinil-acetát kopolimer	Ethylene-vinyl acetate copolymer
<b>FT-IR</b>	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia	Fourier-transform infrared spectroscopy
<b>GTR</b>	Gumiőrlemény	Ground tire rubber
<b>HDPE</b>	Nagysűrűségű polietilén	High-density polyethylene
<b>IGC</b>	Inverz gázkromatográfia	
<b>ITM</b>	Innovációs és Technológiai Minisztérium	
<b>Ktdt</b>	A környezetvédelmi termékdíjról szóló 2011. évi LXXXV. törvény	
<b>LCST</b>	Alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet	Lower Critical Solution Temperature
<b>LDPE</b>	Kissűrűségű polietilén	Low-density polyethylene
<b>LLDPE</b>	Lineáris kissűrűségű polietilén	Linear low-density polyethylene
<b>LVE tartomány</b>	Lineáris viszkoelasztikus tartomány	
<b>MA-g-LLDPE</b>	Maleinsav-anhidriddel ojtott LLDPE	Maleic anhydride grafted LLDPE
<b>MA-g-PE</b>	Maleinsav-anhidriddel ojtott PE	Maleic anhydride grafted PE
<b>MA-g-SEBS</b>	Maleinsav-anhidriddel ojtott SEBS	Maleic anhydride grafted SEBS
<b>MBT</b>	2-Merkaptobenzotiazol	2-Mercaptobenzothiazole
<b>MBTS</b>	2-Merkaptobenzotiazol-diszulfid	2-Mercaptobenzothiazole-disulfide
<b>MFR</b>	Tömegre vonatkoztatott folyási mutatószám	Melt flow rate
<b>MVR</b>	Térfogatra vonatkoztatott folyási mutatószám	Melt volume rate
<b>NBR</b>	Akrilnitril-butadién kaucsuk	Acrylonitrile butadiene rubber
<b>NR</b>	Természetes kaucsuk	Natural rubber
<b>OGyHT</b>	Országos Gyűjtési és Hasznosítási Terv	
<b>PAH</b>	Policiklusos aromás szénhidrogén	Polycyclic aromatic hydrocarbon
<b>PE</b>	Polietilén	Polyethylene
<b>PET</b>	Poli(etilén-tereftalát)	Poly(ethylene terephthalate)
<b>phr</b>	100 egység polimerre vonatkoztatott tömegarány	part per hundred rubber
<b>PP</b>	Polipropilén	Polypropylene
<b>PS</b>	Polisztirol	Polystyrene
<b>PRO</b>	Gyártói Felelősségvállalási Szervezetek	Producer Responsibility Organizations
<b>RTR</b>	Visszanyert gumi	Reclaimed tire rubber
<b>SEBS</b>	Sztirol-etilén-butilén-sztirol	Styrene-ethylene-butadiene-styrene
<b>SEM</b>	Pásztázó elektronmikroszkópia	Scanning electron microscopy
<b>SBR</b>	Sztirol-butadién gumi	Styrene-butadiene rubber

<b>TBBS</b>	Terc-butil-2-benzotiazol szulfénamid	Tert-butyl-2-benzothiazole sulphenamide
<b>TDDP</b>	O-2-etilhexil- és O-izopropil tiofoszforil tetraszulfidok elegye	Mixture of O-2-ethylhexyl- and O-isopropyl thiophosphoryl tetrasulfides
<b>TEM</b>	Transzmissziós elektronmikroszkópia	Transmission electron microscopy
<b>TMTD</b>	Tetrametil-tiurám-diszulfid	Tetramethyl thiuram disulfide
<b>TPE</b>	Termoplasztikus elasztomer	Thermoplastic elastomer
<b>TPU</b>	Termoplasztikus poliuretán	Thermoplastic polyurethane
<b>TPV</b>	Termoplasztikus vulkanizátum	Thermoplastic vulcanizate
<b>UCST</b>	Felső kritikus szételegyedési hőmérséklet	Upper Critical Solution Temperature
<b>WBCSD</b>	Üzleti Világtanács a Fenntartható Fejlesztésért	World Business Council for Sustainable Development
<b>w-HDPE</b>	Hulladék nagysűrűségű polietilén	Waste-high-density polyethylene
<b>w-PP</b>	Hulladék polipropilén	Waste-polypropylene
<b>XPE</b>	Térhálósított polietilén	Cross-linked polyethylene
<b>XPS</b>	Térhálósított polisztirol	Cross-linked polystyrene

# OLEFIN-MALEINSAV-ANHIDRID ALAPÚ KOMPATIBILIZÁLÓ ADALÉKOK HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA HULLADÉK ELASZTOMERT TARTALMAZÓ POLIMEREKBE

SIMON-STÖGER LILLA RITA

PANNON EGYETEM

BIO-, KÖRNYEZET- ÉS VEGYÉSZMÉRŐKUTATÓ-FEJLESZTŐ KÖZPONT

## KIVONAT

A szerző alapvető célja olyan kísérleti blend létrehozása volt, amely önmagában értéktelen hulladék elasztomer típusú őrlemények (GTR, EPDM) anyagában történő újrahasznosítását teszi lehetővé polimer mátrixba keverésen keresztül. A töltőanyagok és a polimer mátrix közötti gyenge határfelületi kölcsönhatás fokozása céljából kísérleti olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú kompatibilizáló adalékokat kevert a mintákhoz. A kísérleti adalékok négy különböző funkciós csoportot (anhidrid, félészter, észter-amid és imid) különböző arányban tartalmaztak. A szerző fő céljának tekintette az adalékok által kifejtett hatás vizsgálatát a blendben és a lehetséges összefüggések feltárását az adalékok kémiai szerkezetéhez köthetően. A kísérleti adalékok bekeverése előtt meghatározta a blendek optimális feldolgozási idejét és paramétereit, valamint kitért a blend összetétel, az elasztomer típus, valamint a szemcseméret és -eloszlás befolyásoló szerepének tanulmányozására is. A szerző az oszcillációs reometria alkalmazhatóságának vizsgálatát és a blendek mechanikai jellemzőivel való összefüggéseit is fel kívánta tárni, törekedve arra, hogy a blendekre leginkább jellemző és legtöbb információt biztosító módszereket dolgozza ki.

A feladat megoldása során olyan összefüggésekből és mérés technikából álló flexibilis keretrendszert dolgozott ki, amely megalapozhatja és megkönnyítheti az optimális hulladék elasztomer/poliolefin összetétel kiválasztását a rendelkezésre álló hulladék alapanyag meghatározó jellemzői alapján, akár annak bizonyos mértékű minőségbeli változása mellett is. Ezáltal a hulladék alapú rendszerekre jellemző egyedi újrahasznosítási módszerek szűkös tartománya kiszélesíthető, viszont az elérhető termékjellemzők és mechanikai tulajdonságok kiszámítható tartományon belül maradnak.

**Kulcsszavak:** kompatibilizáló adalék, hulladék újrahasznosítás, hulladék gumiőrlemény/poliolefin blendek, olefin-maleinsav-anhidrid alapú kompatibilizáló adalék, oszcillációs reometria

# IMPACT ASSESSMENT OF OLEFIN-MALEIC-ANHYDRIDE BASED COMPATIBILIZERS IN WASTE ELASTOMER CONTAINING POLYMERS

LILLA RITA SIMON-STÖGER

UNIVERSITY OF PANNONIA

RESEARCH CENTRE FOR BIOCHEMICAL, ENVIRONMENTAL AND CHEMICAL  
ENGINEERING

## ABSTRACT

The main aim of the work has been to manufacture an experimental blend by mechanical recycling of different types of waste elastomers (GTR, EPDM) through mixing them with a polymer matrix material. Experimental olefin-maleic-anhydride based copolymer type compatibilizer additives have been incorporated into the blend to enhance interfacial interaction between the elastomer filler material and the polymer matrix. The experimental compatibilizers possessed four different types of functional groups (anhydride, half-ester, ester-amide and imide) in different ratios. Impact assessment of the additive in the blends originated from the given additive structure could be mentioned also among the goals. Before the incorporation of compatibilizer additives into the blend, optimization of the processing time and parameters of the blends has been carried out besides examination the influence of composition, the type of the elastomer filler applied and its particle size and distribution. Applicability of oscillatory rheometry has been studied as a method for collection deeper information about the molecular structure of the blends correlated to their mechanical properties.

A flexible system consisting of correlations and measurement methods has been developed in the present work that can serve as a basis of the selection of appropriate composition of the waste elastomer/polyolefin blend based on the available and determinative properties of the waste raw material even with quality changes. Thereby, the narrow range of unique recycling methods typical for waste based material systems might be extended while the blend properties remain in a predictable range.

**Keywords:** compatibilizing additive, waste management, waste ground tyre rubber/polyolefin blend, olefin-maleic-anhydride based compatibilizing additive, oscillatory rheometry

# FOLGENABSCHÄTZUNG DER OLEFIN- MALEINSÄUREANHYDRID KOMPATIBILISIERUNGSMITTEL IN POLYMERS MIT ABFALLELASTOMER

LILLA RITA SIMON-STÖGER

PANNONISCHE UNIVERSITÄT

FORSCHUNGS-UND ENTWICKLUNGSZENTRUM FÜR BIO-, UMWELT- UND  
CHEMIEINGENIEURWESEN

## AUSZUG

Das grundlegende Ziel der Forschungsarbeit war es, eine experimentelle Blend zu schaffen, um das Recycling wertloser Abfälle in Materialien aus elastomeren Granulaten (GTR, EPDM) durch Einmischen in eine Polymermatrix zu ermöglichen. Zur Verstärkung der schwachen Grenzflächenwechselwirkung zwischen den Füllstoffen und der Polymermatrix wurden die auf Olefin-Maleinsäureanhydrid Copolymer basierenden Kompatibilisierungsmittel mit der Probe vermischt. Die experimentellen Additive enthielten vier verschiedene funktionelle Gruppen (Anhydrid, Halbester, Esteramid und Imid) in verschiedenen Größenverhältnissen. Das Hauptziel des Autors war die wirksame Untersuchung der Additive in der Blend und die Analyse möglicher Zusammenhänge mit der chemischen Struktur der Additive. Vor dem Einbau der experimentellen Additive wurden die optimale Verarbeitungszeit und die optimalen Parameter der Blend sowie die Untersuchung des Einflusses der Mischungszusammensetzung des Elastomertyps sowie der Partikelgröße und Verteilung bestimmt. Um die charakteristischsten und informativsten Methoden für die Mischungen zu entwickeln, wurden auch die Anwendbarkeit der Oszillationsrheometrie und deren Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften der Mischungen analysiert.

Bei der Lösung dieser Aufgabe hat der Autor eine flexible Rahmenarbeit entwickelt, die auf Kontexten und starren Technologien basiert und die Auswahl der optimalen Elastomer/Polyolefin Zusammensetzung von Abfällen, basierend auf den spezifischen Eigenschaften des verfügbaren Rohmaterials festlegen und erleichtern kann. Dadurch kann der abfallbasierte, systemtypische enge Bereich einzelner Recyclingmethoden erweitert werden, während die erreichbaren Produkteigenschaften in einem vorhersehbaren Bereich bleiben.

**Schlüsselwörter:** Kompatibilisierungsmittel, Gummigranulat/Polyolefin Blend, Abfall-Wiederverwertung, Olefin-Maleinsäureanhydrid basierende Kompatibilisierungsmittel, Oszillationsrheometrie



## **1. BEVEZETÉS**

A gumiabroncsok iránti növekvő kereslet és a folyamatos elhasználódás következtében egyre nagyobb igény merül fel a használt/hulladék gumiabroncsok újrahasznosítására. A gyártási technológiák fejlesztésével azonban folyamatosan új anyagok kerülnek be az abroncs receptúrákba, ami sokkal bonyolultabbá teszi az újrahasznosítást. A gumiabroncsok ugyanis nem csak természetes és szintetikus gumikból, azaz hagyományos elasztomerekből állnak, hanem a korábbi típusokhoz képest viszonylag nagy arányban tartalmaznak új komponenseket is, ezáltal az egyedi alkotók egyre nehezebben nyerhetők vissza. Az 1900-as évek elején minden gumi termék újrahasznosítási hányada 50% felett volt, ekkor egy fontnyi természetes gumi ára közel azonos volt egy font ezüstével. Az olcsó olaj import, a szintetikus gumik elterjedése, valamint az 1970-es években az acélhuzallal erősített radiál gumiabroncsok megjelenése a piacon együttesen vezettek ahhoz, hogy 1995-re drasztikusan lecsökkent az újrahasznosított gumiabroncsok aránya az 1900-as évekhez képest. Bár sokkal nagyobb volumenű gumifelhasználásról beszélünk, 1995-ben a gumiipar már csupán 2%-ban alkalmazott újrahasznosított gumit.

Az ezredfordulóig a használatból kivont gumiabroncsokat esetenként készletezve tárolták vagy hulladéklerakóba helyezték. A készletezve tárolt abroncsok egyrészt a talaj elszennyeződéséhez, másrészt pedig olyan ökoszisztémák kialakulásához vezettek, amelyek táptalajt biztosítottak kisállatok, például szúnyogok vagy patkányok számára. Mivel a gumiabroncsok éghetőek, ezért erdőtüzek, szabályozhatatlan tüzek forrásai is lehetnek, sajnos még napjainkban is. A felhalmozódott gumiabroncs készletek tervezett és jól szabályozott elégetése egyrészt akár hónapokig is eltarthat, másrészt súlyos egészségügyi és környezetvédelmi problémákat is okoz. A hulladéklerakókba helyezett gumiabroncsok szintén komoly egészségügyi és környezeti károkat okoznak a talaj és a talajvíz elszennyezése következtében. A felsorolt kockázatok csökkentése érdekében az Európai Bizottság megtiltotta a hulladék abroncsok hulladéklerakókban való tárolását az 1999/31/EK irányelv alapján. A gumi újrahasznosítási megoldásokat főként az utóbbi 20 évben dolgozták ki, de az újabban kifejlesztett eljárások még nagyobb mennyiségű újrahasznosítást tesznek lehetővé a folyamatos a fejlődés eredményeként.

A gumi térhálós szerkezetű, felületén alapvetően nincsenek funkciós csoportok, tagolt a felülete és hagyományos értelemben véve nem olvad meg, emiatt nehezen összeférhető más anyagokkal, mint például polimerekkel. Az anyagában történő újrahasznosításon alapuló eljárásokon belül kedvező megoldást kínál a gumiőrlemény beépítése polimerekbe. A két fázis közötti összeférhetőség javítása céljából azonban elengedhetetlen az olyan

kompatibilizáló adalékok alkalmazása, melyek hatására az érintkező fázisok közötti határfelületi feszültség csökkenthető, és ezáltal a gumitartalmú polimer blendben a terhelés miatt keletkező mikromechanikai deformáció, valamint a kavitáció képződés visszaszorítható, illetve a gumi szemcsékből keletkező agglomerációk mérete minimalizálható. Az ilyen adalékok egyfajta nedvesítő réteggént vannak jelen a fázisok között, segítve a feszültségterjedést, amely a blend mechanikai jellemzőinek javulásában nyilvánul meg.

Általánosságban elmondható, hogy a hatékony hulladék újrahasznosítás feltétele viszonylag homogén minőségű és kis szennyezőanyag-tartalmú, nagy mennyiségben rendelkezésre álló alapanyag. Ezeket a feltételeket a hulladék elasztomerek sokasága semmiképpen, de a hulladék poliolefin alapanyagok is csak részben képesek teljesíteni. Az újrahasznosítás helyes iránya nem jelölhető ki egyértelműen, hiszen számos eltérő típusú és eltérő forrásból származó hulladék alapanyagot kell újrahasznosítani, és azokból számos hulladék elasztomer/polimer kombináció valósítható meg. Ebből adódóan pedig egyértelmű, miért nem létezik univerzális megoldás a probléma kezelésére. A különböző összetételű anyagrendszerek egyedileg kidolgozott módszereket igényelnek. Alapvető célom nem egy eredendő új anyag vagy újrahasznosítási módszer kidolgozása, hanem bizonyos típusú, főként hulladék poliolefin/hulladék elasztomer rendszerek optimalizálása volt, az ipari gyakorlat számára értékes anyagok előállításának érdekében. A kutatási feladat megoldása során célom olyan összefüggésekből és mérés technikából álló flexibilis keretrendszer kidolgozása, amely megalapozhatja és megkönnyítheti az optimális összetétel kiválasztását a rendelkezésre álló hulladék alapanyag meghatározó jellemzői alapján, akár annak bizonyos mértékű típusbeli és minőségbeli változása mellett is.

## 2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

### 2.1. Gumiabroncs és műanyag hulladékok kezelési rendszere

Amennyiben hulladék gumiabroncs kezeléssel beszélünk, elsősorban Európa, USA és Japán kerül a figyelem középpontjába, azonban az egész világ érintett. A World Business Council for Sustainable Development (WBCSD) 51 ország statisztikai adataiból készített 2018-as jelentése szerint a keletkezett 25 676 kt hulladék gumiabroncs 69%-át újrahasznosították anyagában és energia formájában, vagy pirolízissel visszanyerték annak komponenseit [1]. A fennmaradó 31% lejárt élettartamú gumiabroncsot nem nyerik vissza semmilyen formában, és nem is készletezik, hanem hulladéklerakókba helyezik, valamint egyéb ismeretlen módon használják fel. A lejárt élettartamú gumiabroncsokra összpontosító modern hulladékgazdálkodási rendszer alapját három különböző gazdálkodási szisztéma képezi (1. -M Melléklet). A magasabb újrahasznosítási arányok elérése érdekében a Kiterjesztett Gyártói Felelősség (EPR) elnevezésű hulladék gazdálkodási rendszer fontos célja, hogy maximálja a rendelkezésre álló felhasználható minőségű hulladék alapanyag mennyiségét. A hulladék abroncsokra vonatkozó EPR implementálása az EU-n belül változó lehet. A legtöbb gyártó kiszervezi a felelősséget egy harmadik nem állami, független résztvevőnek. Ezek a non-profit, gyártói felelősségvállalási szervezetek (PRO) tagjai általában gyártók és importőrök is egyben (2. -M Melléklet, [2]).

A hazai gumiabroncsból képződött hulladékok 2020. évi Országos Gyűjtési és Hasznosítási Terve (OGyHT) a számszerűsített adatokon (3. -M Melléklet, [3]) túl közli, hogy az egyéni hulladékkezelést választó gyártók kibocsátásának részaránya kis mértékben 66% fölé növekedett 2018-ban, jelentős változás 2019-2020-ban nem várható. A kibocsátás 2016-ban 8%-kal, 2017-ben 4,3%-kal, 2018-ban 8,1%-kal nőtt, az azt megelőző évhez képest. Ennek egyik oka a folyamatosan gyarapodó gépjármű állomány, amely 2016-ban 3,5%-kal, 2017-ben 4,6%-kal, 2018-ban pedig 3,8%-kal nőtt. A 2019. évi I-II. negyedévi termékdíj-bevallási adatok alapján 2% feletti növekedés volt várható 2019-ben és 2020-ban egyaránt. Az EU-ban a 2020-as évek végéig új gazdasági modellt vezetnek be. Ez a körforgásos gazdasági modell, amelyben meghatározottak a terméktervezés, gyártás és felhasználás folyamatai, valamint a hulladékgyűjtés, újrafeldolgozás és munkaerő hatékony foglalkoztatása. Az Európai Bizottság 2018 év elején tette közzé a műanyagokra vonatkozó stratégiáját, melyet az EU 2019/904. számú irányelv követett az egyes műanyag termékek környezetre gyakorolt hatásának csökkentéséről [4]. A stratégia legfontosabb eleme, hogy 2030-ra az EU piacán lévő összes csomagolási műanyag újrafelhasználható vagy költséghatékonyan újrahasznosítható kell, hogy legyen [5]. Azaz 2025-ig a teljes műanyag

csomagolási hulladékmennyiség 50%-át, 2030-ig pedig 55%-át kell anyagában újrahasznosítani. Továbbá 2029-re az italos palackok legkevesebb, mint 90%-át elkülönítve kell összegyűjteni, 2029-ig pedig a flakonok szekunder anyag tartalmának el kell érnie a 30%-ot [4]. 2030-ra a válogatási és újrafeldolgozási kapacitást a 2015 évi szint négyeszeresére kell növelni, így közel 200 000 új munkahely jöhet létre Európában. A műanyagok nagyobb arányú újrahasznosítása a Párizsi Megállapodás keretében segít csökkenteni Európa importált fosszilis tüzelőanyagoktól való függőségét és mérsékelni a CO<sub>2</sub> kibocsátást is. A műanyag hulladékok keletkezése nem lehet a növekedés velejáró tényezője. Innovatív technológiákat kell kifejleszteni, amelyekkel megakadályozható pl. a mikroműanyagok tengerbe jutása [5].

## **2.2. Újrahasznosítási módszerek**

A hulladék gumiabroncsok és poliolefinék újrahasznosítási módszerei alapvetően hasonlóak (4. -M Melléklet, [6]). A gumiabroncsok újrahasznosítása azonban rendkívül összetett és bonyolult, elsősorban a sokféle típus és a változatos összetétel miatt (5. -M Melléklet, [7]). A főbb komponens a gumi/elasztomer, korom, fém, cink-oxid, kén, adalékanyag, ezeken belül azonban még számos különböző komponensből épül fel egy kereskedelmi gumiabroncs. Például a Goodyear négy évszakra tervezett 10 kg körüli személygépkocsi abroncsa 30 féle szintetikus gumiból, nyolcféle természetes kaucsukból, nyolc fajta koromból, acélhuzalból, poliészter és poliamid szálakból áll, valamint további 40 különböző vegyületet (olajak, waxok, pigmentek, szilika, agyag) tartalmaz [8]. A tehergépjármű és a nem közúti célú gumiabroncsok nagyobb mennyiségben tartalmaznak természetes kaucsukot, mint a személygépkocsi abroncsok.

A poliolefinék esetében alkalmazható újrahasznosítási módszerek négy csoportba sorolhatók, melyeket elsődleges (technológián belüli visszavezetés), másodlagos (mechanikai vagy anyagában történő), harmadlagos (kémiai) és negyedleges (energetikai) újrahasznosításként definiálnak [9]. Az utóbbi három csoportba a hulladék gumiabroncsok is besorolhatók. A poliolefinék újrahasznosítása rutinszerűbbnek és megoldottabbnak tekinthető a hulladék gumik és gumiabroncsokénál, mivel jobb módszerek állnak rendelkezésre.

### **2.2.1. Anyagában történő újrahasznosítás**

A hulladék gumiabroncsok anyagában történő újrahasznosítása két fő kategóriába sorolható: i) a hulladék abroncs ismételt felhasználása egészben vagy mechanikai módszerrel méretcsökkentett formában (felaprítva), illetve ii) a komponensek felhasználása kémiai bontást vagy egyszerű szeparációt követően [1, 9-19]. Ezek alapján az anyagában történő újrahasznosítás a méretcsökkentéstől egészen a devulkanizációig terjedhet [1]. Az egész

gumiabroncsokat felhasználhatják mesterséges zátonyként, játszóterek építőelemeként, erózióvédelem céljából, országúti ütközőként, hullámtörőként. Az aprított gumiabroncsokból a gumi- és a műanyagipar gumitéglákat, matracokat állít elő játszóterek vagy atlétika pályák kialakítására. Az örleményeket útépités során az aszfalt elegyhez keverik hozzá, ehhez kapcsolódóan megemlíthető a MOL Nyrt. és a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék kooperációjának eredményeként 2005-ben oltalmat nyert hazai szabadalom, amely alapján a MOL Nyrt. kémiaiilag stabilizált gumibitument állít elő zalaegerszegi üzemében 2012 októbere óta. A technológia megalapozottságát és életképességét jól mutatja, hogy a kezdeti 5 ezer tonna éves kapacitást napjainkra 20 ezer tonna/évre bővítették [20]. A hulladék gumiörleményeket az építőiparban pedig a beton és habarcs konvencionális komponenseinek részleges kiváltásával hasznosítják újra. A poliolefinok újrahasznosítási módszerei közül alacsony költsége és megbízhatósága miatt leginkább az anyagában történő újrahasznosítás preferált. A műanyag hulladék méretcsökkentése után jellemző lépés az apríték újraolvasztása, így a mechanikai újrahasznosítás főként a hőre lágyulóokra korlátozódik, a hőre keményedőkre építőipari felhasználás jellemző a méretcsökkentés után. Az újraolvasztás a polimer láncok részleges degradációjához vezet, ezért annak visszaszorítása céljából gyakran keverik a hulladékot kereskedelmi alapanyaggal [21]. Az anyagában történő újrahasznosítás fő kihívása az alapanyag heterogenitásából adódik, valamint, hogy a termékjellemzők feldolgozási ciklusonként romlanak. A hulladék polimer molekulatömegét típustól függően intenzív szárítással, vákuumos gáztalanítással és lánchosszabbító komponensekkel igyekeznek megőrizni [22].

### 2.2.2. Kémiai újrahasznosítás

A gumiabroncsok kémiai újrahasznosításán elsődlegesen a pirolízis értendő, amely során a hulladék abroncsok termikus bontását oxigénmentes környezetben megközelítőleg 400°C-on végzik. A gumiabroncs komplexitásának eredményeként annak pirolízise is összetett folyamat, amely során nagyszámú kémiai reakció játszódik le, és az egyes komponensek szimultán reakcióit is számításba kell venni. A gumipirolízis során folyadék- és gáztermékek egyaránt keletkeznek, a kokszt és az abroncs előállítás további alapanyagai (mint pl. a cink, kén, acél [23]) mellett (6. -M Melléklet, [24]). Az eljárás ipari alkalmazásának útjában leginkább kereskedelmi korlátok állnak, mert a termékeket költséges utókezelésnek (kéntelenítés, aromás csökkentés stb.) kell alávetni az értékesítést megelőzően, és a pirolízis korom neve sem cseng túl jól a piacon. A pirolízis korom ugyan mikroméretű, de a korom mellett hamuból, és más szervesetlen anyagokból (pl. ZnO,

karbonátok és szilikátok) áll. Mivel a szennyezőanyag-tartalom 10% körül van, csak gyenge minőségű (low-grade) koromként értékesíthető, aktív szénként történő felhasználásához elengedhetetlen a fajlagos felület növelése [23, 25], ami extra költséget igényel.

A poliolefinok kémiai újrahasznosítása két fő csoportba sorolható, melyeket a heterogén és homogén eljárások alkotnak. A homogén eljárások elterjedtebbek, különösen a krakkolás és típusai (7. -M Melléklet, [9]). A kémiai újrahasznosítás előnyei közt említendő, hogy kevésbé szükséges az alapanyag előválogatása a mechanikai újrahasznosításhoz képest, akár vegyes hulladék is szóba jöhet alapanyagként. Az energetikai újrahasznosításhoz képest a kémiai újrahasznosítás által jobban megőrizhető az alapanyag értéke, és a tisztított monomerekből új termékek állíthatók elő. A hátrányokhoz sorolandó, hogy a hulladék makromolekuláris szerkezetéből származó előnyök elvesznek a kémiai újrahasznosítás során, ellentétben az elsődleges és másodlagos újrahasznosítással. Jelentős extra költség keletkezik, amennyiben a polimer lánc megbontásához nagyon magas hőmérséklet vagy erős savak/bázisok szükségesek. A tiszta monomerek visszanyeréséhez szükséges berendezések beruházási költsége a vízkezelés, hulladék oldószerek, reagensek kezelése mellett is számottevő. Az üzemeltetési költség csökkentéséhez nagyméretű üzemek kellene, továbbá az állandó minőségű, nagymennyiségű hulladék folyamatos betáplálásának biztosítása is rendkívül megnöveli a begyűjtés költségeit. A kémiai újrahasznosítás definíciója szerint a pirolízis is ide sorolandó, habár alkalmazása során jellemzően kis molekulatömegű termékek elegye keletkezik [26].

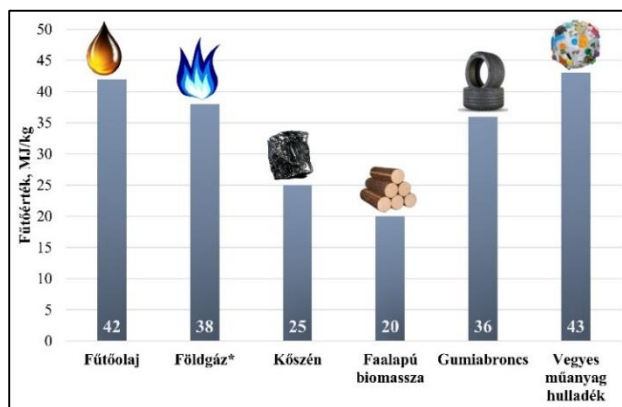
### **2.2.3. Energetikai újrahasznosítás**

Az irányítatlan gumiabroncstüzek jelentős lég- és talajszennyezést okoznak, viszont az egész vagy feldarabolt gumiabroncsok ipari kemencékben történő elégetése környezetvédelmi szempontból biztonságos. Egyesek szerint ez utóbbi megállapítás felülvizsgálatra szorul, hiszen a karcinogén policiklusos aromás szénhidrogének (PAH) kibocsátása nem elhanyagolható [27, 28]. Sőt, a kibocsátás mértéke közel kétszer akkora, mint szénégetéskor, melyet a nagy fajlagos felületű korom jelenlétére vezetnek vissza [29]. Az égetés hátrányai közé sorolható, hogy nem történik anyagában való visszanyerés, magas a beruházási költség, a füstgázt tisztítani kell, valamint a CO<sub>2</sub> kibocsátás és az üzemeltetési költség is magas [18]. A gumiabroncs fűtőértéke [18] meghaladja a szénét (1. ábra), és nagyságrendileg kéntartalma is hasonló, vagy csak egy kicsit alacsonyabb.

Mészégető kemencékben vagy papírgyárakban gyakran alkalmazzák a hulladék gumiabroncsokat fűtőanyagként, utóbbi esetében azonban szigorú szabályok vonatkoznak az acéltartalomra, amelyet szinte teljes egészében el kell távolítani az abroncsból.

Egyetlen személygépjármű gumiabroncs égetése során nyerhető energiataralom 260 MJ, előállításához azonban 974 MJ szükséges, azaz a befektetett energiának csupán 27%-a nyerhető vissza [30].

A műanyagok korának kezdete óta létező technológia a műanyagok elgázosítása, égetése, amellyel csökkenthető a lerakókba kerülő hulladék mennyisége. A városhatáron elhelyezkedő, folytonos alapanyag ellátottsággal rendelkező energiatermelő üzemek fő előnye a nagy hozam, azonban jelentős hátrányt jelentenek az elgázosítás/égetés közben felszabaduló toxikus gázok, melyek számottevően hozzájárulnak a globális felmelegedéshez. Az energetikai újrahasznosítás további hátrányai között említhető a drága üzemeltetés, a magas karbantartási költségek és a kiszámíthatatlan termékjellemzők, a nagy nedvesség- és klórozott komponens tartalommal, valamint nagy hamutartalommal rendelkező alapanyag esetében [9, 26, 31]. Különböző típusú polimerek fűtőértékét mutatja be az 1. táblázat.



1. ábra Különböző tüzelőanyagok fűtőértéke (\*Földgáznál: MJ/m<sup>3</sup>). Saját készítésű ábra.

1. táblázat Különböző polimerek fűtőértéke [31].

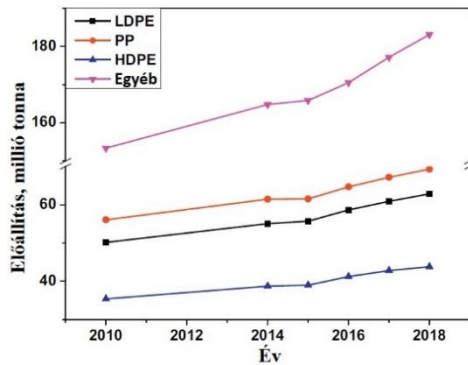
Polimer típusa	Fűtőérték, MJ/kg
PET	24,1
PE	43,3-46,5
PP	46,5
PS	41,9
PVC	18,0
Biszfenol-A	31,5
PLA	15,7

#### 2.2.4. Újrahasznosítási trendek az Európai Unióban

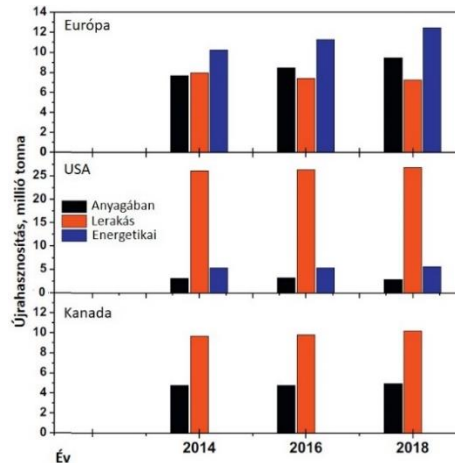
Az Európai Gumiabroncs- és Gumigyártók Szövetségének 2015-ös adatai szerint Európában a lejárt élettartamú gumiabroncsok kevesebb, mint 10%-a került lerakásra, míg Japánban vagy USA-ban megközelítőleg 15%. 2015-ben 3190 kt lejárt élettartamú gumiabroncs keletkezett Európában, amelyből 2889 kt-t hasznosítottak újra. Ez az arány ötszöröse az 1998 évi újrahasznosítási rátához képest [1].

A hulladék gumiabroncsok begyűjtésének és kezelésének hatékonysága is teljesen változó az EU-ban. A hulladékkezelési módok nagyon eltérőek az országok között, ahogy azt a 8. -M Melléklet [2] is szemlélteti. A használt abroncsok újrahasználatára/újrafutózására vonatkozó arány magában foglalja a helyben újrahasznált/újrafutóztott abroncsokat, illetve azokat is, amelyeket e célra exportáltak. Jelenleg Magyarországon a hulladék abroncsok közel 60%-át anyagában hasznosítják újra.

1950 óta a világon az éves műanyag előállítás 1182%-kal nőtt, számszerűleg 28 millió tonnáról 359 millió tonnára (2018). Ez a növekedés 2017-ről 2018-ra 11 millió tonna volt [31], míg az EU-ban 61,8 millió tonnáról 64,4 millió tonnára növekedett az előállított mennyiség [32]. Ennek több mint felét a poliolefinok teszik ki [33], melyeknek éves előállítását mutatja be a 2. ábra fő típusonként az utóbbi évtizedre vonatkozólag [31].



2. ábra Poliolefinok éves előállítása az utóbbi évtizedben fő típusok szerint [31].



3. ábra Poliolefinok hulladékának újrahasznosítási trendje Európában, USA-ban és Kanadában [31].

2018-ban a PP, LDPE és HDPE előállításának részesedése a teljes műanyag előállítást tekintve 69, 63 és 44 millió tonna volt. Így nem meglepő az sem, hogy a poliolefinok 40%-át (276 millió tonna) tették ki a műanyag hulladékoknak 2018-ban. A 3. ábra szemlélteti, hogy mind USA, mind Kanada Európát követi a begyűjtött poliolefin hulladékok anyagában történő és energetikai újrahasznosításában is. A Kanadára vonatkozó lerakási adatok azért kiemelkedően nagyok, mert az energetikai újrahasznosítás számadatait is tartalmazzák, az ország specifikus gyűjtési módszere miatt [31].

### 2.3. Hulladék gumiabroncsok anyagában történő újrahasznosítása

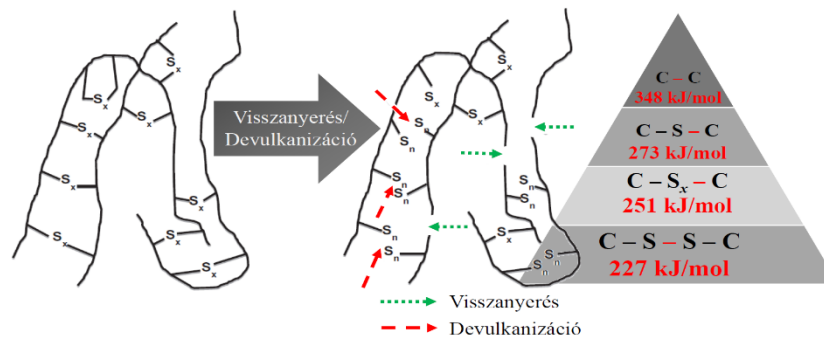
A gumi devulkanizációja és visszanyerése régóta alkalmazott módszerek a GTR vázszerkezetének újrahasznosítása céljából. A visszanyert vagy devulkanizált gumit legtöbb esetben polimerek töltőanyagként használják fel. A gumi visszanyerése (reclamation) és devulkanizációja (devulcanization) közötti különbség gyakran elmosódik a szakirodalomban [1, 34-44], mivel azok egymástól csak elméletileg különböznek. A visszanyerés során a gumi szénhidrogén kopolimer vázszerkezetének tördelődése a szén-szén kötések felhasítását jelenti, ezáltal csökkentve a molekulatömeget. A devulkanizáció során pedig a kén-kén és a szén-kén kötések hasadásával felbomlik a gumi háromdimenziós szerkezete. Mindkét módszer célja olyan köztitermék előállítása, amely ismételt feldolgozható vagy újravulkanizálható. Mivel azonban gyakorlatilag a kötések



100%-os felhasadása nem megy végbe, a devulkanizáció és a visszanyerés egyidejűleg lejátszódó, egymástól nem elkülöníthető folyamatok (4. ábra) [12].

### 2.3.1. Devulkanizáció

A térhálós gumiszerkezet megbontására alkalmas módszerek a mono-, di- és polyszulfid kötések felhasítása a szén-szén kötésfelhasadás minimalizálása mellett. Elvi síkon ez lehetséges is, mivel a kénkötések felhasításának energiaigénye kisebb, mint amekkora a szén-szén kötések felhasításához szükséges (4. ábra). Emiatt mind a devulkanizált termék, mind a gumi regenerát visszanyert gumiként (RTR) definiálható.



4. ábra A gumi visszanyerésének/devulkanizációjának folyamata [12] (kiegészítve az egyes kötések felhasadásához szükséges energiával).

Az így kapott regenerátnak tartalmaznia kell elfogadható mennyiségű, nagy molekulatömegű aromás oldószerben, leggyakrabban toluolban oldható részt, amely meghatározó szerepet játszik a folytonos polimer mátrixszal kialakítható kölcsönhatás erősségében. A nagy molekulatömeggel rendelkező oldható rész biztosítja ugyanis az erős adhéziót a GTR és a polimer mátrix között. Minél nagyobb az oldható rész aránya és molekulatömege, annál jobb a feldolgozhatóság és kedvezőbbek a polimer/gumi végtermék mechanikai jellemzői. Ennek megvalósítása azonban meglehetősen nehéz a keresztkötések és a főlánc bizonytalanul irányítható felhasítása miatt. Jó minőségű regenerát kinyeréséhez elengedhetetlen némi gél frakció jelenléte is [12]. Az eredendően megolvaszthatatlan, oldhatatlan, háromdimenziós térhálós szerkezet gél-tartalma elvileg 100% és szol-tartalma nincs. A legtöbb gumi szol-tartalma alapvetően azonban nem 0%, amelyet a kis molekulatömegű adalékok és a feldolgozást segítő anyagok jelenléte okoz [45]. A gumi újrahasznosításának tehát az a célja, hogy a gumi feldolgozható legyen a térhálós szerkezet legalább részleges megbontásával. A részleges kötésfelhasadás eredményeképpen az anyag részlegesen oldhatóvá válik (szol-tartalom > 0%) és a térháló sűrűsége is kisebb lesz, mint kezdetben. Ideális esetben a devulkanizációs rendszer képes eltávolítani a keresztkötések mindhárom típusát (mono-, di- és polyszulfid) a gumi mátrixából. Rendkívül kritikus szempont a keresztkötések felhasításának mértéke, mivel a gumit nem lehet magas minőségű

termékek előállítása céljából újrafeldolgozni, amennyiben a keresztkötések kevesebb, mint 80%-át hasítják csak fel, azaz a polimer láncok nagy részét nem teszik flexibilissé. A vulkanizálás következtében kialakult térhálós szerkezet ugyanis akadályozza a gumi molekulaláncainak mozgását és korlátozza a kölcsönható erőket a gumi és a polimer mátrix között, amelyek a mechanikai tulajdonságok csökkenését okozzák [47].

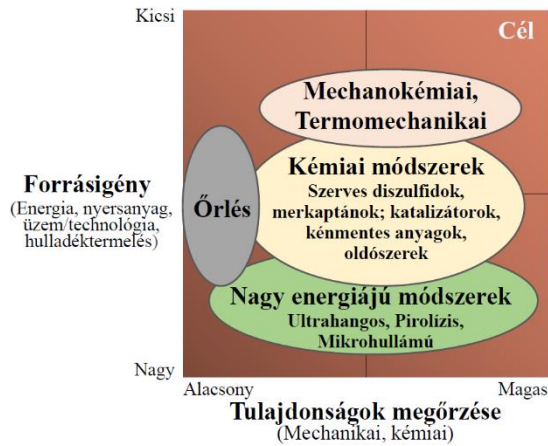
A gumik devulkanizációjára alkalmazott módszereket két fő csoportba szokás sorolni: fizikai és kémiai. A fizikai [1, 13, 14, 38, 48-55] és kémiai [1, 13, 56-64] módszereken belüli eljárásokat, valamint azok jellemzőit az 5. ábra foglalja össze.

A fizikai visszanyerés kategóriájába olyan módszerek tartoznak, amelyek a gumi háromdimenziós térhálóját megbontják különböző külső energiaforrások alkalmazásával. A hulladék abroncsból származó gumit kisebb molekulatömeggel rendelkező fragmentumokra bontják a térháló felszakításával, amely ezt követően keverhetővé válik a nyers gumival.



5. ábra Gumiabroncsok és gumik devulkanizációjának és visszanyerésének fizikai és kémiai módszerei. Saját készítésű ábra.

A gumik és gumiabroncsok devulkanizációs módszereit viszonyítja egymáshoz a 6. ábra az eljárások forrásigénye és terméktulajdonságok szerint. A módszereket energia-, nyersanyag-, technológia-, és vegyszerigényük, valamint az eljárásból származó hulladéktermelésük és károsanyag emisszió szempontjából hasonlították össze [65]. Emellett figyelembe vették, milyen mértékben képesek a kapott termékek megőrizni a kiindulási anyag mechanikai jellemzőit. Az általános értékelés szerint az eredeti tulajdonságok megőrzése mellett az ideális technológia forrásigénye is kicsi. A devulkanizált gumik fő előnyeként említhető,



**6. ábra A különböző gumi devulkanizációs eljárások összehasonlítása a forrásigény és a kapott termék tulajdonságai alapján [65].**

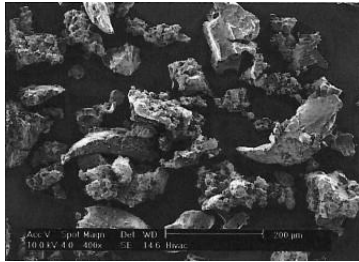
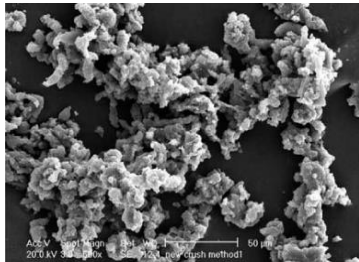
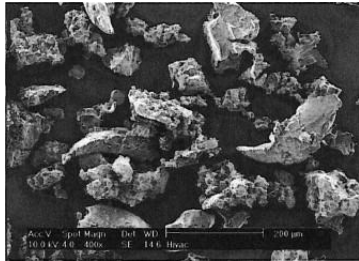
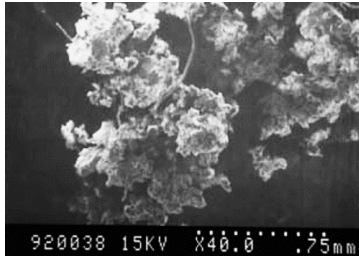
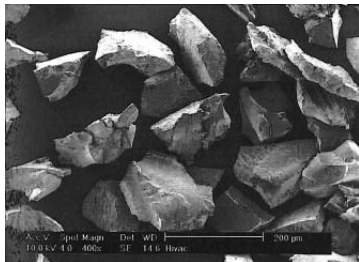
hogy olcsóbbak, mint az originális gumi. Így hozzájárulnak a költségek optimalizálásához is, feldolgozásuk során pedig tulajdonságaik sokkal kiegyenlítettebbek, kisebb duzzadásuk miatt. Használatuk megnövelheti a feldolgozás sebességét, és általánosságban zsugorodásuk is mérsékeltebb az originális alapanyagáénál. A visszanyert gumi kevésbé termoplasztikus a nyers gumihoz képest a benne található térhálós gél miatt, ezért a termék stabilitása minden irányban kedvezőbb, megtartja alakját forró levegő vagy gőz hatására is. A visszanyert gumit tartalmazó kompaundok „légtelenítő” jellegük miatt kevésbé levegősek, így a kalanderezés során visszaszorul a buborékképződés. Gyakorlati megfigyelések bizonyítják, hogy a visszanyert gumi bekeverése javítja a termék öregedési jellemzőit, és kevésbé válik hajlamossá a bomlásra [66]. Hátrányként említhető, hogy bekeverés után csökkenti a nyerskeverék szilárdságát, majd a végtermék húzószilárdságát is, következtetésképpen a visszanyert gumi csak kis mennyiségben keverhető a nyers termékhez. Napjainkban a gumiabroncsgyártó cégek emiatt drasztikusan lecsökkentették a kompaundáláshoz felhasznált visszanyert gumi mennyiségét, mivel a radiál abroncs nagy nyerskeverék szilárdságot igényel a feldolgozás során. Az egész gumiabroncsból származó különböző típusú devulkanizált gumik keverékét tartalmazó nyersanyag bekeverése azért sem ajánlott, mivel alapvetően a gumiabroncs különböző részeit (pl. védőbetét, futófelület, oldalfal, övbetét) különböző típusú gumik alkotják. Tehát a visszanyert gumik felhasználása nagyobb mennyiségben csak gyengébb műszaki paraméterekkel rendelkező termékek esetében ajánlott, mint pl. mezőgazdasági gumiburkolatok, locsolótömlők, szállítószalagok stb. A devulkanizációs módszerek elkerülhetetlenül csökkentik a végtermék mechanikai jellemzőit és jelentős költségtöbbletet okoznak az energiafogyasztásuk miatt, emellett nagyon anyag- és időigényesek is (vulkanizáló rendszer, kén, peroxidok, iniciátorok stb.). Rentábilis eljárások megvalósításához olyan kompaundok előállítására lenne szükség, amelyek a mechanikai jellemzők széles spektrumát fedik le, így különböző területeken való sikeres alkalmazhatóságot biztosítanak [67]. Jelenleg azonban a devulkanizáció költsége jelentős korlátja az eljárás fejlesztésének és az ipari méretekben történő alkalmazásnak. A hulladék és az originális gumi eladási ára közti árrés lényegesen kisebb, mint a devulkanizáció fajlagos költsége. Emellé társul, hogy a devulkanizált gumi tulajdonságai

azonban csak megközelíthetik az originális gumiét. Egy 2004-es becslés alapján [68] a devulkanizációs eljárás költségét 80-90%-kal kellene csökkenteni ahhoz, hogy a gumitermék gyártása nyereséges legyen. Az akkori költségelemzés eredményei alapján a kutatás-fejlesztésnek a devulkanizáció költségének csökkentésére vagy pedig kis költségvetésű eljárások kidolgozására kellett irányulnia, mert amennyiben nem csökkenthető jelentősen a költség, a devulkanizált gumi tulajdonságainak fejlesztése csak korlátozott előnyökkel jár. Ez a meglévő eljárások költségcsökkentésére és az újonnan fejlesztett technológiákra is vonatkozott. A devulkanizációs eljárások engedélyeztetési és környezetvédelmi költségei jelentős korlátot állítottak a megvalósítás elé, ami napjainkban is érvényes. A környezetvédelmi költségek viszont 10-30% többletköltséget jelentenek a devulkanizációs eljárásához képest. Általánosságban a kémiai devulkanizáció nagyobb költségekkel jár környezetvédelmi okokból, mint az ultrahangos vagy egyéb mechanikai devulkanizációs módszerek. Mivel az újrahasznosító technológiák sikere egyrészt a költségcsökkentésben, másrészt a szigorodó környezetvédelmi elvárások kielégítésében rejlik, ezért a jövőben várhatóan a fizikai devulkanizációs módszerek kerülnek előtérbe.

### **2.3.2. Gumi visszanyerése őrleményként**

A GTR minőségének fő értékelési szempontjai a szemcseméret, szemcseméret eloszlás, valamint a fajlagos felület. A hulladék gumiabroncsok méretcsökkentése általánosságban három lépcsőn keresztül valósul meg (9. -M Melléklet, [69]). Az elsődleges méretcsökkentés során az egész gumiabroncsot vágómalom, kalapácsos törő vagy rotoros tépőberendezés valamelyikével aprítják. Másodlagos méretcsökkentéskor a durva darálékból szemcsés anyagot nyernek hengeres törővel, granuláló berendezéssel, hútható golyósmalommal, extruderrel vagy sűrített levegő befúvatással működő sugármalommal. A mikron nagyságú szemcséket jellemzően száraz vagy nedves őrléssel nyerik környezeti hőmérsékleten, vagy kriogén őrléssel, míg nyíró-extrudáló porítással (Berstorff-eljárás) akár nanoméretű szemcsék is nyerhetők. A hulladék elasztomerek őrlésére alkalmazott legelterjedtebb eljárásokat mutatja be a 2. táblázat, a főbb jellemzők, előnyök és hátrányok bemutatásával. Az említett előnyökön kívül a vízsugaras vágás további említésre méltó rendkívül nagy előnye, hogy a víz, amely egyben vágóeszköz és hűtőközeg is, az őrlés során keletkező hő nagy részét elvezeti, így a gumimátrix megóvható a termikus károsodástól. A vízsugaras vágás esetében az acélhuzalok eltávolítása klasszikus értelemben véve kimarad a folyamatból, mert keménységükből adódóan nem vághatóak, tehát automatikusan szétválnak a gumitól [70].

**2. táblázat Hulladék elasztomerek őrlésének legelterjedtebb módszerei.**

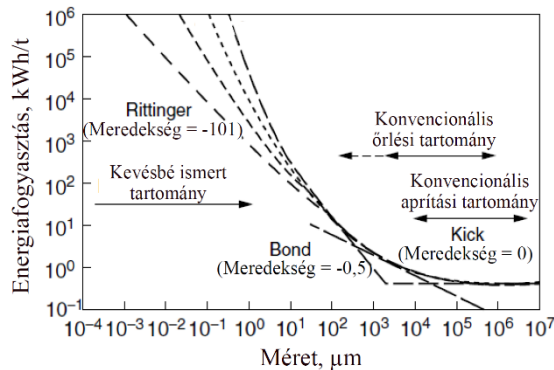
Eljárás	Főbb jellemzők	Előny/hátrány	Jellemző szemcsefelület (SEM)
<b>Őrlés környezeti hőmérsékleten</b> (érdes felületű, szabálytalan, ~0,3-1,5 mm-es szemcsék [12, 66, 71])	<ul style="list-style-type: none"> <li>Többszöri aprítást követő őrlés, hengerelés, vágás, granuláló, őrlő henger</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>A szemcsék nagy felület és térfogat aránya</li> <li>A hőmérséklet 130°C fölé is emelkedhet</li> <li>Oxidáció a szemcse felületén</li> <li>A gyulladás megelőzése érdekében hűtés szükséges</li> </ul>	 <p>[72]</p>
<b>Nedves őrlés környezeti hőmérsékleten</b> (érdes felületű, szabálytalan ~30-80 µm-es szemcsék [12, 66, 73])	<ul style="list-style-type: none"> <li>A gumiőrlemény szuszpenziójának aprítása malomkő segítségével</li> <li>A szemcsék és a köszörűkő vizes hűtése</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>A szemcsék kisebb mértékű degradációja</li> <li>Nagy felület és térfogat</li> <li>Egy szárító és aprító lépést igényel az őrlés előtt</li> </ul>	 <p>[74]</p>
<b>Vízugaras őrlés</b> (érdes felületű, szabálytalan ~100-800 µm-es szemcsék [12, 66, 70])	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nagyméretű gumibroncsok (tehergépkocsi és traktor) esetén alkalmazzák</li> <li>A gumivágáshoz nagyobb, mint 2000 bar nyomású, nagy sebességű vízugarat használnak</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Környezetkímélő, alacsony zajterhelés, szennyezőanyag mentes technológia</li> <li>Nagy nyomást és képzett munkaerőt igényel</li> </ul>	 <p>[72]</p>
<b>Nyíró-extrudáló porítás (Berstorff eljárás)</b> (érdes felületű, szabálytalan ~40-60 µm-es szemcsék [12, 66, 71])	<ul style="list-style-type: none"> <li>Az őrlő hengert a kifejezetten erre tervezett ikercsigás extruderrel alkalmazzák egy soron</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kis szemcseméret, nagy fajlagos felület és kis nedvességtartalom</li> <li>Az irodalom alapján nincs feltárt hátrány, de a berendezés komplexitása, specifikussága is hátrányos lehet</li> </ul>	 <p>[75]</p>
<b>Kriogén őrlés</b> (hegyes, éles felületű lemezek/sima felületű ~75-300 µm-es szemcsék [12, 66])	<ul style="list-style-type: none"> <li>A folyékony nitrogénben hűtött gumit lapátos malomban aprítják tovább</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>A szemcsék tisztábbak, felületük nem oxidálódik</li> <li>A folyékony nitrogén magas költsége</li> <li>A szemcsék nagy nedvességtartalma</li> </ul>	 <p>[72]</p>

**2.3.2.1. Gumiabroncs őrlés energiaszükséglete**

A gumiabroncs aprításának és őrlésének energiai igénye nagy, az energiaszükséglet egyenesen arányos az újonnan létrehozott fajlagos felülettel. Az őrlés során párhuzamosan



játszódnak le a következő folyamatok: (i) kisebb részecskék keletkezése (ii) a részecskék aggregációja. Az őrlés során olyan műveleti paraméterek kiválasztása a cél, hogy adott aprítási fok eléréséhez konstans legyen az energiaszükséglet [66]. A 7. ábra általános képet ad a méretcsökkentéséhez szükséges energia mértékéről, amely megadja, hogy a méretcsökkentés mértéke egyenesen arányos a tömegegységnyi szemcsére kifejtett energiával [11]. Elméleti tanulmányok elenyésző számban állnak csak rendelkezésre a hulladék abroncs őrléséhez szükséges energiaszükséglettel kapcsolatban. Mivel a teljes



7. ábra A gumiabroncs méretcsökkentésének jellemző energiaigénye az elérni kívánt szemcseméret függvényében [11, 76].

energiaszükségletet jelentősen meghatározza az aprítás és őrlés során alkalmazott nyomás és a felszabaduló hő, az abroncs feldolgozása során ennek kedvező vagy kedvezőtlen hatása is lehet az energiaszükségletre. A termikus hatásra bekövetkező repedés és törés (méretcsökkenés) nem tartozik az alaposan tanulmányozott területek közé, viszont az ismeretes, hogy az elasztikus és

nagy rugalmassággal rendelkező anyagoknál nagymértékben befolyásolja az energiaszükségletet. A hőfejlődés kiemelt hatással lehet a kihozatalra. A túlzott mértékű hőfejlődés depolimerizációhoz vezet, amelynek velejárója a gázképződés, esetenként tűz is kialakulhat. Hengerszékes aprítás vagy extrúziós összezúzás során az abroncs viszkoelasztikus jellege jelentősen csökken, számottevő kopás következik be, mivel az anyag hő formájában nyeli el az energiát. A szemcsék megpörköldhetnek, mechanikai sérülés is bekövetkezhethet az anyagban, illetve lángra is kaphat. Vegyszerek, pl. felületaktív anyagok bevezetése vizes permet formájában elősegíthetik a szemcsék méretcsökkenését, működésük hasonló, mint a fémmegmunkálásnál alkalmazott vágóvízhez kevert adalékoké.

### 2.3.2.2. Gumiabroncs őrlés költsége

Mivel az aprítási fok növelésével az őrlés energiaszükséglete nő, az adott szemcseméret tartományú őrlmények árába ez beépül. A 10. -M Melléklet [68, 77] és a 11. -M Melléklet [78] szemléltetik a különböző szemcseméretű vagy szemcseméret tartományba eső gumiőrlemények és az SBR árának változását az évek során. Megállapítható, hogy korábban az árakat kevésbé az adott mérethez tartozó funkcionalitás alapján, inkább méretarányosan határozták meg. Napjainkban az árszabás jobban igazodik a teljesítményhez, tekintve, hogy az 500  $\mu\text{m}$  feletti szemcseméret vízválasztó a mechanikai tulajdonságokra nézve az

őrlemény polimerbe való keverésekor. Az elasztomer őrlemények ára csökkent az évek során, ezt a technológiai fejlesztések és új piaci versenytársak megjelenése okozhatta.

#### **2.4. Gumi újrahasznosítás polimerekbe keveréssel**

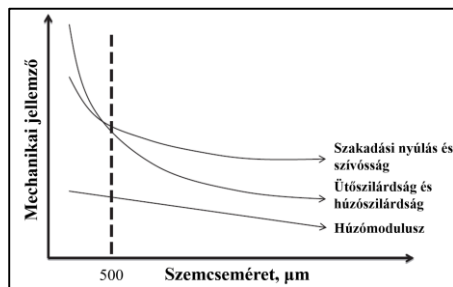
A termoplasztikus elasztomerek (TPE) és termoplasztikus vulkanizátumok (TPV) kivételével minden gumi termék teljes egészében térhálós szerkezetű. Ennek eredményeképpen a gumitermék nem oldható oldószerekben, nem vihető ömledék állapotba magas hőmérsékleten, tehát nem újrafeldolgozható alakos termék előállításához. A hulladék számos problémát okoz, ezen belül is a vulkanizált gumi hulladékok újrahasznosítása is nehézségbe ütközik. A hulladék abroncsok újrahasznosításának egyik kedvező módja alapvetően a devulkanizáció lenne, majd azt követően az újrafelhasználás a gumiiiparban. A devulkanizációs módszerek ugyan kidolgozottak mondhatók, beleértve a kémiai, termikus, termomechanikai és ultrahangos megoldásokat is, viszont költségesek és az így nyert gumialapanyag nem alkalmazható ipari méretekben, különösen az olyan kimagasló műszaki szakértelmet igénylő termékekben, mint a gumiabroncsok. Mivel a világon az előállított gumik teljes mennyiségének 70%-át abroncs előállítására használják fel, ezért nagyon korlátozott lehetőségek állnak rendelkezésre a gumi nem-abroncs célú újrahasznosítására. Számos erőfeszítés történt a hulladék gumi és originális gumi elegyítésével történő újrahasznosítás céljából, nagyon kevés sikerrel [11]. Egy másik lehetőség a hulladék gumiőrlemény keverése olyan anyaggal, amely hő és nyomás hatására képes megfolyni, azaz alakos, hasznos terméké formázható reális költségek mellett. Ez akkor valósítható meg, amennyiben néhány száz mikronos hulladék őrleményt kevernek műanyagokkal a megfelelő adalék hozzáadása mellett. A hulladék gumiőrlemény hőre lágyuló és keményedő polimerekkel való keverése egy ideje már az érdeklődés tárgyát képezi [54, 79-85].

A vulkanizált gumiőrlemény műanyagokkal való keverése gazdaságos lehetőség a gumi újrahasznosítása céljából, amelyhez a siker kulcsa a költségcsökkentés. Ez csak olyan folytonos és nagy termelékenységű előállítási technológiák alkalmazásával valósítható meg, mint az extrúzió és fröccsöntés hőre lágyuló műanyagok esetén, valamint reaktív fröccsöntés és pultrúzió hőre keményedőknél. Mivel a devulkanizáció többletenergiát és feldolgozást igényel, ezért a GTR költsége lényegesen kisebb, mint a devulkanizált gumié.

A GTR műszaki műanyagokba (pl. poliamid, poliészter, polikarbonát, sztirol-akrilnitril kopolimer, polifenilén-oxid ötvözetek) való keverése nagymértékben javítja pl. az ütőszilárdságot, továbbá olcsó termoplasztikus vulkanizátumok állíthatók elő a GTR PE, PP és PVC tömegműanyagokba keverésével.

### 2.4.1. A szemcseméret és szemcseméret eloszlás hatása

A hulladék elasztomer őrleményt tartalmazó blendék mechanikai jellemzőit nagymértékben meghatározza a diszpergált fázis szemcsemérete. A nagyobb méretű szemcsék nagyobb eséllyel okoznak töréssel végződő repedést a mintában, míg a kisebb szemcsék esetében inkább mikrorepedések keletkeznek egy kritikus szemcseátmérő alatt. Az 500  $\mu\text{m}$ -es szemcseátmérő kritikus szemcseátmérőnek tekinthető, ugyanis ez az a maximális méret, amely az optimális tulajdonságok eléréséhez szükséges (8. ábra) a termoplasztikus blendben [12, 86]. Mivel a kisebb szemcseméret nagyobb érintkezési felületet biztosít a komponensek



8. ábra GTR szemcseméretének hatása termoplasztikus blendék mechanikai jellemzőire [12].

között, a nyúlási jellemzők általában javulnak [12, 88-90]. A szemcseméret befolyásoló szerepe azonban 50% töltőanyag tartalom felett jelentéktelenné válik, mert a mátrix és a töltőanyag közötti gyenge határfelületi kölcsönhatás lesz a domináns [12, 87, 88]. Mujal-Rosas és mtsai [91] a GTR-t a következő három szemcseméret tartományba frakcionálták: <200  $\mu\text{m}$ , 200-500  $\mu\text{m}$  és >500  $\mu\text{m}$ , majd azokat HDPE mátrixba építették be. Kis (5-10%) GTR koncentráció és kis (<200  $\mu\text{m}$  és 200-500  $\mu\text{m}$ ) szemcseméret alkalmazásakor kisebb mértékű javulás volt tapasztalható a húzószilárdságban (4-8%), azonban 10% GTR koncentráció felett szignifikáns volt a csökkenés a tiszta HDPE mátrix szilárdságához képest. 20% GTR koncentráció esetében például 25%-kal, illetve 35%-kal csökkent a húzószilárdság a 200  $\mu\text{m}$  alatti, valamint 200-500  $\mu\text{m}$  közötti szemcseméret tartomány bekeverésekor. A húzószilárdság értékek stabilizálódtak 40% GTR koncentráció felett, de közel negyedére csökkentek a tiszta HDPE szilárdságához képest. 500  $\mu\text{m}$  feletti szemcsék esetében már 5% GTR-tartalomnál is 25%-os csökkenés volt tapasztalható a húzószilárdságban. A szakadási nyúlást a szemcseméret nem befolyásolta, a különböző szemcseméret tartomány értékei között csak kismértékű eltérés volt tapasztalható. A kis szakadási nyúlás értéket elsősorban a komponensek közötti gyenge határfelületi adhézió, másrészt pedig a gumi deformációs képességének csökkenése okozta, amely csökkentette a nyújthatóságot, így a szívósságot is.

Colom és mtsai [92] három mérettartományra (<200  $\mu\text{m}$ , 200-500  $\mu\text{m}$  és >500  $\mu\text{m}$ ) frakcionált gumiőrleményt savak 50 v/v%-os vizes oldatával való előkezelése után ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  vagy ezek 1:1 arányú elegye) vizsgálták. Az őrleményeket w-HDPE mátrixhoz keverték 5, 10, 20 és 40% koncentrációban. Megállapították, hogy a 200  $\mu\text{m}$  alatti és a 200-500  $\mu\text{m}$  közötti szemcseméret tartományok bekeverésével még kiegyensúlyozott



eredmények érhetőek el, míg az 500  $\mu\text{m}$  feletti mérettartomány erőteljes csökkenést okozott a mechanikai jellemzőkben. A savval maratott gumifelület sem volt eléggé hatékony ahhoz, hogy a nagyobb méretű szemcséket megfelelően tudja a mátrixba ágyazni.

Sonnier és mtsai [89] LDPE/GTR 50/50 tömegarányú blendekben vizsgálták a szemcseméret mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását. Jelentős eltérést nem figyeltek meg a mechanikai jellemzőkben annak ellenére, hogy hét átlagos különböző szemcsemérettel rendelkező GTR-t vizsgáltak 380  $\mu\text{m}$  és 1200  $\mu\text{m}$  között. A szakadási nyúlás viszont 55%-ról (legkisebb szemcseméret) 32%-ra csökkent (legnagyobb szemcseméret), azaz a szemcseméret nagysága egyedül a szakadási nyúlást befolyásolja. Számos szakirodalmi közlemény adatai [12, 87-90] támasztották azt alá, hogy a szemcseméret befolyása 50% GTR koncentráció felett megszűnik.

Hrdlicka és mtsai [93] LDPE mátrixba különböző szemcseméret tartományú GTR frakciókat keverték 50%-ban, amelyeket XS-XXL méretkategóriába soroltak be az adott frakciót alkotó sokaság medián ekvivalens átmérője alapján (XXL-650  $\mu\text{m}$ , XL-550  $\mu\text{m}$ , L-492  $\mu\text{m}$ , M-426  $\mu\text{m}$ , S-381  $\mu\text{m}$ , XS-120  $\mu\text{m}$ ). A húzószilárdság értékek között nem tapasztaltak jelentős különbséget. A legkisebb (XS) szemcseméret bekeverésével érték el a legnagyobb húzószilárdságot, a legkisebb szórást az XXL frakció mutatta. Az XS-es tartomány szakadási nyúlása azonban már 36%-kal nagyobb volt az S-es tartományénál, amelynek szórása is jelentős volt (10%). A tartományok méretkategóriába sorolása azonban nem volt összhangban a szabványos fracionáló szitasor mérettartományaival (ASTM D5644-18, ISO 3310-1:2016), és egyéb objektív besoroláshoz sem volt köthető.

Soriano-Coral és mtsai [94] 5, 10, és 20 phr-ben adtak GTR-t különböző, vélhetőleg átlagos szemcseméretben (149  $\mu\text{m}$ , 74  $\mu\text{m}$  és 44  $\mu\text{m}$ ) térhálósított és habosított LDPE/EVA blendhez. A szerzők a szemcseméret tartományt és annak eloszlását sem adták meg. A gumiörleményt gócképző ágensként adták a rendszerhez, és annak a cella méretre és cella sűrűsége kifejtett hatását tanulmányozták. A habosított blendekben bimodális szerkezet és nagy cellaátmérő alakult ki a legkisebb GTR koncentráció (5 phr) és a legnagyobb szemcseméret (149  $\mu\text{m}$ ) hatására, míg nagy örlemény koncentráció és a legkisebb szemcseméret esetében, a cellaátmérő kisebb és eloszlása homogénebb lett. A GTR hozzáadásával a gócképző hatás eredményeképpen csökkent a határfelületi feszültség a habosított blendekben a polimer és gáz fázis között, a gócképződés sebessége nőtt. Különösen abban az esetben volt ez jellemző, ha a GTR érintkezési felülete nagyobb volt (44  $\mu\text{m}$ -es szemcsék), amely a heterogén gócképződésnek köszönhető. Alapvetően a hőmérséklet, gáznyomás és/vagy gáztartalom egyenetlen eloszlása okozhatta a cellaátmérő széles eloszlását, mivel a cellák keletkezése

nem egyidejűleg valósult meg. A göcképződés időintervallumának csökkentésében, egyúttal sebességének növelésében rejlik a szűk cellaátmérő eloszlás elérhetősége. A mikrocellás szerkezet kialakítása hozzájárul a polimer nagy ütésállóságához, szívósságához, öregedésállóságához és termikus stabilitásához.

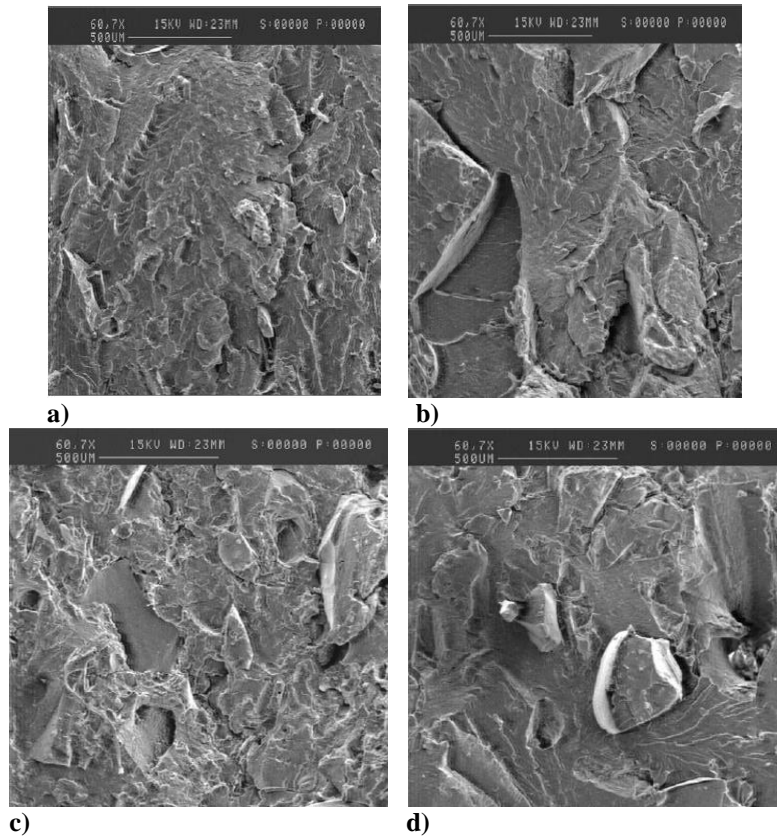
Oliphant és mtsai [26] a GTR szemcseméretét 300  $\mu\text{m}$ -ról 100  $\mu\text{m}$ -re csökkentették LLDPE mátrixban, a GTR koncentrációt 20, 40 és 60%-ra állították be. Az ejtődárdás ütőszilárdság átlagosan 20%-kal növekedett, a húzószilárdság változatlan maradt, míg a szakadási nyúlásban 60-120%-os javulást tapasztaltak a szemcseméret csökkentésének hatására a GTR koncentráció 40%-ról 60%-ra növelésekor. Megállapították, hogy a szemcseméret nem befolyásolta a folyáshatárt, azonban a szemcseméret eloszlás hatását figyelmen kívül hagyták. A mechanikai tulajdonságok javulásával azonban csökkent az MFR [83]. Közismert, hogy amennyiben szilárd szemcséket adnak a polimerhez, a viszkozitás növekszik, és ez a hatás erőteljesebben nyilvánul meg kisebb szemcseméret esetében [26]. A préseléshez képest nagyobb nyírósebesség esetében (pl. extrúziós feldolgozás) a szemcseméret hatása elhanyagolható. A részecskeméret ilyen mértékű csökkentése kevés előnnyel jár a mechanikai tulajdonságokra nézve, a költségvonzata viszont jelentős. A vizsgált szemcseméret tartomány 600  $\mu\text{m}$ -74  $\mu\text{m}$  közé esett, amelyet egy eredetileg átlagosan 300  $\mu\text{m}$ -es szemcsékből álló őrlemény frakcionálásával nyertek. A 60/40 GTR/LLDPE blendékhez 4% reaktív kapcsoló ágenst keverték. Az ütőszilárdságban csak mérsékelt javulás (15%) volt tapasztalható a szemcseméret csökkentés hatására (600  $\mu\text{m}$ -ről 74  $\mu\text{m}$ -re), míg a minta MFR-je 2,5 g/10 perc értékről 0,75 g/10 percre csökkent. A szerzők kiemelték, hogy ezek az ütőszilárdság értékek kisebbek, mint a hasonló töltőanyag tartalmú blendék szakirodalmi értékei.

A PP az I. típusú polimerekhez (törékenyek, fő törési mechanizmusuk a repedés általi törés) sorolható, azaz kis ütési energia hatására is megreped és a repedés könnyen tovább is terjed. Emiatt ütőszilárdsága bemetszett és bemetszés nélküli minták esetében is kicsi. Gumik bekeverésével teszik szívósabbá, amelynek mértékét két fő tényező határozza meg; egyrészt a gumi szemcsemérete, másrészt a gumi-mátrix adhézió, amelyek kölcsönösen hatnak egymásra [95].

Tantayanon és Juikham [86] kéntartalmú vulkanizáló rendszerrel térhálósított és vulkanizálatlan 70/30 PP/GTR blendéket tanulmányoztak, amelyekbe 2,38 mm; 1,19 mm és 0,42 mm szemcseátmérővel rendelkező gumiőrleményeket keverték a szívósság növelése céljából. A szemcseméretetek feltehetőleg átlag értékek, a szemcseméret tartományt, illetve annak eloszlását nem tüntették fel, amely azonban nem hagyható figyelmen kívül a

mechanikai jellemzők változásának értékelésekor és helyes következtetések levonásakor. A GTR energiaelnyelő tulajdonságának köszönhetően a gumiőrlemény-tartalmú vulkanizált és vulkanizálatlan blendék Izod-féle ütőszilárdsága mérsékelten nagyobb, mint a tiszta PP mátrixé. A vulkanizált blendék ütőszilárdsága alig volt nagyobb, mint a vulkanizálatlané, mivel a GTR az SBR, NR és BR keverékből állt, amelyeket már térhálósítottak az abroncsgyártás során, emiatt csak elhanyagolható mértékű ismételt térhálósodás játszódott le. A GTR szemcsemérete nem befolyásolta a szobahőmérsékleten mért ütőszilárdságot. A vulkanizált PP/GTR (szemcseátmérő: 0,42 mm) 70/30 blend ütőszilárdsága 20%-kal nagyobb volt, mint a tiszta PP mátrixé, ami a kisebb szemcsék könnyebb vulkanizálhatóságával magyarázható. A húzómechanikai vizsgálatok során a minták azonnal eltörték, erre hivatkozva a szerzők nem tüntették fel ezeket az eredményeket. Megállapították, hogy habár a minták szilárdsággal rendelkeztek, nem volt értékelhető szívósságuk. Ez utóbbi következtetést csupán a minták húzómechanikai vizsgálatokor tapasztalt pillanatszerű töréséből vonták le. A szerzők olyan szemcseátmérőjű őrleményeket alkalmaztak, amelyek a szakirodalom alapján túl nagyméretűnek számítanak abban az esetben, ha a szívósság növelése a cél. A rideg polimerek szívósságának növelésére ugyanis más szerzők [96-98] 0,1 µm-5 µm, míg részlegesen képlékeny polimerek esetében 1 µm alatti szemcseméretet javasoltak.

Ismail és mtsai [99] hulladék gumiőrlemények három frakciótartományát (250-500 µm, 500-710 µm és 710 µm-1 mm) öt különböző összetételben (80/20, 70/30, 60/40, 50/50 és 40/60 PP/GTR) PP mátrixban vizsgálták. Eredményeik alapján a húzószilárdság és a húzómodulusz csökkent a növekvő gumiőrlemény tartalommal, míg a szakadási nyúlás nőtt. Drasztikus változás az említett mechanikai jellemzőkben 60/40 PP/GTR összetételtől következett be, amikor a gumi koncentráció további növelésének hatását vizsgálták. A húzószilárdságban és a húzómoduluszban az eltérő szemcseméret tartományok alkalmazása elhanyagolható különbségeket okozott az összes vizsgált összetétel esetén. A szakadási nyúlásban azonban pl. 70/30 PP/GTR összetételnél a legkisebb szemcseméret tartomány (250-500 µm) bekeverésével elért érték közel 2,5-szerese volt a legnagyobbhoz (710 µm-1 mm) képest, de az még így sem érte el a 13%-ot. A szerzők szerint a kis szakadási nyúlás a gumi térhálós jellegének és egyéb szennyező tartalmának volt köszönhető, amely gátolta a PP/GTR blend polimer láncainak mobilitását. A morfológiai vizsgálat alátámasztotta (9. ábra), hogy a nagyobb szemcsék könnyebben kiszakadnak a mátrixból.



**9. ábra PP/GTR blendék SEM felvételei 60x-os nagyításban, különböző összetételek és szemcseméret esetén: 80/20 PP/GTR a) 250-500  $\mu\text{m}$  és b) 710  $\mu\text{m}$ -1 mm-es szemcsemérettel és 60/40 PP/GTR c) 250-500  $\mu\text{m}$  és b) 710  $\mu\text{m}$ -1 mm-es szemcsemérettel [99].**

Da Costa és mtsai [100] PP/GTR, PP/EPDM és PP/GTR/EPDM extrudált blendéket tanulmányoztak, ahol az elasztomerek koncentrációja a PP-ben kissé szokatlanul 10, 25, 35 és 45% volt, a GTR vélhetően átlagos szemcsemérete pedig 300  $\mu\text{m}$ . A szerzők itt sem tüntették fel a szemcseméret tartományt, illetve annak eloszlását. Jelentős javulást tapasztaltak az EPDM koncentráció növelésének hatására az Izod-féle ütőszilárdságban, ami több mint 500%-kal növekedett a PP/EPDM 55/45 blendben a tiszta PP-hez képest. A növekvő GTR-tartalom azonban csak csekély befolyást gyakorolt az említett jellemzőre. A PP/GTR/EPDM 50/30/20 blend ütőszilárdsága hasonló volt a PP/EPDM 55/45 összetételű blendéhez. Erre az lehet a magyarázat, hogy az EPDM kis koncentrációban kompatibilizátor szerepét tölti be, amelyet pl. Choduhary és mtsai [101] is megfigyeltek PP/HDPE/EPDM blendék vizsgálatakor. Kis mennyiségű EPDM-et és HDPE-t adtak a PP-hez, ekkor az EPDM emulgeátorként működött a HDPE szemcsék felületén EPDM-HDPE szemcséket kialakítva a PP-ben [102]. A HDPE önmagában nem hatékony a PP szívósságának növelésében, vélhetően a diszpergált HDPE szemcsék nem indukálnak repedést, de nem is akadályozzák azt. Kis mennyiségű EP gumi a HDPE-t körbevéve mag/köpeny kompozitot eredményez a PP mátrixban, így növelve az ütőszilárdságot [102].

Elenien és mtsai [103] GTR tartalmú PP blendeket vizsgáltak, a mechanikai jellemzők közül viszont csak a Shore D keménységet és nyomószilárdságot tanulmányozták, az alkalmazott szemcseméret 4 mm és 0,4 mm volt, az őrleményeket 10, 20, 30, 40 és 50%-ban keverték a mátrixhoz. A blendek keményebbnek bizonyultak 4 mm-es, mint 0,4 mm-es szemcsék beépítésének hatására, a nyomószilárdság azonban független volt a szemcsemérettől. A szerzők a tények megállapításán túl, okokat feltáró következtetéseket nem vontak le.

Montagna és mtsai [104] hulladék polipropilénhez (w-PP, melyben extra szennyező komponens nem volt ismert) keverték hozzá GTR-t 10% és 30% koncentrációban, és két szemcseméret tartományt, 500  $\mu\text{m}$  alattit, valamint 500-1000  $\mu\text{m}$  közöttit. A 10%-ról 30%-ra növekvő gumiőrlemény koncentráció 500  $\mu\text{m}$ -es szemcsék esetében 20 és 27%-os csökkenést okozott a húzószilárdságban és a húzómodulusban, és 28%-os növekedést a szakadási nyúlásban. A nagyobb szemcseméret (500-1000  $\mu\text{m}$ ) bekeverése 8%-kal növelte a húzószilárdságot, 20%-kal a szakadási nyúlást, a húzómodulus pedig 21%-kal csökkent a GTR koncentrációjának növelésével (10%-ról 30%-ra). A húzómechanikai eredményeket tekintve elmondható, hogy 10% GTR koncentráció esetében a húzószilárdság, húzómodulus és szakadási nyúlás értékeiben 22, 7 és 44%-os csökkenés volt tapasztalható a nagyobb szemcseméret tartomány bekeverésekor. 30% GTR adagolás esetében a húzószilárdság és húzómodulus értékek gyakorlatilag változatlanok maradtak, míg a szakadási nyúlás feleződött az eltérő szemcseméret miatt. Azaz nagyobb töltőanyag koncentráció esetében a szemcseméret mechanikai jellemzőkre gyakorolt szerepe mérséklődik. A húzószilárdság és a húzómodulus a GTR PP-ben való diszpergáltságától függetlenek, ellentétben a más típusú anyagokkal szívosított polimerek esetében, ugyanis a GTR csökkenti az elasztikus tartomány deformációs képességét. Jelen esetben a PP mátrix biztosítja a blend elasztikusságát, azonban a GTR szemcséket merevség jellemzi, amely fokozza a minta törékenységét, emiatt a blend elveszíti a szívósságát. A szakadási nyúlást tehát nagymértékben meghatározza a mátrixban lévő töltőanyag koncentrációja.

Ciro és mtsai [105] egy általuk speciálisnak definiált szemcsemérettel rendelkező GTR hatását vizsgálták 10, 25, 40 és 55% koncentrációkban w-PP mátrixban, amely kis mennyiségben hulladék LDPE-t is tartalmazott. Az átlagosan 850  $\mu\text{m}$ -es szemcséket olyan bimodális szemcseméret eloszlással rendelkező alapanyagból frakcionálták, amelynek a szemcsemérete 2360  $\mu\text{m}$  és 580  $\mu\text{m}$  közé esett. Ahogyan az várható is volt, a húzómodulus és húzószilárdság értékek is csökkentek a növekvő őrlemény koncentráció hatására, mivel a gumi csökkentette a blend deformációval szembeni ellenállóképességét a tiszta polimerhez képest. A gumitartalmú blendek szakadási nyúlása nagyobb volt a tiszta w-PP szakadási

nyúlásánál, ami ellentmondásba ütközik a Montagna és mtsai [104] által megfigyeltekkel, ahol a szakadási nyúlás harmincadára csökkent 30% 500 µm-es gumiőrlemény w-PP-be keverésekor a tiszta w-PP-hez képest. Az eltérést az őrlemény töltőanyag-tartalmával, az eltérő szemcsemérettel és blend összetétellel magyarázták, amely azonban ekkora eltérést feltételezhetően nem okozott. A szerzők a tiszta w-PP húzószilárdságát 350 MPa körüli értéknek adták meg, amely a legnagyobb őrlemény koncentráció (65%) esetében is csak megközelítőleg 125 MPa értékre csökkent. Ezek az értékek eddigi szakirodalmi ismereteim alapján irreálisak, és egy nagyságrenddel nagyobbak a reálisan elvárható értékeknél.

## 2.4.2. Az összeférhetőség jelentősége

### 2.4.2.1. Polimerek összeférhetősége

Termodinamikailag az a polimer keverék tekinthető összeférhetőnek, melynek komponensei molekuláris szinten keverednek (*1. egyenlet*), vagyis

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad 1. \text{ egyenlet}$$

ahol  $\Delta G_M$  az elegyítési szabadentalpia,  $\Delta H_M$  az elegyítési entalpia,  $\Delta S_M$  az elegyítési entrópia, T pedig a hőmérséklet.

Az összeférhetőség megállapítására elterjedten alkalmazzák az elegyítési entalpiát és entrópiát magában foglaló Flory-Huggins rácselméletet, melynek alapja, hogy a makromolekulák a rácspontokban helyezkednek el több rácselemet is elfoglalva, így korlátozva a lehetséges elrendezések számát. Az entrópiát az elhelyezkedés módja, az entalpiát a rácselemek közötti kölcsönhatás határozza meg. A rácspontok eltávolításával (pl. kismolekulájú oldószerrel) meghatározható a makromolekulák közötti kölcsönhatás. A folyadékokra érvényes oldhatósági paraméter meghatározásakor térfogategységnyi anyag (V) elpárologtatásához szükséges energia ( $\Delta E_p$ ) négyzetgyökét vesszük (*2. egyenlet*).

$$\delta = \frac{\Delta E_p}{V}^{1/2} \quad 2. \text{ egyenlet}$$

Polimerek esetében azonban a monomer egységekhez összegzett csoportjárulékot kell hozzárendelni az oldhatósági paraméter meghatározásához (*3. egyenlet*).

$$\delta = \frac{\rho \sum F_i}{M} \quad 3. \text{ egyenlet}$$

ahol  $\rho$  a polimer sűrűsége,  $F_i$  a csoportjárulék és  $M$  a monomer molekulatömege.

A komponensek oldhatósági paramétereinek alapján a Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter az alábbi összefüggésből (*4. egyenlet*) adódik.

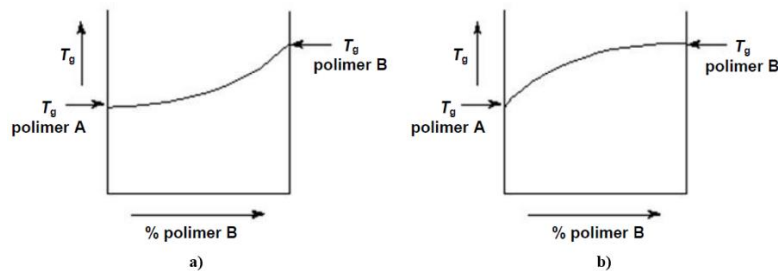
$$\chi = [V_r(\delta_1 - \delta_2)^2]/RT \quad 4. \text{ egyenlet}$$

ahol  $V_r$  a referencia térfogat,  $\delta_1$  és  $\delta_2$  a komponensek oldhatósági paramétere,  $R$  pedig az egyetemes gázállandó. Amennyiben a  $\chi$  kis pozitív szám vagy nulla, az elegyíthetőség jó. A gyakorlat szerint azonban a termodinamikai számítások nem írják le pontosan a heterogén polimer rendszereket, ahhoz termoanalitikai vizsgálatok szükségesek [106-108].

#### 2.4.2.2. *Elegyedés és szételegyedés*

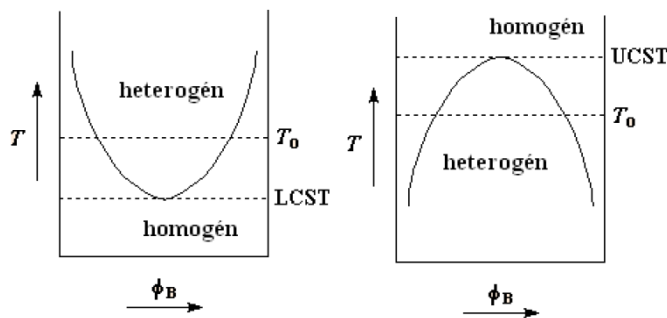
A polimerek összeférhetőségének számszerűsítésre az egyik leginkább elterjedt módszer az üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ) meghatározása termoanalitikai mérésekkel (kalorimetria, mechanikai spektroszkópia és dielektromos depolarizációs spektroszkópia). A korlátlanul elegyedő polimerek egyfázisú rendszert képeznek, ebből adódóan a  $T_g$ -jük közös és az összetétel függvényében a két polimer  $T_g$ -je közé esik. A heterogén polimer keverékek esetén a mérések során két  $T_g$  érték jelenik meg, melyek a tiszta polimerek  $T_g$  értékeivel azonosak, esetenként minimális összetételfüggést mutatnak. A  $T_g$  meghatározhatóságának feltétele azonban, hogy a komponensek  $T_g$ -je legalább  $20^\circ\text{C}$ -kal különbözzön [108].

Korlátlanul elegyedő A és B polimerek esetében B polimer hozzáadásával az A+B keverék  $T_g$ -je nem lineárisan nő. A keveréket alkotó polimerek jobban kötődhetnek egymáshoz, mint saját magukhoz, ekkor a molekulalánc és a  $T_g$  növekedése tapasztalható, csökkent mozgékonyság mellett (10. ábra/a). Amennyiben A és B polimerek saját magukhoz kötődnek jobban (10. ábra/b), akkor a molekulalánc hosszúsága és a mozgékonyság változatlan marad [106, 107].

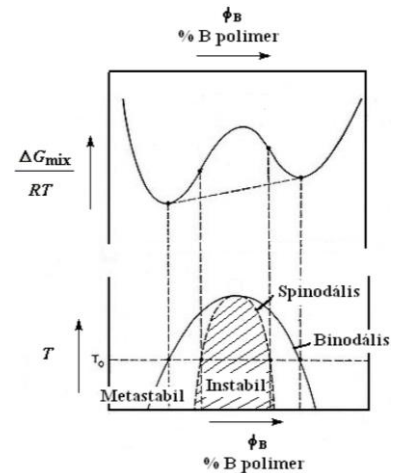


10. ábra A  $T_g$  változása A és B polimerek között fellépő kölcsönhatások függvényében a) erős b) gyenge kölcsönhatás [106, 107].

A polimerek elegyíthetőségét a keverék összetétele, a hőmérséklet, valamint a komponensek közötti kölcsönhatások határozzák meg, melyek összessége fázisdiagramban ábrázolható. A fázisdiagramról leolvasható, hogy adott összetétel és hőmérséklet mellett egy- vagy kétfázisú rendszerrel van-e dolgunk, illetve utóbbi összetételének változása. A szételegyedési hőmérséklet-összetétel görbék szélsőérték pontjához tartozó hőmérsékletet nevezük kritikus szételegyedési hőmérsékletnek. Amennyiben ez minimumhely, akkor alsó (LCST), ha viszont maximum, akkor felső kritikus (USCT) szételegyedési hőmérsékletről (11. ábra) beszélhetünk [108].



11. ábra Szételegyedési görbék alsó és felső szételegyedési hőmérséklete [108].



12. ábra A és B polimerek szételegyedési görbéje [106, 108].

A 12. ábra A és B polimerek szételegyedési görbéjét szemlélteti. Két polimerből adott körülmények között homogén keverék állítható elő, azonban a körülmények változása szételegyedéséhez vezet, így heterogén rendszert kapunk. A fázisszeparáció mechanizmusát és a kialakult szerkezetet az határozza meg, hogy a keverék instabil vagy metastabil tartományban található-e. Metastabil tartományban diszpergált szerkezet jön létre, spinodális tartományban pedig szételegyedés következik be. A nem elegyedő polimerek ömledék állapotban kétfázisúak, azonban keverhetők, amennyiben rendelkeznek LCST-vel. A kompatibilizálás során valójában a fázisok szétválását akadályozzák meg, így az alapvetően összeférhetetlen polimerekből blendek állíthatók elő a határfelületi tulajdonságok megváltoztatása által [106, 108].

### 2.4.3. Polimer/hulladék elasztomer blendek összeférhetőségének javítása

A gumi/műanyag blendek sikeres előállításának fontos tényezője a megfelelő szemcseméret és szemcseméret eloszlás mellett a komponensek közötti összeférhetőség. Mivel a legtöbb polimer, az elasztomereket is beleértve nagy molekulatömegűek, melyek termodinamikailag nem elegyíthetők egymással, ezért blendjeikben megfigyelhető a fázis szeparáció, amely csak gyenge adhéziót eredményez a diszpergált fázis és a mátrix között. A blend tulajdonságai gyakran gyengébbek, mint az azt alkotó egyedi komponenseké, ezért szükséges a komponensek közötti összeférhetőség javítása.

A kompatibilizálás szerepe összetett. Egyrészt a fázisok közötti kölcsönhatást javítja a határfelületi feszültség csökkentésével, másrészt a gumiörlemény diszpergáltságát növeli keveréskor. A GTR szemcsemérete és az agglomerációk kialakulásának megelőzése mindemellett jelentős szerepet játszik a keverés művelete során, ugyanakkor a diszpergált fázis stabilizálása a mátrixban alapvető elvárás a feldolgozás és a teljes élettartam alatt is. A



stabil morfológia elősegíti a fázisok közötti feszültség átvitelt, amely lehetővé teszi, hogy a termék ellenálló legyen töréssel vagy akár egy időben fellépő többirányú feszültséggel szemben is. Általában két különböző típusú polimer kompatibilizálását mechanikai vagy kémiai módszerekkel érik el, vagy egyszerre mindkettővel.

#### **2.4.3.1. Mechanikai kompatibilizálás**

Két polimer összekeverésekor elsőként homogén ömledékre van szükség. Hőre lágyuló műanyagok kompaundálásához töltőanyagokat, lágyítókat, stabilizátorokat és színezékeket is felhasználnak egy- és ikercsigás extruder, továbbá extruderből fejlesztett keverőberendezések alkalmazása mellett. Az elasztomereket általában belső keverőben vagy hengerszéken dolgozzák fel. A cseppek összeolvadása és töredezése közötti egyensúly határozza meg a diszpergált fázis méretét. Ha a két komponens közötti határfelületi feszültség minimális, az agglomerációs folyamatokat kevésbé befolyásolja a feldolgozás során befektetett energia. Az adalék kis koncentrációban emulgeátorként viselkedik a két komponens között, ezáltal csökkenti a határfelületi feszültséget, valamint stabilizálja és csökkenti a diszpergált fázis méretét. Azonos tömegarányú keverés mellett jobb diszpergáltság érhető el, ha a komponensek hasonló viszkozitásúak. A leírt megállapítások alapvetően a nem-térhálós polimerek keverésére érvényesek, és hőre lágyuló műanyag/gumiőrlemény rendszerekre csak akkor alkalmazhatók, ha finom szemcsés GTR-t és nagy nyírást alkalmaznak, és így egységes szerkezetű GTR/hőre lágyuló blend nyerhető. A folytonos fázis kialakulásának reológiai feltétele az alábbi (5. egyenlet) [11].

$$\eta_1 \Phi_1 = \eta_2 \Phi_2 \quad 5. \text{ egyenlet}$$

ahol  $\eta_1$  és a  $\eta_2$  a blend két komponensének viszkozitása, míg a  $\Phi_1$  és  $\Phi_2$  azok tömegtörtje. A mechanikai kompatibilizálás fő korlátjaként említendő, hogy az csak technológiai összeférhetőséget képes biztosítani a komponensek között.

#### **2.4.3.2. Kémiai kompatibilizálás**

A kémiai kompatibilizálás célja a határfelületi feszültség csökkentése, mely nem-reaktív és reaktív módszerrel is megvalósítható. A nem-reaktív módszer esetében külső lágyítót vagy polimert, pl. kopolimert, lehetőleg olyan blokk kopolimert alkalmaznak, melynek láncai a két kompatibilizálandó komponenshez hasonló egységeket tartalmaznak. A diblokk kopolimerek alkalmazása előnyösebb, de sok esetben használnak triblokk (pl. sztirol-etilén-butilén-sztirol), random és ojtott kopolimereket is. A blokk és ojtott kopolimerek egyrészt a határfelületen csökkentik a határfelületi feszültséget, másrészt pedig mindkét fázissal elegyednek. Reaktív kompatibilizáláskor a blokk és az ojtott

kopolimerek/polimerek in-situ a két komponens keverése során létrejött kölcsönhatás, esetleg gyenge adszorpciós vagy kémiai kötés típusú kölcsönhatás révén képződnek.

**a) Nem-reaktív**

A kereskedelmi forgalomban kapható vagy pedig közvetlenül a keverést megelőzően előállított blokk és ojtott kopolimereket gyakran alkalmazzák. Asaletha és mtsai [11, 109] a nem-reaktív kompatibilizálás elméleti és gyakorlati kérdéseit vizsgálták természetes gumi (NR)/polisztirol blendekben. Sztirollal ojtott NR kopolimert használtak kompatibilizáló adalékként, amelyet sztirol monomer emulziójának és természetes latexnek keverésével kaptak  $\gamma$ -besugárzást követően. A szerzők vizsgálták a homopolimer és az ojtott kopolimer molekulatömegének, a kopolimer koncentrációjának és az adagolás sorrendjének a kompatibilizálás hatékonyságára gyakorolt hatását. A diszpergált fázis méretének növekedése a húzószilárdság csökkenését eredményezte. A húzómodulusz arányosan nőtt a kompatibilizáló adalék koncentrációjával, melynek maximumát annál a kritikus térfogathányadnál ( $\Phi_c$ ) érték el, amely elegendő a fázisok közti felületek telítéséhez [11, 110]. A  $\Phi_c$  számított és kísérleti értéke 0,005 és 0,02 közötti tartományba esett, tehát kis mennyiségű kompatibilizáló adalék is alkalmas volt a megfelelő összeférhetőség biztosítására. A szerzők azt is megállapították, hogy a kopolimer adalék határfelület telítését jellemző kritikus felülete ( $\Sigma_c$ ) nagyobb kétlépéses eljárás esetén, ahol a polimert előkeverik a diszpergálandó fázissal, mint mikor mind a két komponens egy lépésben keverik össze. Ez a kritikus felület annál nagyobb, minél nagyobb az adalék molekulatömege. A határfelületi feszültség további csökkenése javította a kompatibilizálás hatásosságát.

Számos kereskedelmi forgalomban elérhető kompatibilizáló adalékot használnak a polimer/elasztomer blendek előállításánál, melyek közül néhány maleinsav-anhidriddel ojtott poliolefin alapú szerepel a 12. -M Mellékletben, valamint egyéb műanyag/gumi blendekhez alkalmazott kompatibilizáló adalékokat szemléltet a 13. -M Melléklet.

Blokk kopolimerek esetében az egyedi blokkok kémiai szerkezetének szintén kiemelt szerepe van, ugyanis minél hasonlóbb a blokkok kémiai szerkezete a blendek komponenseinek kémiai szerkezetéhez, annál nagyobb mértékű összeférhetőség érhető el [11, 111]. A poliizoprén/polisztirol blendek esetében blokk kopolimerekkel jobb összeférhetőség érhető el, mint ojtott kopolimerekkel [11, 111]. A kompatibilizáló adalék beoldódása az egyedi polimer fázisokba akkor valósulhat meg, ha a blend komponenseinek molekulatömege összemérhető, vagy pedig kisebb, mint a kompatibilizáló adalékként használt blokk kopolimeré. Alapvetően a kopolimer molekulatömege és kémiai szerkezete

határozza meg a kompatibilizálás hatékonyságát [11, 112], valamint a csökkenő/fogyó (tapered) kopolimerek sokkal hatékonyabban képesek javítani az összeférhetőséget, mint a lineáris blokk kopolimerek. Boudreau például megállapította [11, 113], hogy mind az ütőszilárdsága, mind a szakítószilárdsága nagymértékben javítható volt az újrahasznosított PET/HDPE blendnek kis mennyiségű EVA-t hozzáadásával, mivel az EVA ragasztóanyagként illesztette össze a PE és PET domének határfelületét.

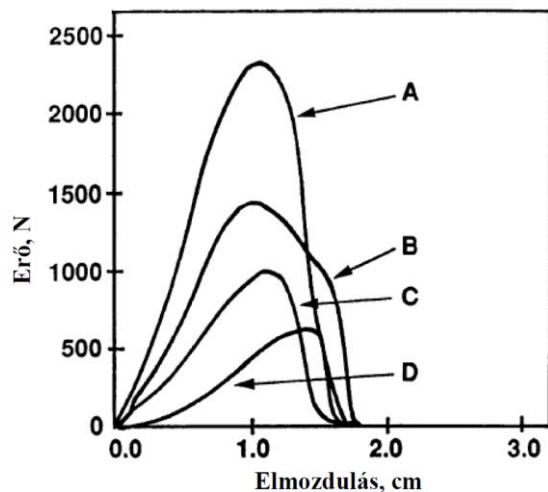
### b) *Reaktív*

Reaktív kompatibilizálás során a reaktív kompatibilizálószer keverés közben adják a rendszerhez. Rajalingam és Baker [83] különböző kompatibilizáló adalékokat (etilén-akrilsav kopolimer, SEBS terpolimer, EVA, PE-g-MA) adtak előzetesen a GTR-hez a PE/GTR blendek közötti összeférhetőség és ütésállóság javítása céljából. Szakaszos keverőben nagy nyírás alatt, 3 percen keresztül, 180°C-on, 150/perc fordulatszám mellett keverték össze a komponenseket (GTR + adalék). Az előkezelt és kezeletlen GTR-t HDPE-vel és LLDPE-vel keverték össze, 180°C-on, 100/perc fordulatszámra. Az adalék nélküli és a kompatibilizált mintákat azonos fröccs paraméterekkel állították elő, továbbá az LLDPE és HDPE kompatibilizáló anyagokat tartalmazó keveréket is. A funkcionális polimerek koncentrációjának hatását csak LLDPE-ben vizsgálták, a koncentrációt 0 és 15% között változtatták. Mivel 6,7% reaktív polimer koncentrációnál mértek maximális ütőszilárdságot majdnem minden adalék esetében, HDPE-ben már csak ezt a koncentrációt alkalmazták. Mindkét PE-ben a maleinsav-anhidriddel ojtott SEBS volt a leghatékonyabb. Néhány kompatibilizáló adalék (pl. etilén-glicidil-metakrilát (EGMA) és EVA)) azonban a HDPE-ben nem, vagy csak minimális javulást eredményezett az ütőszilárdságban (3. táblázat), noha a szerzők szórásértékeket nem közöltek. Számottevő javulást (15 és 17%) csak LLDPE-ben sikerült elérni SEBS és MA-g-SEBS hozzáadásával, míg a HDPE ütőszilárdságát a kompatibilizáló adalékok kismértékben, vagy egyáltalán nem javították.

**3. táblázat Különböző funkcionális polimerek hatása előkezelt PE blendek ütési energiájára [83].**

Adalék típusa	LLDPE		HDPE	
	Ütési energia, J*	Növekedés, %	Ütési energia, J*	Növekedés, %
Adalék nélkül	14,9	-	20,6	-
EGMA	16,6	4,1	20,6	0
EVA	16,8	5,5	20,6	0
SEBS	18,4	15,0	21,9	6,4
MA-g-SEBS	18,7	17,0	21,12	3,2
MA-g-PE	16,9	6,2	208	1

\*Ejtődárdás ütővizsgálatból származó értékek



13. ábra (A) HDPE, (B) LLDPE és (C) LLDPE/GTR, (D) HDPE/GTR blendek ütés okozta törésének erő-elmozdulás görbéje [83].

A polimer/GTR blendek ütés okozta törésének erő-elmozdulás görbéit a 13. ábra szemlélteti. A kezdeti mereedség, amely a blendek szívósságát megfelelően jelzi, jelentősen csökkent GTR HDPE-be való bekeverésével, de alig csökkent LLDPE esetén.

Az 4. táblázat az ütési energiát és a százalékos javulást mutatja be 56/40/6,7 tömegarányú PE/GTR/kompatibilizáló adalék blendre vonatkoztatva, az adalék nélküli blendhez képest. Az ütőszilárdság GTR bekeverésével adalék nélkül az LLDPE-ben 50%-kal, HDPE-ben 75%-kal csökkent. A kompatibilizáló adalékok 40-60%-kal növelték az ütőszilárdságot, nagyobb mértékben volt tapasztalható javulás a HDPE alapú blendben. A HDPE/GTR blendek ütőszilárdságának növekedése nagyrészt a szívósság növekedésének köszönhető, míg LLDPE esetében a javult összeférhetőségnek.

4. táblázat PE/GTR blendek ütési energiája [11].

Blend összetétel	LLDPE		HDPE	
	Ütési energia, J <sup>a</sup>	Növekedés, % <sup>b</sup>	Ütési energia, J <sup>a</sup>	Növekedés, % <sup>b</sup>
PE	14,9	-	20,6	-
PE/GTR (60:40)	7,9	-	5,7	-
PE/GTR/EVA	12,5	58	9,9	74
PE/GTR/EVA-g-MA	12,5	58	9,2	62
PE/GTR/SEBS	10,6	34	9,0	58
PE/GTR/MA-g-SEBS	11,9	51	9,2	62
PE/GTR/MA-g-PE	11,3	43	7,8	37

<sup>a</sup> Ejtődárdás ütőszilárdság mérésből származó értékek.

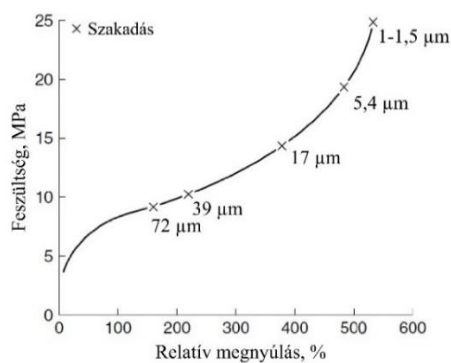
<sup>b</sup> PE/GTR (60:40) blendhez képest.

PE/GTR blend ütőszilárdságának javítását Duhaime és Baker [11, 80] előzetesen a GTR-hez kevert amin-terminális nitril gumi és etilén-akrilsav kopolimer (EAA) alkalmazásával érte el. Az EAA vélhetően a határfelületi kölcsönhatások fokozása révén javította az ütőszilárdságot. Etilén-metakrilát-akrilsav kopolimer alkalmazásával epoxidált természetes kaucsuk kompatibilizáló adalékok mellett a blendek ütésálló műanyagként viselkedtek, a vinil-szilán is képes volt javítani azok mechanikai tulajdonságait [11, 81, 114].

A reaktív kompatibilizálás tehát egy vagy több monomer, vagy iniciátor blendbe való bekeverésével is megvalósítható, mivel képesek reakcióba lépni az egyik, vagy mindkét fázissal, amely során a kompatibilizáló adalékként ható ojtott kopolimer in-situ jön létre.

Adam és mtsai [11, 115] etil-akriláttal ojtott polibutadién őrleményt adtak a kereskedelmi polibutadiénhez, de normál körülmények között nem tudtak megfelelő mértékű vulkanizációt elérni, ezért a fizikai tulajdonságokat további térhálósítással kellett helyreállítani. Arra a következtetésre jutottak, hogy az ojtás a polibutadién valamennyi megmaradt kettős kötésével jött létre, ezáltal csökkentette a keresztkötések mennyiségét, így nem következett be vulkanizáció. A blend tulajdonságai az akril-gumiéhoz voltak hasonlóak, így pl. jó ellenállóképességet mutatott olajjal szemben. Ez az SBR őrlemény felületen lévő poli-(etil-akrilát) oldalláncainak volt köszönhető. Másrészt, mikor az etil-akriláttal ojtott polibutadién őrleményt az akril-gumihoz adták, annak tulajdonságai nem változtak meg jelentősen a jobb összeférhetőség miatt, beleértve az olajjal szembeni ellenállóképességet is. Burlett és Lindt [11, 116] a gumik funkcionálásának különböző módszereit, a maleát-képzést, Diels-Alder reakciót, halogénezést, elektrofil és nukleofil reakciókat és az ojtást tanulmányozták. Megállapították, hogy az ojtás mértékét rendkívüli alaposággal kell megválasztani a reakciók hatékony lejátszódása céljából, figyelembe véve a blend komponenseinek jellemzőit és a javítani kívánt tulajdonságot egyaránt.

A termoplasztikus elasztomerek, különös tekintettel a TPV-k előállításánál során elterjedten alkalmaznak reaktív kompatibilizálást. Chung és Coran [11, 117] pl. fenolos vulkanizálószerrel használt nitril gumi (NBR)/PP és EPDM/PP blendek dinamikus



**14. ábra** Gumiszemcsék méretének hatása a feszültség-nyúlás görbére TPV-ben [11, 118].

vulkanizációja során. Ez esetben fenolgyantát reagáltattak PP-vel in-situ, és a termék nemcsak az EPDM vulkanizálásában vett részt, hanem a PP és az EPDM közti összeférhetőséget is javította, valamint a diszpergált fázis szemcseméretének csökkentése révén folytonos morfológiát is biztosított. Megállapították, hogy a TPV szilárdsága nagyban függ a dinamikus vulkanizált gumiszemcsék méretétől és a térhálósodás fokától (14. ábra).

Mechanikai feszültség hatására, amely ultrahangos besugárzás következtében is keletkezhet, a polimer molekulák gyakran eltöredeznek, szabadgyökök keletkeznek. Ekkor az in-situ képződött makrogyökök reakcióba lépnek egymással, melynek eredményeképpen blokk kopolimerek keletkeznek, melyek javítják a különböző polimerek (HDPE, LDPE, PET) összeférhetőségét [11, 119]. Ha a polimereket, különösen az elasztomereket, nagyfrekvenciás ultrahangos besugárzásnak teszik ki, kavitáció léphet fel, vagyis az elasztomer kohéziós szakadásának eredményeképpen az elasztomeren belül üreg képződhet

[120], amely lokális feszültség keletkezéséhez és magas hőmérséklethez vezet. Az ultrahangos devulkanizálás kompatibilizáló hatással bírhat gumi-gumi és gumi-hőre lágyuló műanyag blendek előállításánál [11, 121]. Isayev és mtsai [11, 85] ultrahangos besugárzás hatását vizsgálták gumi-műanyag és gumi-gumi blendek reológiai és mechanikai jellemzőire. HDPE-t és PP-t keverték NR, SBR és EPDM elasztomerekkel. Az 50/50 arányú blendeket ikercsigás extruderben állították elő. Az extruder hőmérséklete HDPE blendek esetében 140-160°C, míg PP blendek esetében 165-190°C volt. Az alapanyagot szárítás után az extruderbe táplálták, melyhez közvetlenül egy ultrahangos berendezést csatlakoztattak. A blendeket felületi tulajdonságaik, folyási jellemzőik és fizikai tulajdonságaik alapján jellemezték. Az ultrahanggal kezelt blendek viszkozitása kisebb lett a kezeletlenhez képest, a viszkozitás az ultrahang amplitúdójával csökkent, jelezve a polimer láncok felhasadását. A 5. táblázat a kezeletlen és kezelt blendek mechanikai jellemzőit tartalmazza. A növekvő értékek az intermolekuláris reakciókat jelzik, valamint az in-situ képződött makrogyökök reakciója során létrejött blokk kopolimerek jelenlétét, melyet oldószeres extrakció utáni atomerő mikroszkópos vizsgálat mutatott ki. Az ultrahangos kezelés során keletkezett kopolimerek jobb adhéziót biztosítottak a fázisok között, a diszpergált fázis jobb eloszlásához és kisebb szemcseméretéhez vezettek. A jobb összeférhetőség a besugárzott blendek nagyobb ütési energiájában is megnyilvánult. Hasonló eredményeket értek el termoplasztikus, gumi, és szilika-tartalmú gumi blendek ultrahangos kezelését követően is.

**5. táblázat Kezeletlen és ultrahangos módszerrel kezelt blendek mechanikai jellemzői [11, 85].**

Blend	Húzószilárdság, MPa	Szakadási nyúlás, %	Húzómodulusz, MPa	Ütési energia, J
HDPE/NR				
<i>Kezeletlen</i>	4,92	189,0	75,1	6,09
<i>Kezelt</i>	5,71	300,6	126,5	8,12
HDPE/EPDM				
<i>Kezeletlen</i>	4,74	88,2	103,0	8,50
<i>Kezelt</i>	4,84	116,0	109,0	9,63
HDPE/SBR				
<i>Kezelt</i>	5,33	15,4	59,0	7,53
<i>Kezeletlen</i>	5,46	28,7	101,0	8,76

A 14. -M Mellékletben számos olyan kutatási eredmény adatait [34, 41, 67, 84, 87, 92, 122-158] foglaltam össze, amelyekben különböző hulladék elasztomer őrlemények típusának, szemcseméretének, a polimer/hulladék elasztomer blend összetételének, illetve feldolgozási paramétereknek a blend mechanikai jellemzőire kifejtett hatását különböző kompatibilizáló módszerek, kompatibilizáló adalékok használata esetén tanulmányozták.

## 2.5. Termoplasztikus elasztomerek

Termoplasztikus elasztomernek (TPE) tekinthetők a legalább 100%-os szakadási nyúlással rendelkező anyagok [67, 159], annak alapján, hogy két fázis közötti összeférhetőségnek és

a minta homogenitásának elsődleges mutatójaként a szakadási nyúlás szolgál. Töltőanyagot tartalmazó polimerekben, amennyiben jobb kölcsönhatás alakul ki a termoplasztikus mátrix és a gumi szemcse között, akkor az nagyobb szakadási nyúláshoz vezet. Az EVA egy „gumiszerű”, önmagában is rendkívül sokrétűen alkalmazott TPE, azonban előnyös tulajdonságainak kihasználása céljából originális és hulladék polimerekkel is keverik, főként polietilénnel mutatták ki kedvező tulajdonságait. A két polimer közti szerkezeti különbségek és a korlátolt elegyíthetőség korlátolt feszültségátadáshoz is vezet, amely a HDPE/EVA blend leromlott mechanikai jellemzőiben nyilvánul meg [160-162].

Iannacone és mtsai [163] fröccsöntött EVA/LDPE blendek mechanikai és reológiai jellemzőit tanulmányozták. Megállapították, hogy az EVA jelenléte növelte a kristályosodási sebességet a PE-ben. Fázis inverziót 30/70 LDPE/EVA összetételnél állapítottak meg, amelyet a szakítóvizsgálat eredményei is alátámasztottak. 75 és 85% EVA-t tartalmazó LDPE-ben az optikai mikroszkópos felvételek alapján hirtelen változás következett be a domén geometriában. Egy másik tanulmányban [164] 50/50 tömegarányú összetételnél volt megfigyelhető a fázis inverzió.

Alothman [165] különböző összetételű két különböző vinil-acetát (VA) tartalmú (6 és 27%) EVA hatását vizsgálta HDPE-ben. A blendeket ikercsigás extruderrel állította elő. A szakítószilárdság a növekvő EVA koncentrációval csökkent, melynek mértéke a 60/40 HDPE/EVA blendben a tiszta HDPE-hez képest meghaladta a 40%-ot. A szakítószilárdság független volt az EVA VA-tartalmától 5, 20 és 40% EVA bekeverésekor, a blend húzómodulusa, 5, 17 és 23%-kal csökkent, jelezve a ridegség csökkenését. Az EVA VA-tartalma a húzómoduluszt egyik vizsgált összetétel esetében sem befolyásolta.

Az EVA meghatározza a blend kristályosságát. A növekvő VA-tartalom csökkenti a kristályosságot, így a polimer láncok mozgékonyasága megnő, melyet a blend csökkent orientációjának és húzószilárdságának adatai támasztanak alá [164]. A VA-tartalom befolyásolja a HDPE-vel való elegyíthetőséget is. Még nagy átlagos molekulatömegű HDPE-vel ( $10^5$  g/mol) is majdnem teljesen elegyíthetőek voltak egymással, amennyiben az EVA VA-tartalma kisebb volt, mint 18% [166]. Ezt támasztották alá Dufaure és mtsai [167] is, miszerint az EVA csökkenő etilén-tartalma (28%-ról 40%-ra növekvő VA-tartalom esetén) csökkentette a PE-vel való elegyíthetőséget, melyet a határfelületi feszültség értékek növekedése is jelzett.

Belső keverőben előállított (190°C, 10 perc) különböző összetételű HDPE/EVA blendeket vizsgáltak Chen és mtsai [162], melyekhez 0,5% antioxidánst is adtak a polimerek termooxidatív degradációjának elkerülése céljából. SEM felvételek és reológiai eredmények

támasztották alá, hogy a határfelületi kölcsönhatás erősebb volt nagyobb HDPE-tartalmú blendekben, mint az EVA-t nagyobb arányban tartalmazókban. A nagyobb HDPE-tartalmú blendekben pozitív irányú eltérést mutattak ki a keverési egyenletből adódó húzószilárdság értékekhez képest, míg a nagyobb EVA-tartalmúak esetében negatív irányú eltérés volt tapasztalható. A blend komponensei közötti összeférhetlenséget egyértelműen tükrözték a keverési egyenlettel számított értékektől negatívan eltérő mechanikai tulajdonságok.

Hamim és mtsai [161] 6 phr MA-g-PE és kaprolaktám-maleinsav-anhidrid kompatibilizáló adalékok hatását tanulmányozták 80/20, 60/40, 40/60 és 20/80 összetételű w-HDPE/EVA blendekben. Megállapították, hogy a húzószilárdság nem javult számottevően, a szakadási nyúlás azonban csökkent mindegyik összetétel és mindkét adalék hatására. A húzómodulusz kismértékű javulását csak kis EVA koncentrációnál (20%) figyelték meg mindkét kompatibilizáló adalék esetén. A kompatibilizáló hatás csak az EVA amorf részére terjedt ki, amely eleve lágyabb, ez az oka a csökkenő húzómodulusznak 20% EVA-tartalom felett. A fázisok között kémiai kötést az FT-IR spektrumok alapján azonosítottak. A kaprolaktám-maleinsav-anhidrid amid csoportja ugyanis felhasadt, és az észter csoportra utaló rezgések C-O-C vázrezgés formájában  $1240\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentek meg.

A feldolgozási hőmérséklet nagymértékben meghatározza a PE/EVA blend fázisai közti adhéziót. A Dufaure és mtsai [167] által is javasolt érték legalább  $180^{\circ}\text{C}$ , amely már a mechanikai jellemzők javulásához vezethet. A magasabb hőmérséklet gyorsabb reakciókhoz vezetett állításuk szerint, ami korlátot jelentett a fázis inverzió szempontjából. Jónéhányan foglalkoztak már a PE és EVA keverésével és összeférhetőségének javításával [160, 162-165, 167-172], azonban legalább részben hulladék alapanyag felhasználásával csak néhány kutatási eredmény született [161, 173, 174].

## **2.6.A kutatások jelenlegi helyzetének értékelése és célkitűzések**

Napjainkban az évente előállított több mint 1,6 milliárd darab gumiabroncsból közel 1 milliárd darab válik hulladékká világszerte, melyből csupán 100 millió darab kerül újrahasznosításra. A gumiabroncsok újrahasznosítási módszereinek kutatása, ipari megvalósítása és azok hatásfokának növelése aktuális probléma, az egész világon fontos. Az egyéb célra használt, különböző összetételű hulladék elasztomerek (pl. EPDM) újrahasznosítása szintén megoldandó, ám kevésbé van fókuszban, amelyben a médiának is számottevő szerepe van. A műanyag hulladékok kezelése, kiemelten a poliolefíneket, jobban megoldottnak tekinthető a hulladék elasztomerekénél, azonban az előállított mennyiség évről-évre való növekedésének mértéke (~3%) nem adhat okot passzivitásra.



A hulladék elasztomerek anyagában történő újrahasznosítása során, a polimerekbe való keverésük esetén fő értékelési szempontokként tekinthetők az őrlemény szemcsemérete és annak eloszlása, esetenként az őrlés típusa is, az abból adódó felületi jellemzők különbözősége miatt. A szakirodalmi adatok alapján jellemzően alkalmazott és tanulmányozott szemcseméretekként definiálhatók a 200  $\mu\text{m}$  alatti, a 200-500  $\mu\text{m}$  közötti és az 500  $\mu\text{m}$  fölötti szemcsék, melyen belül a mechanikai jellemzők javítása szempontjából vízváltóként említhető az 500  $\mu\text{m}$ -es szemcseméret. A szakirodalomban a szemcseméret tartományt, vagy az átlagos szemcseméretet közlik és figyelmen kívül hagyják a szemcseméret eloszlást. Az őrlés típusát is kevés esetben említik, pedig a szemcsék topológiája korlátokat állít, vagy éppen lehetőségeket nyújt a polimerrel kialakítható kölcsönhatás szempontjából. Néhányan szívósság javítása céljából kevertek hulladék őrleményt polimerbe, elhanyagolva azt a szempontot, hogy a szívósság javításának akadálya lehet a szemcseméret helytelen megválasztása. Hiszen a rideg polimerek szívósságának növelésére 0,1-5  $\mu\text{m}$ -es szemcsék bekeverése javasolt, míg részlegesen képlékeny polimerek esetében csak az 1  $\mu\text{m}$  alatti.

A hulladék elasztomerek polimerekbe való bekeverése a fázisok szerkezeti különbözősége miatt alapvetően a mechanikai jellemzők romlásához vezet. A maleinsav-anhidriddel ojtott poliolefin alapú kereskedelmi adalékok hozzáadása poliolefin/hulladék elasztomer rendszerekhez gyakori a blend mechanikai jellemzőinek javítása céljából. Számos publikációban részletezik a blend előállítási módszereit, esetleg a kompatibilizálás körülményeit, tanulmányozva azok hatását a mechanikai tulajdonságokra, főként az előbbieken említett szemcseméret (<200  $\mu\text{m}$ , 200-500  $\mu\text{m}$ , >500  $\mu\text{m}$ ) mellett. Nem vizsgálják viszont a kompatibilizáló adalékok szerkezeti hatását, sok esetben még az alkalmazott adalékkoncentráció okát is homály feddi. A kereskedelmi adalékok esetében jellemzően a technikai adatlap szerint járnak el. Emiatt az adalékszerkezet nem illeszthető és optimalizálható egy adott rendszerre, kihozva abból a legjobbat, hanem gyakorlati tapasztalatok alapján alkalmazzák az adalékot. Többek között ez lehet az egyik oka annak is, hogy ritkán alkalmaznak hulladék polimer mátrixot hulladék gumiőrlemény mellett, ugyanis az egy adott termék esetében bizonytalanabbá teheti a tulajdonságok állandóságát. Az adalékszerkezet pontos ismeretének hiányában sokszor az eredmények közlése csak tények megállapításával történik, a részletes és mélyebb ok-okozatok feltárása elmarad.

Alig született olyan publikáció blendek reológiai jellemzőiről, amely a mechanikai jellemzőkkel és az alkalmazott adalékszerkezettel összefüggésbe hozható lenne. Sok esetben a reológiai jellemzők tanulmányozása alatt csupán a folyásindex mérését értik, nem pedig

rotációs vagy oszcillációs reometriát. Utóbbiak kutatási eredményeit tanulmányozva többször találok helytelen mérési tartományban végrehajtott mérési eredményekkel, emiatt fontos, szerkezeti jellemzőkre és azok változására utaló információk vesztnek el. Mivel az alkalmazott kereskedelmi adalékok általában granulátum vagy por formában érhetőek el, nem szorulnak extra minősítésre, ezért azok reológiai jellemzőinek tanulmányozása nem különösebben indokolt, nem is lelhető fel a szakirodalomban.

Fentiek alapján a kísérleti munkám során olyan főként hulladék elasztomer/polimer fázisokból álló blendek előállítását tűztem ki célként, melyek összeférhetőségét a rendelkezésemre álló kísérleti kompatibilizáló adalékok hozzáadásával irányított módon kívánom javítani, tekintve, hogy minden hulladék alapú anyagrendszer egyedi, ezért optimalizálást igényel. Ez alatt azt értem, hogy az adott adalékszerkezetet felépítő funkcionális csoportok arányának megfelelő megválasztásával jobb mechanikai jellemzők érhetőek el, és ez összekapcsolható az adalék és a blend bizonyos szerkezeti jellemzőivel. A kísérleti adalékok bekeverése előtt cél az optimális feldolgozási idő, és feldolgozási paraméterek meghatározása. A blend összetétel, az elasztomer típus, valamint a szemcseméret és -eloszlás befolyásoló szerepét ugyancsak tanulmányozom. Az oszcillációs reometria alkalmazhatóságát és a blendek mechanikai jellemzőivel való összefüggések feltárását is feladatomnak tekintem, törekedve arra, hogy a blendek minősítésére leginkább alkalmas és legtöbb információt biztosító módszereket dolgozzak ki.

### 3. KÍSÉRLETI RÉSZ

Hulladék (w-HDPE), illetve originális (c<sub>1</sub>-HDPE, c<sub>2</sub>-HDPE, c-PP) polimer mátrixba kevert hulladék elasztomer típusú őrleményeket (EPDM, GTR, PEGTR vagy vegyes hulladék elasztomer töltőanyag). A töltőanyagok és a polimer mátrix közötti határfelületi kölcsönhatás javítása céljából kísérleti olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú és referenciaként kereskedelmi kompatibilizáló adalékokat alkalmaztam. A kísérleti adalékok négy különböző funkciós csoportot (anhidrid, félészter, észter-amid és imid) különböző arányban tartalmaztak. A kísérleti munkám fő célja az adalékok által kifejtett hatás vizsgálata, valamint a lehetséges összefüggések feltárása az adalékok kémiai szerkezete és a felhasználásukkal előállított blendek tulajdonságai között. Ahhoz, hogy a polimer/hulladék elasztomer blendekben minél alaposabban tanulmányozhassam az adalékok által kifejtett hatásokat és azok okát, az adalékok hatásáról először csak polimerbe keverve gyűjtöttem ismereteket. A polimerekbe és blendekbe kevert adalékok hatékonyságát elsősorban a kísérleti termékek mechanikai jellemzői alapján értékeltem. A polimer/hulladék elasztomer blendek mechanikai jellemzőit nem a tiszta polimerhez vagy termoplasztikus elasztomerekhez hasonlítva értékeltem, hanem az adalékolással elérhető javulás mértékét vizsgáltam. Ennek oka, hogy egy fenntarthatósági elvárásoknak megfelelő rendszer létrehozását tűztem ki célul, az önmagában értéktelen alapanyag polimerbe való keverésén keresztül, a tulajdonságok optimalizálására összpontosítva.

Tisztázandó kérdésként merül fel hulladék elasztomer őrlemény/poliolefin rendszerek esetében a blend vagy kompozit kifejezések használata. A gumiőrleményt tartalmazó polimerek szakirodalmának áttekintése alapján a blend és a kompozit kifejezések is használatosak az érintett komponensek keverékére. Mindkét megnevezés használatát elfogadhatónak tartom, tekintve azok definícióját [9, 175]. A választásom mégis a blend kifejezésre esett, mivel a kompozit több komponensből álló, fázishatárokkal rendelkező anyag, amely erősítőanyagot (jellemzően szálerősítést) tartalmaz. A rendszer egyedi komponensei szinergikus hatást fejtenek ki, kiváló tulajdonságú kompozitot eredményezve. Polimer/hulladék elasztomer rendszerek esetében viszont erősítésről és szinergikus hatásról sem beszélhetünk, ezért a blend kifejezés használata mellett döntöttem.

#### 3.1. Felhasznált anyagok

##### 3.1.1. Polimerek

A kísérleteim során hulladék HDPE-t (w-HDPE), kereskedelmi HDPE-t (c<sub>1</sub>-HDPE, c<sub>2</sub>-HDPE) és PP-t (c-PP) használtam a hulladék elasztomer töltőanyagok mátrixaként, továbbá kereskedelmi EVA-t is alkalmaztam néhány kísérlet során. A w-HDPE PET

palackok kupakjának szelektív gyűjtéséből származott. Kísérleteim során különböző színű kupakok keverékét használtam (kék, zöld, rózsaszín, sárga, piros, fehér, fekete, narancs, vegyes), melynek összetételét a 32:19:17:8:6:5:4:3:6 tömegaránynak megfelelően állandó értéken tartottam. A 6. táblázatban a polimerek öt percig hengerszéken feldolgozott és 10 percig préselt mintáinak mechanikai szilárdsági és egyéb fizikai jellemzőit foglaltam össze.

**6. táblázat A felhasznált polimerek mechanikai és fizikai tulajdonságai.**

Jelölés	HDPE			PP	EVA
	w-HDPE	c <sub>1</sub> -HDPE	c <sub>2</sub> -HDPE	c-PP	EVA
Tulajdonság	Hulladék	TIPELIN 3110J TST	HOSTALEN GC 7260	BRASKEM H734-52RNA	IBUCCELL K100
MFR, g/10 perc /mérési körülmény/	6,6 (0,03)* /190°C, 5 kg/	6,2 /190°C, 5 kg/	20,0 /190°C, 5 kg/	50 /230°C, 2,16 kg/	9,4 <sup>a, b</sup> /190°C, 2,16 kg/
Húzószilárdság, MPa	26,3 (1,3)	24,7	27,1	25,8	Vinil-acetát tartalom: 28% <sup>b</sup>
Szakadási nyúlás, %	45,61 (24,0)	78,8	13,1	3,5	
Húzómodulusz, MPa	1140 (40)	971	1318	1616	
Charpy-féle ütőszilárdság, kJ/m <sup>2</sup> szobahőmérsékleten 5°C-on	6,5 (0,4) 5,1 (0,6)	7,2 5,7	3,5 3,1	2,2 1,7	
Sűrűség 23°C-on, g/cm <sup>3</sup>	0,945 (0,042)	0,952 <sup>b</sup>	0,960 <sup>b</sup>	0,900	0,956

\* ( ) szórásérték

<sup>a</sup> cm<sup>3</sup>/10 perc

<sup>b</sup> Adatlap szerinti érték

### 3.1.2. Hulladék elasztomerek

Hat különböző hulladék elasztomert alkalmaztam, a két fő típus GTR és EPDM voltak. A tisztán hulladék GTR mellett PE komponenset tartalmazó gumiörleményeket is felhasználtam, ezek 5% (PEGTR5), 10% (PEGTR10) 15% (PEGTR15) és 20%-ban (PEGTR20) tartalmaztak polietilént. A GTR és a PEGTR típusok gumi része anyagában és összetételében azonos volt. A hulladék gumiörlemények mindegyikét vízsugaras őrléssel, az EPDM-et kriogén őrléssel állították elő. A szemcseméret eloszlást a 7. táblázat szemlélteti, az egyéb jellemzőket pedig a 15. -M és 16. -M Mellékletek tartalmazzák.

**7. táblázat A felhasznált hulladék elasztomer örlemények tulajdonságai.**

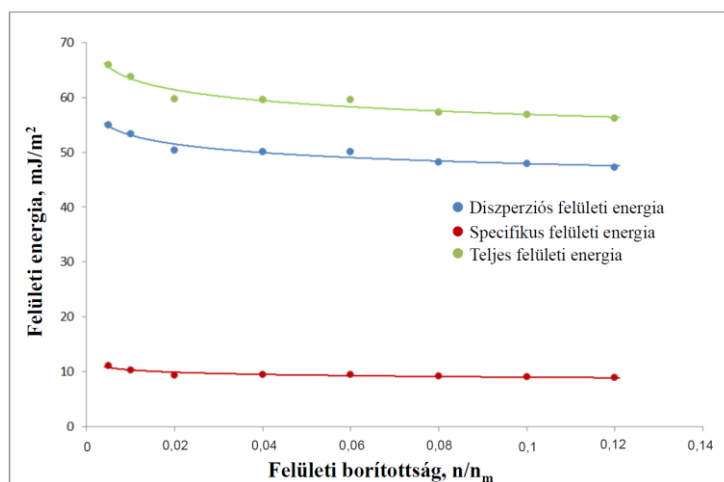
Tulajdonság	EPDM	GTR	Gumiörlemények PE-tartalma			
			5%	10%	15%	20%
Szemcseméret eloszlás, %						
1,25mm felett	2,8	-	2,2	3,9	9,1	9,5
1-1,25mm	13,8	-	5,5	5,9	15,4	10,7
0,63-1mm	27,0	-	35,7	33,9	26,1	31,8
0,4-0,63mm	24,1	2	24,7	24,8	22,1	22,0
0,25-0,4mm	15,3	46	13,4	13,3	12,1	10,9
0-0,25mm	17,1	52	18,5	18,3	15,1	15,1

A két fő hulladék elasztomer típus felületi jellemzőit inverz gázkromatográfiás (IGC) módszerrel határozták meg a Surface Measurement System Ltd. munkatársai. A hulladék elasztomerek felületi jellemzőinek ismerete igen fontos lehet, egy többkomponensű rendszer létrehozásához. A teljes felületi energia ( $\gamma_S^T$ ) a hulladék elasztomerekhez hasonló szilárd

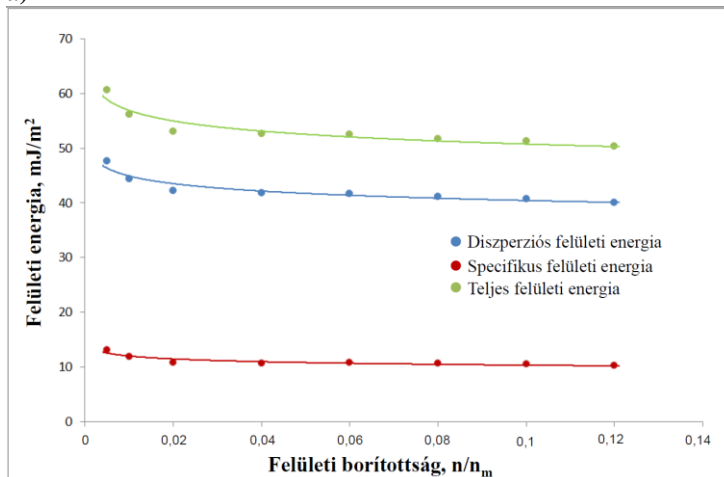
anyagok esetében két részből tevődik össze: diszperziós ( $\gamma_S^D$ , London-féle diszperziós kölcsönhatás, van der Waals kölcsönhatás és Lifschitz kölcsönhatás) és specifikus ( $\gamma_S^{AB}$ , sav-bázis és poláris kölcsönhatások) komponensek. A mérési körülményeket és adatokat és a 17. -M Melléklet tartalmazza. A GTR és EPDM BET fajlagos felületét (8. táblázat) oktán molekulák dinamikus gőz adszorpciójával határozták meg.

**8. táblázat Hulladék őrlmények oktán szorpciós izotermájából származó felületi jellemzői.**

Őrlemény	Szorpciós konstans	Monoréteg kapacitás, cm <sup>3</sup> /g	BET fajlagos felület, m <sup>2</sup> /g	R <sup>2</sup>
GTR	1,866	9,75	165,08	0,995
EPDM	1,305	15,99	270,65	0,973



a)



**15. ábra Hulladék őrlmények felületi energiája a felület borítottság függvényében: a) EPDM b) GTR.**

A 16. ábra mutatja be a kísérletek során felhasznált hulladék őrlmények és polimerek relatív polaritási sorrendjét. Alapvetően a hulladék elasztomer/polimer rendszerben a komponensek között fizikai esetleg fizikai-kémiai kölcsönhatás várható. További befolyásoló tényezők, hogy a GTR tartalmazhat funkciós csoportokat (pl. hidroxil és karboxil) a felületen a korom jelenlétéből adódóan, valamint az EVA polaritása a vinil-acetát tartalom függvényében változik. PP esetén az összeférhetőséget a kristályosság is befolyásolhatja a göcképzők révén.

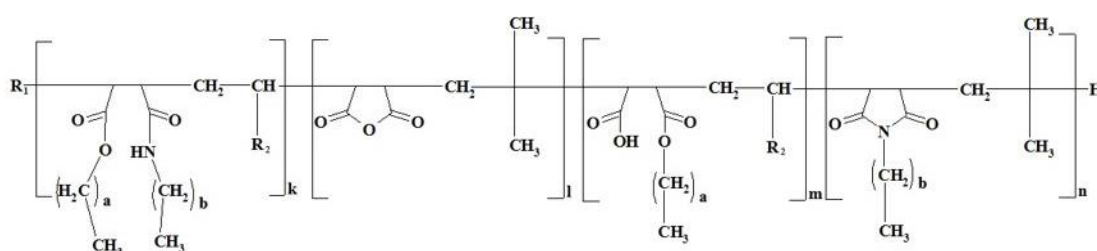
A 15. ábra az EPDM és GTR őrlmények felületi energia profilját szemlélteti a felületi borítottság függvényében. Az EPDM homogénebb felületi energiával rendelkezik, energetikailag aktívabb, mint a GTR, és diszperziós- és teljes felületi energiája is nagyobb. A Gutmann-féle sav-bázis állandó és a specifikus szabad energia értékek (18. -M és 19. -M Mellékletek) alapján az őrlmények bázikusak, azaz nagyobb arányban tartalmaznak felületi elektrondonor funkciós csoportokat. A GTR polárisabb (20. -M Melléklet).



16. ábra A felhasznált hulladék elasztomerek és polimerek relatív polaritási sorrendje.

### 3.1.3. Kompatibilizáló adalékok

Különböző kísérleti olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú kompatibilizáló adalékokat a feldolgozás során fellépő termooxidatív folyamatok visszaszorítására, valamint a fázisok közti határfelületi kölcsönhatás fokozására, ezáltal a mechanikai jellemzők javítása céljából alkalmaztam. A négyféle funkciós csoportot (17. ábra) eltérő arányban tartalmazó kísérleti adalékok [176] analitikai tulajdonságait tartalmazza a 9. táblázat.



17. ábra Kísérleti kompatibilizáló adalékok valószínűsített szerkezete ( $R_1$ : olefin monomer szénatomszámának megfelelő hosszúságú alkil-lánc;  $R_2$ :  $R_1$ -2 szénatomszámú alkil-lánc; a, b: 3-15; k: 0,2-2,0; l: 1-5; m: 1-5; n: 0,3-2,0).

9. táblázat A kísérleti kompatibilizáló adalékok legfontosabb analitikai jellemzői.

Tulajdonság	AD-1	AD-2	AD-3	AD-4	AD-5	AD-6	AD-7	AD-8	AD-9	AD-10	AD-11
Halmazállapot	SZ	SF	HF	SZ	SF	SF	SZ	HF	SF	SF	SF
Savszám, mg KOH/g minta	50,9	9,4	24,5	56,0	45,9	47,4	2,8	182,5	57,3	56,0	50,6
Elszappanosítási szám, mg KOH/g minta	167,8	105,7	134,8	182,7	147,0	139,4	61,0	157,4	166,4	169,8	148,5
Számátlagos molekulatömeg ( $M_n$ ), g/mol	3323	4180	4659	4388	4010	3444	3311	3259	3520	4310	3610
Polidisziperitási index ( $M_w/M_n$ )	1,062	1,566	1,203	1,571	1,041	1,034	1,031	1,029	1,299	1,355	1,099
Funkciós csoportok aránya											
Anhidrid	0,2090	0,0662	0,1441	0,3021	0,2273	0,2046	0,0831	0,1989	0,3293	0,3070	0,3234
Félészter	0,4522	0,0000	0,2883	0,4104	0,4325	0,5106	0,0990	0,8011	0,3146	0,2878	0,2476
Észter-amid	0,1694	0,4669	0,2838	0,1437	0,1701	0,1424	0,4090	0,0000	0,1781	0,2026	0,2145
Imid	0,1694	0,4669	0,2838	0,1437	0,1701	0,1424	0,4090	0,0000	0,1781	0,2026	0,2145

SZ: szilárd  
SF: sűrűn folyó  
HF: híg folyó

A két kereskedelmi adalék technikai adatlapon szereplő adatait a 10. táblázat szemlélteti.

10. táblázat A kísérletek során felhasznált kereskedelmi adalékok tulajdonságai.

Tulajdonság	Polybond 3009 (PB)	Licomont AR 504 (LAR)
Szerkezet	MA-g-HDPE	MA-g-PP
Halmazállapot	szilárd (granulátum)	szilárd (por)
Maleinsav-anhidrid tartalom, m/m%	0,8-1,2	0,94
Olvadási hőmérséklet, °C	127	150,7
Sűrűség, g/cm <sup>3</sup>	0,95	0,89-0,93
MFR, g/10 perc /190°C, 2,16 kg/	3,6	-
Savszám, mg KOH/g minta	-	41
Számátlagos molekulatömeg ( $M_n$ ), g/mol	-	3500

### **3.2. Minta előállítás**

A mintákat LRM-S-100 (LabTech Engineering Ltd.) típusú hengerszéken állítottam elő, ahol a két henger hőmérsékletét poliolefin és poliolefin/hulladék elasztomer összetételű minták esetében 180°C és 140°C-ra állítottam be, míg w-HDPE/EVA blendek előállításakor 220°C-180°C és 180°C-140°C-os beállítást is alkalmaztam. A hengerek frikciós aránya 1,7 volt. A hengerszékes feldolgozást követően CARVER 3853-0 (Carver Inc.) típusú hidraulikus préssel állítottam elő a mintalapokat. Tiszta poliolefin és poliolefin/hulladék elasztomer minták préselésekor 180°C, míg w-HDPE/EVA minták esetén 180°C és 220°C-os hőmérsékletet is alkalmaztam 30 bar présnyomás mellett. Az előállított polimer és polimer/hulladék elasztomer rendszerek összetételét és az elvégzett vizsgálatokat a 21. -M Mellékletben foglaltam össze.

### **3.3. Vizsgálati módszerek**

#### **3.3.1. Mechanikai vizsgálatok**

##### **3.3.1.1. Húzóvizsgálat**

A húzómechanikai tulajdonságokat 5 kN-os erőmérő cellával felszerelt INSTRON 3345 (Instron) típusú univerzális szakítógéppel határoztam meg 100 mm/perc keresztfej-elmozdulási sebesség mellett. A méréseket szobahőmérsékleten, 56%-os relatív páratartalom mellett végeztem. A 10 mm x 2,4 mm x 170 mm méretű próbatestek öt párhuzamos mérési adatát átlagoltam.

##### **3.3.1.2. Ütővizsgálat**

A méréseket szobahőmérsékletű, valamint 5°C-ra hűtött mintákon 1 J-os kalapáccsal felszerelt CEAST Resil Impactor 6967.000. (CCSi Inc.) típusú Charpy-féle ütvehajlító készülékkel végeztem, melynek eredményéből az ütőszilárdságot számítottam ki. A mérést megelőzően a mintákon „V-típusú” bemetszést ejtettem Notchvis (CEAST Inc.) típusú bemetsző géppel. Minden mérés esetében öt párhuzamos mérés eredményét átlagoltam.

#### **3.3.2. Szerkezetvizsgálatok**

##### **3.3.2.1. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia**

Az adalékok, polimerek és blendek kémiai szerkezetét IR-Tracer-100 típusú (Shimadzu) DLATGS típusú detektorral felszerelt FT-infravörös spektrométerrel vizsgáltam. A spektrumok 8 cm<sup>-1</sup>-es felbontással készültek, 4000-600 cm<sup>-1</sup> közepes hullámszám tartományban. A mérések előtt referencia spektrumot vettem fel, a levegő CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub>O-tartalmából adódó zavarásokat alapvonal korrekcióval ellensúlyoztam.

##### **3.3.2.2. Páztázó elektronmikroszkópia és elemanalízis**

A hulladék elasztomer örleményeket, illetve a különböző minták húzómechanikai vizsgálatából származó szakadási felületet, azok morfológiáját Apreo (Thermo Fischer

Scientific) típusú elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A minták felvételeit kis vákuum üzemmódban (LV–low vacuum) visszaszórt elektron (BSE–back scattered electron) detektort alkalmazva készítettük el 5-20 kV gyorsító feszültség mellett. A mikroszkóphoz csatolt Genesis (EDX) energiadiszperzív rendszerrel információkat nyertünk pl. a hulladék elasztomer órlemények kémiai összetételéről.

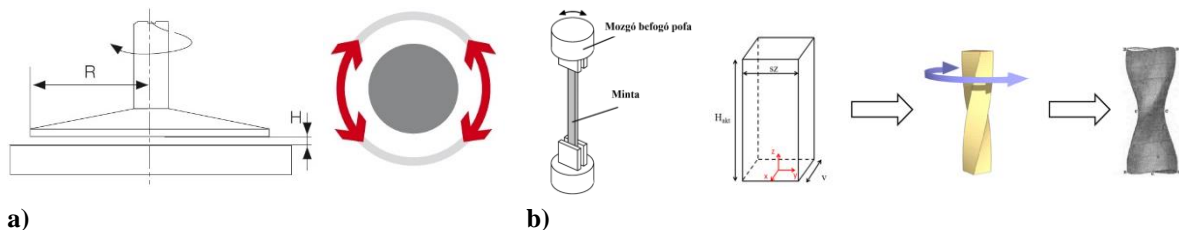
### 3.3.3. Reológiai vizsgálatok

#### 3.3.3.1. Folyási mutatószám

A poliolefin alapanyagok és a polimer, valamint polimer/hulladék elasztomer blendek folyásindexét Ceast MF 20 típusú (CEAST Inc.) moduláris folyásindex mérővel határoztuk meg 100 s előfűtés mellett. A méréseket, 180, 190 vagy 230°C-on végeztük 2,16 kg/5,0 kg/7,16 kg terhelések mellett.

#### 3.3.3.2. Oszcillációs reometria

Az adalékok, polimerek és polimer blendek oszcillációs reometriai jellemzőit MCR 301 és MCR 302 típusú (Anton Paar) készülékeken határoztam meg, amplitúdó söprést, frekvenciasöprést és izoterm vizsgálatot végeztem. Az adalékok és polimer ömledékek méréséhez lap-lap (PP-25) mérőgeometriát (18. ábra/a) használtam, 1 mm-es réstávolsággal 0,01-100% kitérésig. A lap-lap mérőgeometria előnye az egyszerű mintabetöltés, a minta falon való megcsúszásának kiküszöbölhetősége a mérési távolságok beállításával és a normálfeszültség mérhetősége. Hátrányként említendő a centrifugális hatások megjelenése, és hogy a nyírási sebesség a mérőgeometriából adódóan nem állandó [177]. A kísérleti adalékokat halmazállapotuknak megfelelően 25°C-on, esetenként -5°C-on, míg a polimer ömledékeket és hulladék elasztomer-tartalmú polimer blendeket 180°C-on, vagy 220°C-on vizsgáltam. Az adatokat RheoCompass szoftverrel dolgoztam fel és értékeltem.



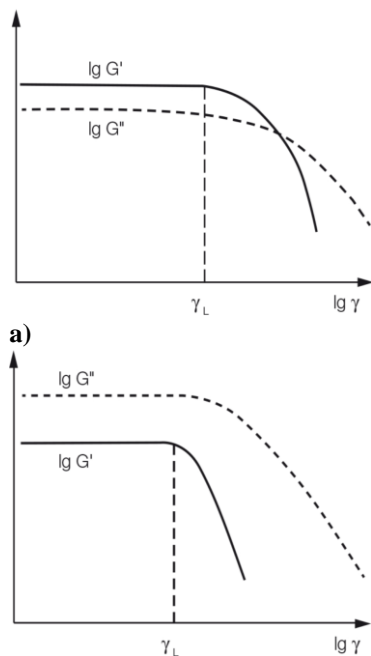
18. ábra Mérőgeometriák vázlata a) az oszcillációs mérésekhez alkalmazott lap-lap mérőgeometria, ahol  $H$  a lapok közti réstávolság és  $R$  a lap átmérője [178] és b) a torziós dinamikus mechanikai analízishez használt négyzetű rögzítő, ahol  $H_{akt}$  a minta kezdeti hossza,  $sz$  a szélessége és  $v$  a vastagsága [179].

#### a) Amplitúdó söprés

A polimerek viszkoelasztikus anyagok. Amennyiben a feszültség és a deformáció aránya csak az idő függvénye és független a feszültség nagyságától (konstans körülmények esetén), akkor lineáris viszkoelaszticitásról beszélhetünk, amely lineáris differenciálegyenlettel leírható. Túllépve a lineáris viszkoelaszticitás tartományát a viszkoelasztikus jellemzők már

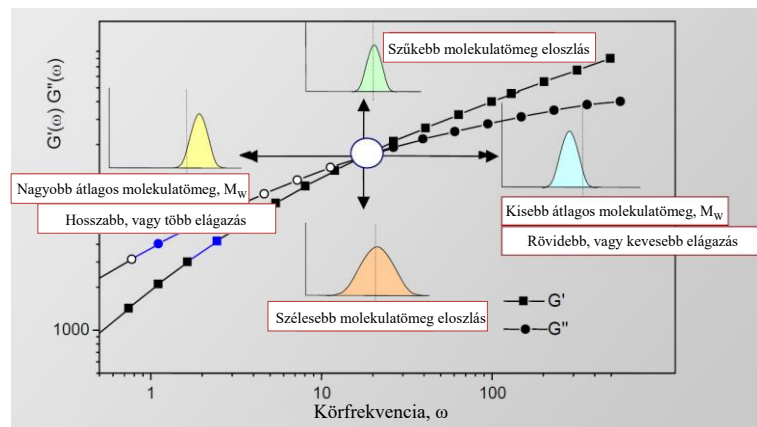


a feszültség nagyságától is függenek, a viselkedésük nem írható le lineáris differenciálegyenlettel [180]. Az amplitúdó sörpést legtöbb esetben a lineáris viszkoelasztikus tartomány (LVE) meghatározása céljából végzik, a mérés során állandó körfrekvencia mellett változtatják a nyírási amplitúdót. A viszkoelasztikus anyagok az oszcilláló erőhatás és a deformáció közötti fáziskésés mérésével jellemezhetők. A tulajdonságok az oszcillációs fáziskésés alapján meghatározott komplex modulusszal ( $G^*$ ) írhatók le, amely tárolási ( $G'$ ) és veszteségi ( $G''$ ) részből tevődik össze. A vizsgálatokhoz a polimer ömledékek mérése esetén jellemzően alkalmazott  $\omega=10$  rad/s körfrekvenciát állítottam be. A 19. ábra az amplitúdó sörpés jellemző görbéit mutatja be. Kis nyírási amplitúdó esetében a  $G'$  és  $G''$  is platót mutat, amely a minta szerkezetének változatlanására utal. Az LVE tartomány átlépését követően a növekvő deformáció hatására



19. ábra Amplitúdósörpés jellemző görbéi. Amennyiben az LVE tartományban a)  $G' > G''$ , a minta gélzerű vagy szilárd b)  $G'' > G'$  a minta folyadék [178].

a moduluszok csökkennek, melynek mértéke, azaz a görbék meredeksége információt nyújt arról, hogy a minta az irreverzibilis tartományban megfolyik (kisebb meredekség), vagy pedig eltörik-e (nagyobb meredekség).



20. ábra Keresztkötés nélküli polimer ömledék frekvenciasörpésének jellemző görbéi, a tárolási és veszteségi moduluszokból meghatározható molekulaszervezeti jellemzőkkel kiegészítve [178].

Polimer ömledékek mérésekor, amennyiben a moduluszok bármelyikében 5% változás következik be, ajánlatos azt a nyírási amplitúdót az LVE tartomány felső hataraként kezelni [181]. Amennyiben a nyírási amplitúdó meghaladja a  $\gamma_L$  értékét, vagyis az LVE tartomány felső határát, irreverzibilis szerkezeti változás, majd teljes tönkremenetel következik be.

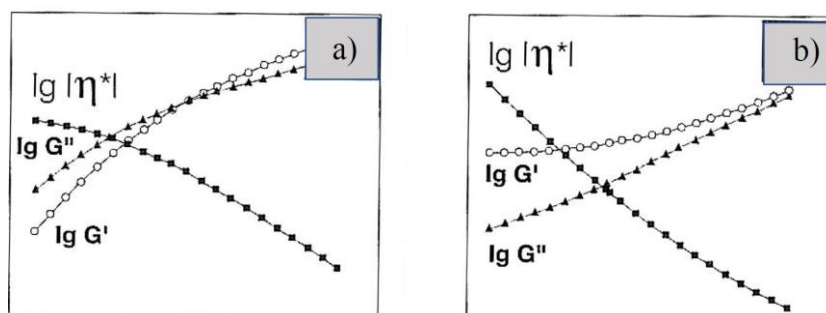
### b) Frekvenciasörpés

Frekvenciasörpéssel a minta időfüggő viselkedése vizsgálható. A rövid távú viselkedést (pl. szállítás alatti stabilitás) gyors mozgással (nagy körfrekvencia értéken), míg a hosszú

távú jellemzőket (pl. tárolás alatti stabilitás) lassú mozgással (kis körfrekvencia értéken) szimulálják. A vizsgálatokat az amplitúdó söprésrel előzetesen meghatározott LVE tartományon belül, a nyírási amplitúdót konstans értéken tartva, a körfrekvencia növelése mellett végzik. A frekvenciasöprésrel azonos típusú anyagok egymáshoz viszonyított belső szerkezeti jellemzői határozhatók meg (20. ábra). Keresztkötéseket nem tartalmazó polimer ömledékekre kis körfrekvencia tartományban  $G'' > G'$  reláció jellemző, míg nagyobb körfrekvenciák esetén a  $G' > G''$  összefüggés. A  $G'$  és  $G''$  görbék metszéspontját keresztezési körfrekvenciának ( $\omega_{co}$ ) nevezzük, amely értékes információkat (térhálósság, a polimer átlagos molekulatömege, a molekulatömeg eloszlása) nyújt a minták molekulászerkezeti különbségeiről. A frekvenciasöpréshez a nyírási amplitúdót minden esetben az LVE tartományban választottam meg, a körfrekvenciát 0,01–628 rad/s tartományban változtattam. A 21. ábra a keresztkötéseket tartalmazó és a keresztkötés nélküli polimer ömledékek moduluszainak és komplex viszkozitásának ( $\eta^*$ ) jelleggörbéit szemlélteti. Kis körfrekvencia tartományban a keresztkötés nélküli polimer ömledékek (21. ábra/a) nullviszkozitást ( $\eta_0$ ) mutatnak, vagyis platószerű szakasszal rendelkeznek. Ezen esetben a komplex viszkozitás értelmezhető, a nullviszkozitás arányos a tömeg szerinti átlagos molekulatömeggel. Mivel a nullviszkozitás ( $\omega=0$ ) fizikailag nem mérhető, ezért azt néhány esetben a RheoCompass szoftverbe beépített Carreau-Yasuda regresszió (6. egyenlet) segítségével becsültem.

$$\eta = (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot (1 + (\lambda \cdot \omega)^a)^{\frac{n-1}{a}} + \eta_\infty \quad 6. \text{ egyenlet}$$

ahol  $\eta$  a viszkozitás,  $\eta_0$  a nullviszkozitás,  $\eta_\infty$  a végtelenhez tartó viszkozitás,  $\lambda$  a relaxációs idő,  $\omega$  a körfrekvencia,  $a$  a Yasuda együttható és  $n$  dimenzió nélküli konstans.



21. ábra Modulusok és komplex viszkozitás jellemző görbéi a körfrekvencia függvényében a) keresztkötés nélküli b) keresztkötéseket tartalmazó polimer ömledékek esetén [178].

A keresztkötéseket tartalmazó polimer ömledékek (21. ábra/b) esetén különösen kis körfrekvencia tartományban  $G' > G''$  reláció jellemző, viszont a komplex viszkozitás nem értelmezhető, mert a körfrekvencia csökkenésével az a végtelenbe tart, így  $\eta_0$  sem adódik. Ekkor csak a  $G'$  és  $G''$  értékeket javasolt értelmezni. A nagyobb  $G'$  érték nagyobb térhálósodási fokot jelez. A megállapítások alapvetően tiszta polimerekre érvényesek [178].

### c) *Dinamikus mechanikai analízis*

Néhány hulladék elasztomer örleményt tartalmazó polimer esetében torziós dinamikus mechanikai analízist is végeztem, ehhez a próbatesteket négyszögletű rögzítővel (18. ábra/b) fixáltam a mérési pozícióba. Az amplitúdó söprés célja a töltőanyagok hatásának vizsgálata volt 25°C-on. A 10 mm x 2,4 mm x 40 mm geometriájú próbatesteket préselt lapból vágtam ki. Az adatokat RheoCompass szoftverrel dolgoztam fel.

#### 3.3.4. Kompatibilizáló adalékok analitikai vizsgálatai

##### *Savszám és elszappanosítás szám*

Savszám alatt definíció szerint 1 g kőolajtermék összes (vízben oldható és nem oldható) savtartalmának semlegesítéséhez szükséges kálium-hidroxid mennyiségét értjük, mg-ban kifejezve. A kopolimer adalék savszámát úgy határoztuk meg (7. egyenlet), hogy annak 0,5 g-ját 50 cm<sup>3</sup> toluolban feloldottuk, indikátorként metil-alkoholos fenolftalein oldatot használtunk. Az adalék feloldását követően 0,1 M kálium-hidroxid mérőoldattal addig titráltuk, míg az indikátor legalább 15 másodpercig rózsaszín maradt.

$$\text{Savszám} = \frac{\text{faktor} \times \text{fogyás (ml)} \times M_{\text{KOH}} \times \text{koncentráció (N)}}{\text{bemérés tömege (g)}} \quad 7. \text{ egyenlet}$$

Az elszappanosítási szám definíció szerint az a mg-ban kifejezett kálium-hidroxid mennyiség, amely 1 g mintában lévő összes szabad és kötött sav (észter) elszappanosításához szükséges. Az elszappanosítási szám meghatározásakor (8. egyenlet) a vizsgálandó anyag 1 g-ját 50 cm<sup>3</sup> toluolban oldottuk fel. Az oldás folyamatát melegítéssel és keveréssel segítettük elő, majd az így elkészített oldathoz hozzáadtunk 0,5 M alkoholos KOH-t. Az elszappanosítást intenzív forralás mellett 3 órán keresztül végeztük. Ezt követően az oldatot 0,5 M HCl-al titráltuk fenolftalein indikátor jelenlétében.

$$\text{Elszappanosítási szám} = \frac{(\text{vakpróba fogyás} - \text{titrálásnál fogyó HCl}) \times 0,5 \text{ M HCl} \times M_{\text{KOH}}}{2 \times \text{bemérés tömege (g)}} \quad 8. \text{ egyenlet}$$

##### *Gélkromatográfia*

Az adalékok molekulatömegének meghatározásához CECIL típusú gélkromatográfias rendszert alkalmaztunk. Eluensként stabilizált, HPLC tisztaságú tetrahidro-furánt (Scharlau) használtunk, melynek áramlási sebessége 1 ml/perc volt. A kromatográfias oszlopok hossza 300 mm, belső átmérője 7,5 mm, azok főbb jellemzőit a 22. -M Melléklet szemlélteti. A gélkromatográfias oszlopok és a detektor hőmérséklete egyaránt 35°C volt, a detektor érzékenysége pedig  $\frac{1}{2} \times 10^{-6}$  RIUFS. Az adatokat Breeze szoftverrel dolgoztuk fel.

##### *Reológia*

Az adalékok reológiai jellemzőit a 23. -M-26. -M Mellékletek tartalmazzák.

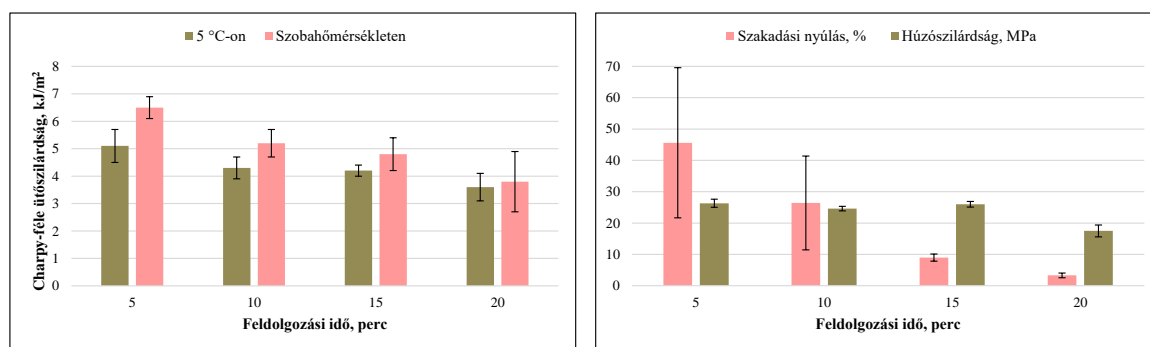
## 4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### 4.1. Feldolgozási idő hatása HDPE tulajdonságaira

Kísérleti tevékenységem során nagyrészt hulladék HDPE (w-HDPE) alapanyagot használtam, elsőként a hulladék polimer alapanyag tulajdonságainak változásait vizsgáltam a feldolgozási idő függvényében a későbbiekben előállított blendék optimális feldolgozási paramétereinek meghatározása céljából. A hulladék alapanyagban lejátszódó folyamatok és az ebből adódó mikroszerkezeti változások egyértelműbb azonosíthatósága érdekében párhuzamosan kereskedelmi polietilént (c<sub>1</sub>-HDPE) is vizsgáltam, melyet hasonló MFR értéke alapján választottam ki a hulladék alapanyaggal való jobb összehasonlíthatóság érdekében. A w-HDPE és c<sub>1</sub>-HDPE darálékot hengersizéken dolgoztam fel és négy különböző feldolgozási időtartamot (5 perc, 10 perc, 15 perc és 20 perc) alkalmaztam.

#### 4.1.1. Mechanikai vizsgálatok

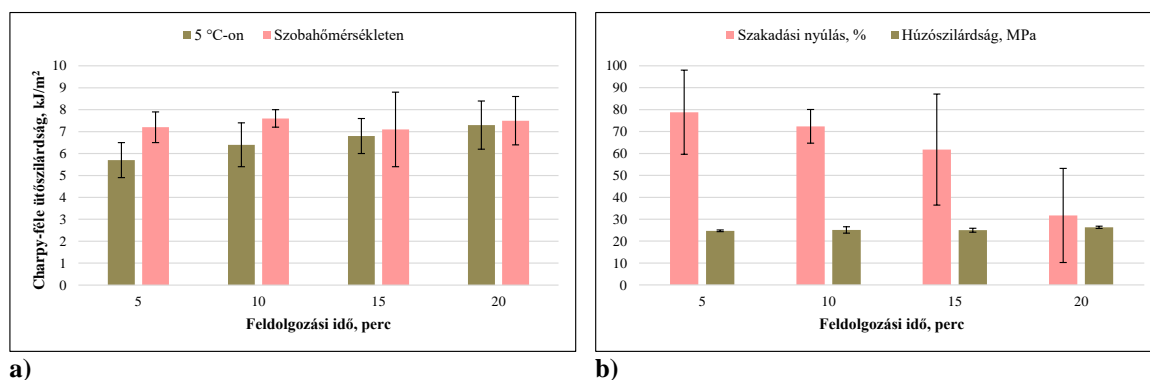
Elsőként a w-HDPE, majd a c<sub>1</sub>-HDPE mechanikai jellemzőit ismertetem a hengersizéken történt feldolgozási időtartamának függvényében. A szobahőmérsékleten mért Charpy-féle ütőszilárdság (22. ábra/a) 42%-kal csökkent, amennyiben a feldolgozás idejét 5 percről 20 percre növeltem, a szórás értéke is jelentősen emelkedett, amely jelezte a minta degradációjából adódó inhomogenitását.



a) 22. ábra Feldolgozási idő hatása a w-HDPE a) Charpy-féle ütőszilárdságára b) szakadási nyúlására és húzószilárdságára.

Az alacsony hőmérsékleten mért (5°C) ütőszilárdság értékeit kevésbé befolyásolta a feldolgozás időtartama, az 5 perces feldolgozási időt meghaladó minták értékei csaknem azonosak voltak. A húzószilárdságban (22. ábra/b) tapasztalt nagyobb mértékű csökkenés (33%) csak a maximális feldolgozási időt alkalmazva következett be, míg a szakadási nyúlás értékek (22. ábra/b) drasztikusan csökkentek a kiugró szórás értékekkel együtt. A húzómodulusz (27. -M Melléklet) a feldolgozás időtartama által legkevésbé befolyásolt tulajdonság, ahogy az várható volt. Tehát csupán a feldolgozási idő helyes megválasztásával már kedvező szinten tarthatók voltak a w-HDPE mechanikai jellemzői.

A kereskedelmi HDPE ( $c_1$ -HDPE) mechanikai jellemzőiben a várakozásoknak megfelelően a feldolgozási időt növelve kisebb mértékű változás következett be, mint a hulladékéban. A szobahőmérsékletű ütőszilárdság (23. ábra/a) és a húzószilárdság (23. ábra/b) gyakorlatilag változatlanok maradtak, a szakadási nyúlás (23. ábra/b) viszont a feldolgozási idő növelésével csökkenő tendenciát mutatott. 60%-os csökkenés volt megfigyelhető a feldolgozás idejét 5 percről 20 percre növelve, míg az 5°C-os ütőszilárdságban (23. ábra/a) 28%-os növekedés. A különböző hőmérsékleten mért ütőszilárdság értékek közti eltérés kiegyenlítődt a 10 perces feldolgozási időtartamot átlépve.



**23. ábra** Feldolgozási idő hatása a  $c_1$ -HDPE a) Charpy-féle ütőszilárdságára b) szakadási nyúlására és húzószilárdságára.

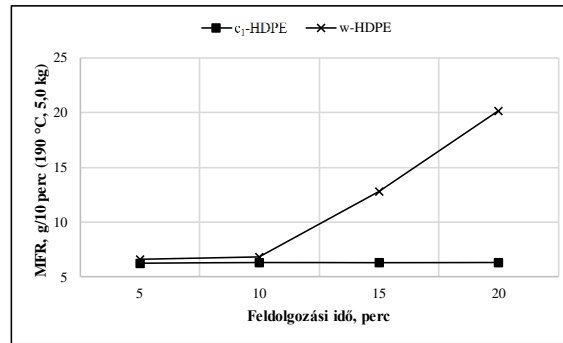
A húzómodulusban (28. -M Melléklet) nem volt jelentős változás a feldolgozási idő növelésének hatására. A mechanikai jellemzők mindegyikét tekintve (23. ábra és 28. -M Melléklet) azonban megállapítható, hogy a  $c_1$ -HDPE megközelítőleg 10 perces feldolgozásra lett stabilizálva, amely feltételezhetően az antioxidáns-tartalomnak volt köszönhető.

#### 4.1.2. Reológiai és szerkezetvizsgálatok

A w-HDPE mechanikai jellemzőiben a feldolgozási idő növelésével bekövetkező drasztikus csökkenést feltehetőleg degradációs folyamatok (termikus, oxidatív) okozták. A molekulatömeg változásának nyomonkövetése céljából a folyásindex mérés a degradáció számszerűsítésének legegyszerűbb módszere, így elsőként mindkét alapanyag folyásindexét megmértem a feldolgozási idő függvényében.

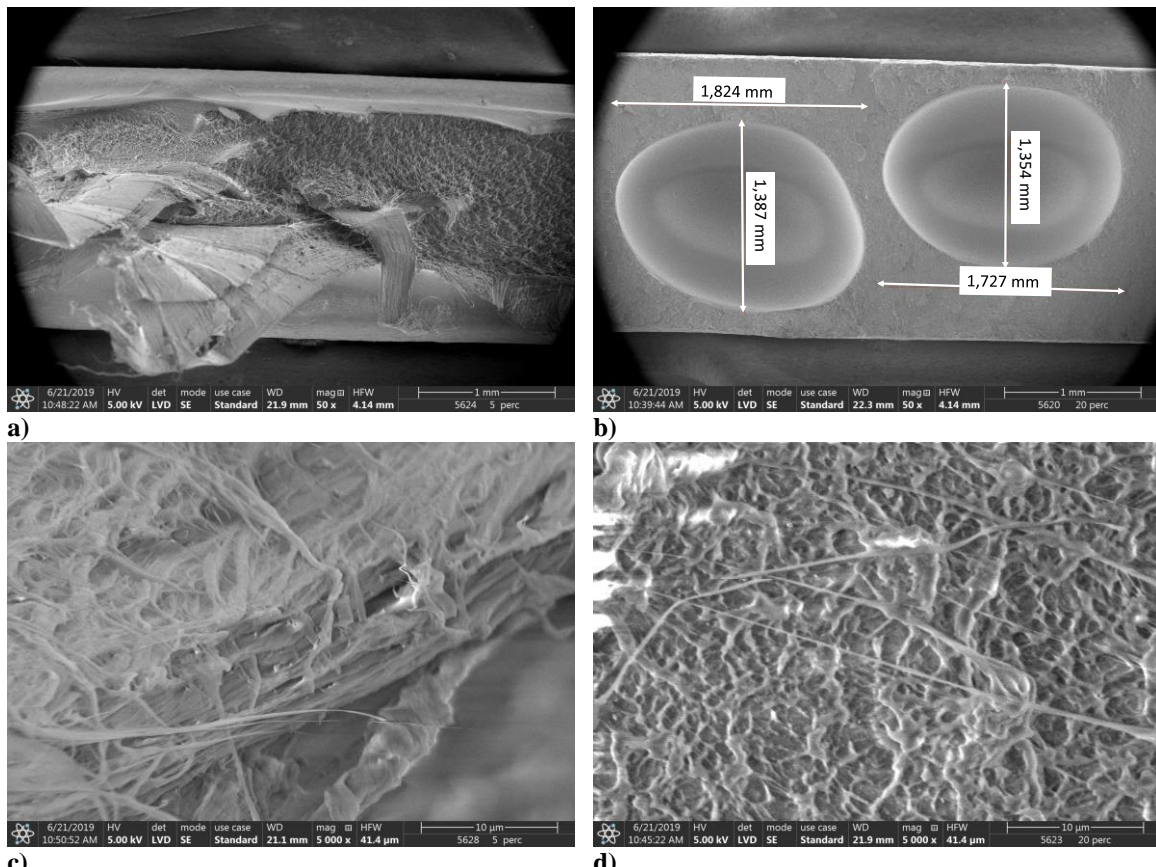
A folyásindex alapján (24. ábra) a w-HDPE szerkezete nem szenvedett drasztikus változást a hengerszéken töltött 10 perces időtartamig, azonban a kezdeti folyásindex (6,6 g/10 perc) 15 percig tartó feldolgozást követően közel duplájára (12,8 g/10 perc), illetve 20 perc alatt több, mint triplájára nőtt (20,2 g/10 perc), amelyet feltételezhetően a láncszakadástól és oxidációból eredő degradációs folyamatok okoztak. Kereskedelmi alapanyag esetében a még feldolgozatlan granulátum folyásindexe 6,2 g/10 perc volt, és ez az érték tizedes pontossággal megegyezett az 5 percig feldolgozott minta folyásindexével. Ellentétben a hulladékéval, a  $c_1$ -HDPE folyásindexét nem befolyásolta a feldolgozási idő, ugyanis

20 perces feldolgozás esetén mindössze 6,3 g/10 perc értékre növekedett. Az eredmények arra utaltak, hogy nem következett be molekulatömeg változás a c<sub>1</sub>-HDPE-ben.



24. ábra c<sub>1</sub>-HDPE és w-HDPE folyásindexe a feldolgozási idő függvényében.

A mechanikai jellemzők, valamint az MFR mérés eredményei alapján az 5 perces és 20 perces feldolgozott w-HDPE mintákat (25. ábra) választottam ki SEM felvételek készítéséhez. A kisebb nagyítású felvételeken jól látszik, hogy míg az 5 perces feldolgozott minta (25. ábra/a) légbuborékmentes szakadási felülettel rendelkezett, a 20 perces feldolgozott mintában (25. ábra/b) a polimer hőbomlására utaló légbuborékok keletkeztek.



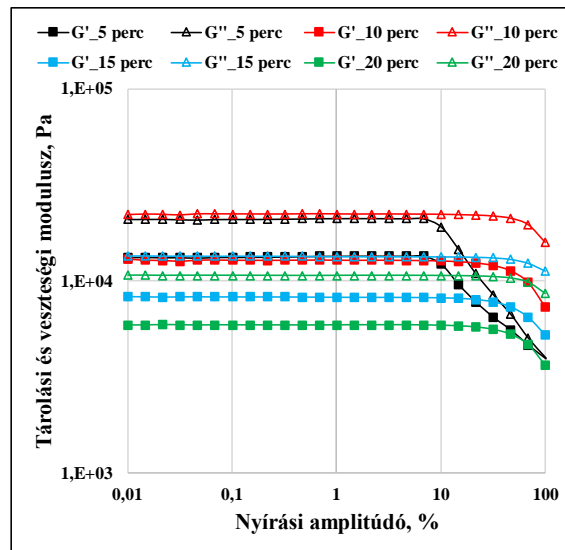
25. ábra 5 perces és 20 perces feldolgozott w-HDPE SEM felvételei a-b) 50x-es és c-d) 5000x-es nagyításban.

A légbuborékok gázképződést, degradációt (termikus, oxidatív) jelezhetnek. Az 5 perces feldolgozott minták szakadási felülete a nagyobb nagyítású felvételek alapján (25. ábra/c)



szálas szerkezetű volt, de a szálak hossza és átmérője nem volt egységes. A 20 perces feldolgozás (25. ábra/d) ridegebb szakadást okozott a mintákban, a szakadási felületen nem figyelhetőek meg elkülöníthető rétegek, amely feltehetőleg a hosszabb ideig fennálló nyírásnak köszönhető, inkább strukturáltabb szakadási felület volt azonosítható.

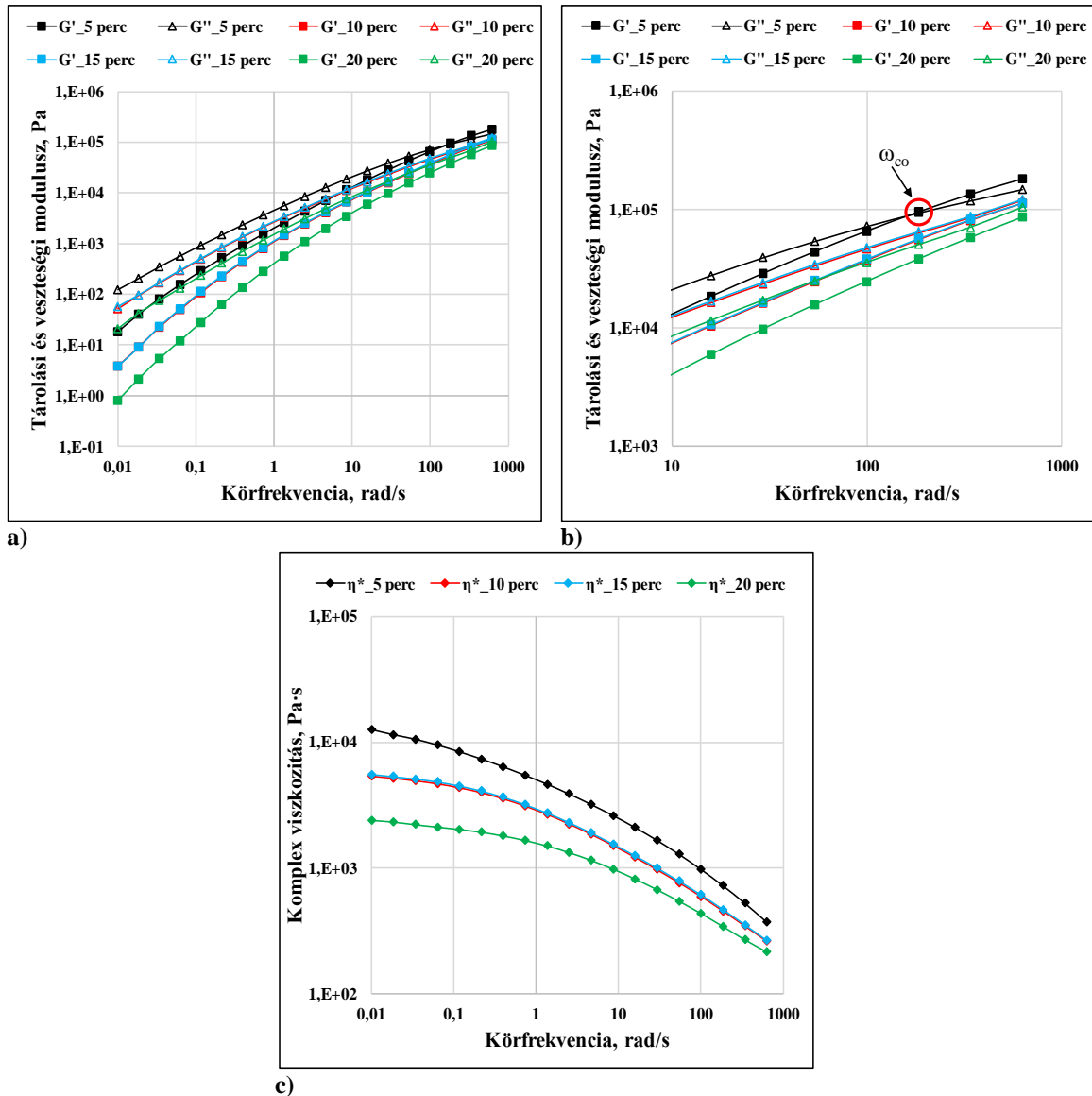
A szerkezeti változások vizsgálata céljából ömledék reológiai méréseket végeztem a 180°C-os feldolgozási hőmérsékleten. A w-HDPE minták amplitúdó sörpése (26. ábra) alapján a feldolgozási idő növelésével a tárolási- és veszteségi moduluszok csökkentek.



26. ábra Különböző feldolgozási idejű w-HDPE minták reogramja a nyírési amplitúdó függvényében;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ .

A moduluszok csökkenése egyértelműen utalt a hosszabb ideig feldolgozott minták mikroszerkezetének megváltozására, degradációjára. Az LVE tartományban a 20 perces feldolgozott minta tárolási modulusza átlagosan 44%-a volt az 5 perces feldolgozott mintáénak. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy az adott vizsgálati körülmények között az utóbbi minta szerkezeti stabilitása kétszerese volt a 20 perces feldolgozott mintáéhoz képest. Az egyes minták tárolási modulusza a saját LVE tartományukat átlépve annál nagyobb meredekséggel a kisebb nyírési amplitúdó hatására is csökkent (26. ábra), minél rövidebb ideig tartott a feldolgozás. Az LVE tartomány átlépése 5 perces és 20 perces feldolgozás esetében 7,7% ( $G' = 13309 \text{ Pa}$ ) és 17,6%-os ( $G' = 5791 \text{ Pa}$ ) nyírési amplitúdónál következett be, melynek oka a 20 perces feldolgozott minta esetén feltételezhetően az eleve tördelt polimer láncok jelenlétének megnövekedett hányada és a csökkent átlagos molekulatömeg. Az összehasonlíthatóság miatt a frekvenciasörpéshez 5% nyírési amplitúdót választottam. A w-HDPE frekvenciasörpésének reogramjai (27. ábra) alapján a minták egyike sem

tartalmazott keresztmetszeteket (21. ábra/b) egyrészt a moduluszok relációi (27. ábra/a), másrészt komplex viszkozitás görbék kezdeti platószerű szakasza alapján (27. ábra/c).



27. ábra Különböző feldolgozási idejű w-HDPE minták reogramja a körfrekvencia függvényében a) tárolási és veszteségi moduluszok  $\omega = 0,01-628$  rad/s tartományban b) tárolási és veszteségi moduluszok nagyított skálán =  $10-628$  rad/s tartományban c) komplex viszkozitások  $\omega = 0,01-628$  rad/s tartományban;  $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $\gamma = 5\%$ .

A nyugalmi helyzethez közeli állapotot, valamint a lassú mozgásokat leíró kis körfrekvenciák esetében a vizsgált minták viszkózus része volt a domináns ( $G'' > G'$ ), vagyis az energia nagy része disszipálódott (27. ábra/a). Nagyobb körfrekvencia értékeknél a  $G'$  és  $G''$  görbék közelítették egymást, 5 perces feldolgozott minta esetében pedig  $\omega_{co} = 168,6$  rad/s keresztelési körfrekvenciánál ( $G' = G'' = 90\,584$  Pa) metsztek egymást (27. ábra/b). Ezen érték felett tehát a minta elasztikus jellege vált dominánssá, azaz több energiát tudott tárolni, mint amennyi disszipálódott. A  $\omega_{co}$  vertikális és horizontális elhelyezkedése a reogramon számos molekulaszervezeti információt nyújthat a vizsgált anyagokról. Jelen esetben



megállapítható, hogy a vizsgált frekvencia tartományon belül egyedül az 5 perces feldolgozott minta esetében adódott keresztelési körfrekvencia (27. ábra/b), így annak a legnagyobb az átlagos molekulatömege, hosszabb láncokkal, esetlegesen több elágazással rendelkezik (20. ábra). A komplex viszkozitás görbék (27. ábra/c) kezdetben platószerű szakasszal rendelkeztek, de már kis körfrekvenciák alkalmazásakor megfigyelhető volt a szerkezeti hatás, a minták nem newtoni folyadékként viselkedtek. A Carreau-Yasuda

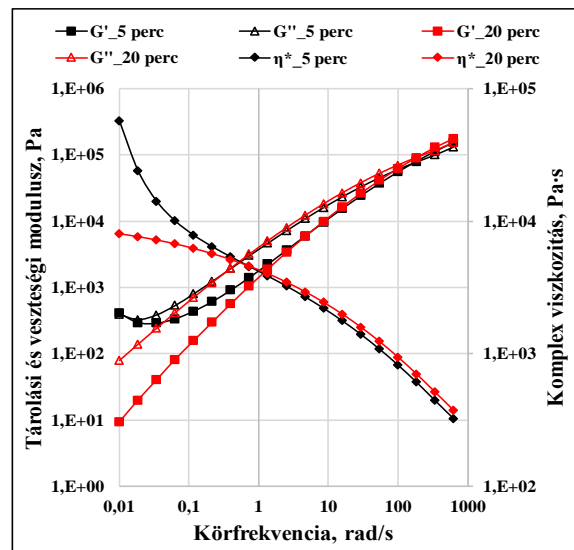
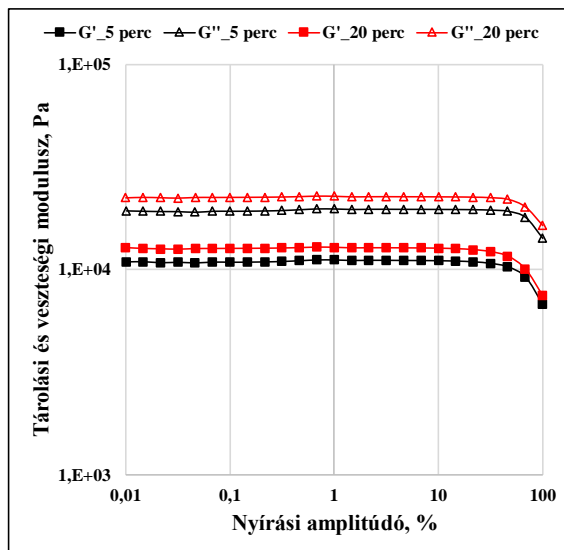
11. táblázat Különböző feldolgozási idejű w-HDPE minták Carreau-Yasuda regresszióval meghatározott nullviszkozitása

w-HDPE feldolgozási ideje	$\eta_0$ , Pa·s
5 perc	$2,749 \cdot 10^4$
10 perc	$6,189 \cdot 10^3$
15 perc	$6,538 \cdot 10^3$
20 perc	$2,600 \cdot 10^3$

regresszió segítségével (6. egyenlet) meghatároztam a minták nullviszkozitását (11. táblázat), amely arányos a tömeg szerinti átlagos molekulatömeggel. Az 5 perces feldolgozott mintának volt a legnagyobb a komplex viszkozitása, vagyis a legnagyobb

molekulatömege, ahogyan az várható is volt. Minél nagyobb volt a feldolgozás időtartama, annál nagyobb tartományban volt jellemző a platószerű szakasz, és kisebb meredekségű a csökkenés. A frekvenciasöpítés eredményei alátámasztják a mechanikai jellemzőket, a komplex viszkozitás gyakorlatilag fordítottan változott az MFR értékekkel (24. ábra).

A c<sub>1</sub>-HDPE esetében a mechanikai jellemzők (23. ábra és 28. -M Melléklet) és az MFR mérés eredményei (24. ábra) alapján csak az 5 perces és 20 perces feldolgozott mintákat választottam ki ömledék reológiai mérésekre. Az amplitúdó söprésrel kapott tárolási és veszteségi moduluszok (28. ábra/a) között adódott némi különbség a 20 perces feldolgozott minta javára, melyet az üttö- és húzószilárdság (23. ábra/a-b) értékek alá is támasztottak.



a) 28. ábra Különböző feldolgozási idejű c<sub>1</sub>-HDPE minták reogramja a) a nyírási amplitúdó függvényében; T = 180°C,  $\omega = 10$  rad/s b) a körfrekvencia függvényében; T = 180°C,  $\gamma = 10\%$ .

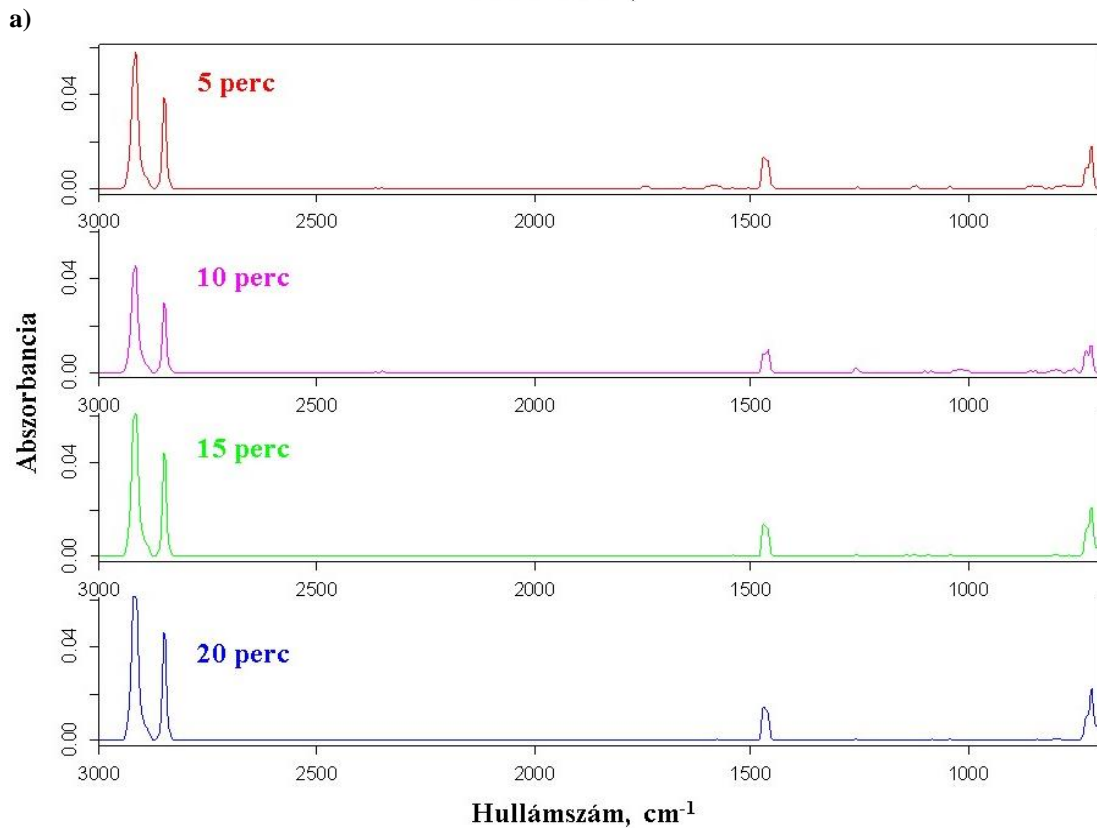
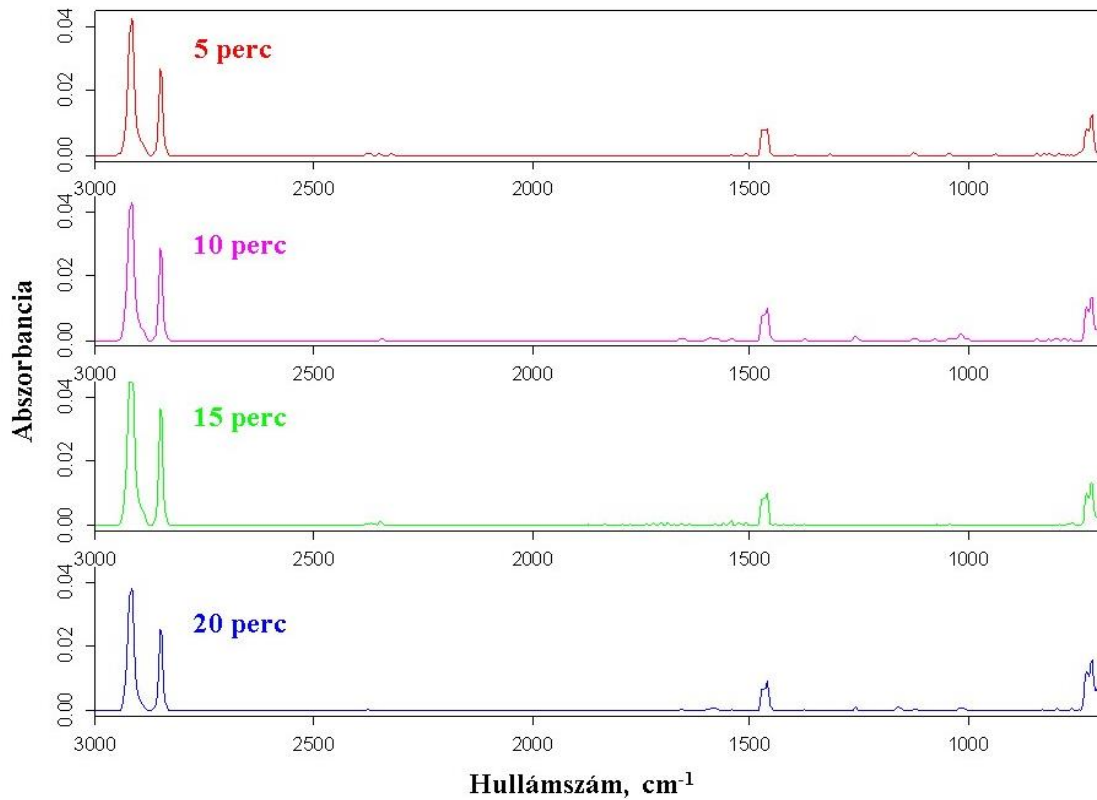
Az LVE tartomány határértékében (%) (28. *ábra/a*) azonban jelentős eltérés nem volt megfigyelhető (26,8%/G'=10796 Pa - 5 perc és 25,4%/G'=12379 Pa - 20 perc). A frekvenciasöpítéshez 10% nyírási amplitúdót választottam. Az 5 percig és 20 percig tartó feldolgozás között azonban jelentős különbség jelentkezett a frekvenciasöpítés alapján mind a moduluszok, mind a komplex viszkozitás (28. *ábra/b*) görbéinek lefutásában. A tárolási- és veszteségi moduluszok értékei szemmel láthatóan nagyobbak voltak 5 perces feldolgozáskor a 20 perceshez képest. Kis körfrekvencia tartományban megfigyelhető volt, hogy az 5 percig feldolgozott minták tárolási- és veszteségi modulusz értékei nem kezdtek el azonnal növekedni a körfrekvencia növelésének hatására, vagyis a makromolekuláris láncoknak még volt idejük visszarendeződni [182]. A moduluszok kis körfrekvenciákon (0,010-0,116 rad/s) tapasztalható platója jól számszerűsíthető a veszteségi tényezővel ( $\tan \delta = G''/G'$ ), amely a minta elasztikus jellegét határozza meg. A 12. táblázat alapján jól látható, hogy kis körfrekvenciákon jelentős eltérés adódott az 5 percig és 20 percig feldolgozott c<sub>1</sub>-HDPE minták veszteségi tényezői között.

**12. táblázat 5 percig és 20 percig feldolgozott c<sub>1</sub>-HDPE kis frekvenciatartományhoz tartozó veszteségi tényezői.**

Körfrekvencia, rad/s	c <sub>1</sub> -HDPE (veszteségi tényező)	
	5 perc	20 perc
0,0100	1,0	8,5
0,0185	1,1	7,0
0,0341	1,3	6,0
0,0630	1,6	5,1
0,1160	1,8	4,5

Minél kisebb a veszteségi tényező, annál inkább rugalmas jellegű (elasztikus) az ömledék az adott frekvencián. Amennyiben nem tapasztalható relaxáció kis frekvencia tartományban, akkor az kizárja, hogy egyenes láncú polimerrel van dolgunk [182]. Az 5 percig feldolgozott minták moduluszai esetében tapasztalt relaxáció alátámasztotta a kiemelkedő szakadási nyúlást (23. *ábra/b*), mint az egyetlen olyan mechanikai jellemzőt, amelyben látványos eltérés volt tapasztalható a feldolgozási idő növelésének hatására. A 20 percig feldolgozott minta frekvenciasöpítéssel nyert görbéinek lefutása gyakorlatilag megegyezett a w-HDPE görbéivel (27. *ábra/a*), amelyek klasszikusan polietilénre jellemző görbék voltak [182-185]. Az eltérő feldolgozási idejű w-HDPE és c<sub>1</sub>-HDPE legalább 5 mintavételezésből származó spektrumai 3000 cm<sup>-1</sup>-700 cm<sup>-1</sup> hullámszám tartományban láthatók (29. *ábra*). Mindkét alapanyag esetében négy jellegzetes szénhidrogén rezgés volt azonosítható. Két rezgés jelent meg 3000 cm<sup>-1</sup>-2800 cm<sup>-1</sup> hullámszám tartományban, az egyik 2920 cm<sup>-1</sup> elnyelési hullámszámnál, amely a metilén csoport aszimmetrikus vegyértékrezgése ( $\nu_{as}CH_2$ ), valamint ennek szimmetrikus párja ( $\nu_sCH_2$ ) 2852 cm<sup>-1</sup>-nél. A metilén csoport síkbeli aszimmetrikus

deformációs rezgése ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$ )  $1463\text{ cm}^{-1}$ -nél volt azonosítható, a  $721\text{ cm}^{-1}$ -nél látható síkbeli szimmetrikus deformációs rezgés pedig a metilén csoportokból felépülő láncot jelezte.



b)  
29. ábra Különböző feldolgozási idejű a) w-HDPE és b) c<sub>1</sub>-HDPE spektrumai  $3000\text{ cm}^{-1}$ - $700\text{ cm}^{-1}$  hullámszám tartományban.

A 13. táblázat mutatja be a kereskedelmi és hulladék alapanyag jellemző rezgéseikhez tartozó integrált területeinek arányát. A spektrumok felvételéhez legalább öt mintavételi pontot választottam, és az ebből adódó átlagértéket tüntettem fel. Az oxigéntartalmú-/metilén csoportok FT-IR területarányának megoszlását a 29. -M Melléklet tartalmazza.

**13. táblázat w-HDPE és c<sub>1</sub>-HDPE jellemző vegyérték- és vázrezgéseikhez tartozó integrált FT-IR területek aránya.**

Alapanyag típusa	Feldolgozás időtartama	Integrált területek aránya, %			
		A		B	
		2960 cm <sup>-1</sup>	2920 cm <sup>-1</sup>	1260 cm <sup>-1</sup>	2960 cm <sup>-1</sup>
w-HDPE	5 perc	1,24	98,76	62,94	37,06
	20 perc	0,39	99,61	89,93	10,17
c <sub>1</sub> -HDPE	5 perc	0,24	99,76	93,45	6,55
	20 perc	0,70	99,30	81,86	17,94

Az integrálást „B módszerrel” végeztem [176]. Az eltérő feldolgozási időkhöz köthető metilén- és metil csoportokhoz, valamint oxigéntartalmú csoportokhoz (v<sub>as</sub>C–O) tartozó aszimmetrikus vegyérték- és vázrezgések alapján következtettem a lehetségesen lejátszódó degradációs mechanizmusok (láncszakadás, oxidáció) természetére és dominanciájára a reológiai mérések kiegészítése és alátámasztása céljából. A metil és metilén csoportok aszimmetrikus vegyértékrezgése 2960 cm<sup>-1</sup> és 2920 cm<sup>-1</sup> elnyelési hullámszámnál, az oxigéntartalmú csoportok vázrezgése pedig 1260 cm<sup>-1</sup> hullámszámnál volt azonosítható. Elsőként a metil/metilén csoportok FT-IR területarányát (A) tekintve megállapítottam, hogy az 5 percig feldolgozott w-HDPE-ben azonosíthatók legintenzívebben láncszakadásra utaló jelek, az oxidációs folyamatok (oxigéntartalmú-/metil csoportok FT-IR területaránya - B) ekkor még kevésbé lehettek dominánsak. A 20 percig feldolgozott mintában azonban már jóval inkább teret nyerhetett az oxidáció, valamint a metil csoport aránya is csökkent a metilénhez képest (A). A metil csoport FT-IR területarányának csökkenése az oxigéntartalmú csoportok megjelenése mellett (B) több okból eredhet. Az aldehidekre jellemző 2830 cm<sup>-1</sup>-2695 cm<sup>-1</sup> elnyelési hullámszám tartományban vegyértékrezgés nem jelent meg a spektrumban, így az aldehidek jelenlétét kizártam. Ketonok karbonil vegyértékrezgése jellemzően 1710 cm<sup>-1</sup> elnyelési hullámszámnál azonosítható, azonban itt sem találtam csúcsot. A többszöri mintavételezés során egyes spektrumokon 1735 cm<sup>-1</sup> elnyelési hullámszámnál jól azonosítható csúcsot figyeltem meg (30. -M Melléklet), amely feltehetőleg észter csoportban lévő karbonilekhez volt köthető. A kereskedelmi alapanyag esetében viszont a lejátszódó degradációs mechanizmusok sorrendisége fordított volt a hulladéknál tapasztaltakhoz képest (13. táblázat). 5 perces feldolgozás mellett minimális láncszakadásra, inkább oxidációra utalt az arány változása, vagyis feltehetőleg a c<sub>1</sub>-HDPE-ben lévő antioxidánsok hatása a vizsgált körülmények között még nem érvényesült. Növelve

a feldolgozás időtartamát, az oxidáció visszaszorulását tapasztaltam, amely nagy valószínűséggel a  $c_1$ -HDPE-ben lévő antioxidáns adalékok aktiválódását jelezte.

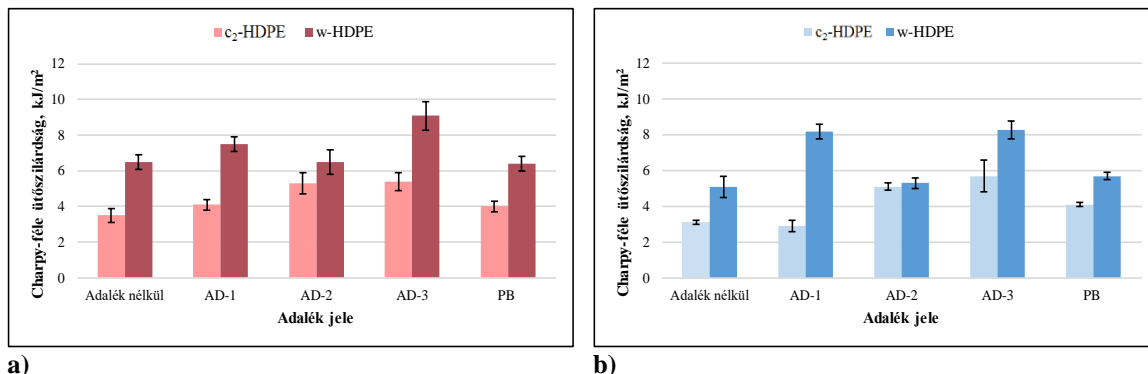
A különböző feldolgozási idők vizsgálata alapján az 5 perces időtartamot választottam a w-HDPE minták feldolgozására. Habár a 10 perces feldolgozási idő alkalmazásával kapott eredmények is kedvezőek voltak, de az idő- és energiahatékonyságot is figyelembe véve egyértelműen az 5 perces feldolgozás bizonyult kedvezőbbnek. Az utóbbi mellett szólt a kimagasló szakadási nyúlás is, melynek szórása adalékolással feltételezésem szerint a minták homogenitásának javításán keresztül tovább csökkenthető.

## 4.2. Kompatibilizáló adalékok hatása HDPE-ben

Az optimális feldolgozási idő meghatározását követően néhány egymástól funkciócsoportok arányában eltérő kísérleti kompatibilizáló adalékot (AD-1, AD-2, AD-3), valamint összehasonlításképpen egy kereskedelmi forgalomban elérhető adalékot (PB) kevertem  $c_2$ -HDPE-hez (HOSTALEN GC 7260) és w-HDPE-hez 0,2%-ban. Célom az esetlegesen lejátszódó folyamatok azonosítása, az adalékolás hatásának és a változások adalékszerkezeti okainak feltárása volt. Azért kevertem kompatibilizáló adalékokat a kísérleti és kereskedelmi HDPE-be is, hogy pontosabban tudjam azonosítani a hulladék alapanyagban lejátszódó folyamatokat, azt a kereskedelmihez hasonlítva, továbbá megalapozva a későbbiekben tanulmányozott w-HDPE/hulladék elasztomer blendék kompatibilizálhatóságának vizsgálatát, kizárva az így már ismert w-HDPE/adalék hatásokat.

### 4.2.1. Mechanikai vizsgálatok

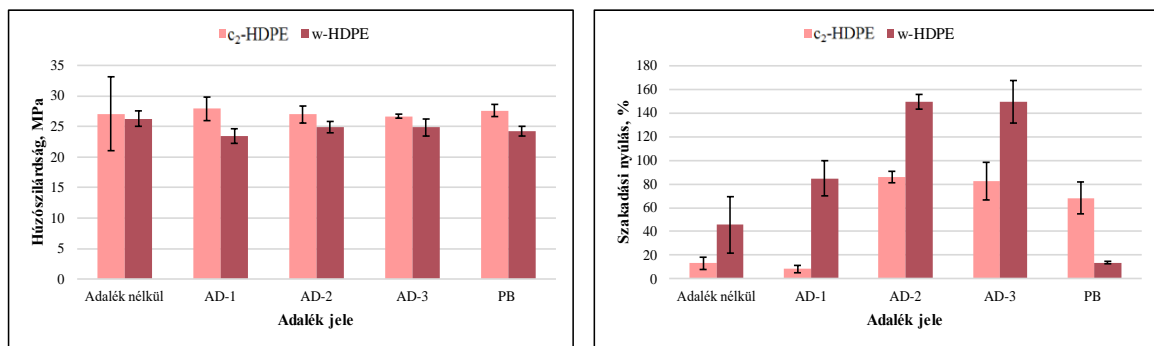
A Charpy-féle ütőszilárdság értékeit (30. ábra) tekintve megállapítottam, hogy minden kísérleti adalék bekeverésével jelentős javulás volt elérhető a kereskedelmihez képest a polimer eredetétől függetlenül. Az AD-1 és AD-3 adalékok hozzáadásával a w-HDPE szobahőmérsékleten mért ütőszilárdsága (30. ábra/a) 15%-kal és 40%-kal javult, míg 5°C-on (30. ábra/b) a javulás mértéke 61%-nak és 63%-nak adódott.



30. ábra Adalékolás hatása  $c_2$ -HDPE és w-HDPE ütőszilárdságára a) szobahőmérsékleten b) 5°C-on.

A  $c_2$ -HDPE-ben az AD-3 adalék szintén kiemelkedően teljesített, amely az ütőszilárdságot 54%-kal és 84%-kal javította szobahőmérsékleten és 5°C-on. A PB bekeverése érdemleges javulást nem okozott sem a kereskedelmi, sem pedig a hulladék alapanyag ütőszilárdságában egyik vizsgálati hőmérsékleten sem. A húzószilárdságban (31. ábra/a) nem következett be jelentős változás adalékolás hatására, azonban  $c_2$ -HDPE esetében számottevően csökkent a szórás értéke az adalék nélküli mintáéhoz képest, ami már önmagában előrelépést jelent.

A szakadási nyúlás értékeiben (31. ábra/b) kísérleti adalékok hatására kiugró növekedés következett be hulladék és kereskedelmi alapanyag esetében egyaránt, míg a PB csak a  $c_2$ -HDPE szakadási nyúlását tudta javítani. A w-HDPE szakadási nyúlása AD-2 és AD-3 hozzáadásával több mint háromszorosára volt növelhető, a  $c_2$ -HDPE értéke pedig közel hatszorosa lett ugyanezen adalékok bekeverésével, ráadásul az AD-2 adalékkal a szórás is minimalizálható volt. Külön említésre méltó, hogy még az AD-1 adalékkal is közel azonos szakadási nyúlás volt elérhető w-HDPE-ben, mint PB-vel a  $c_2$ -HDPE-ben.



a) b)  
31. ábra Adalékolás hatása  $c_2$ -HDPE és w-HDPE a) húzószilárdságára és b) szakadási nyúlására.

A húzómoduluszt nem befolyásolta kiugróan az adalékolás sem hulladék, sem pedig kereskedelmi alapanyag esetében (31. -M Melléklet). Adalékolás hatására minden esetben kismértékben csökkent a w-HDPE húzómodulusza, de emellett a szórás is, míg a  $c_2$ -HDPE húzómodulusza gyakorlatilag stabilizálódott, nagyságrendi változás nem következett be.

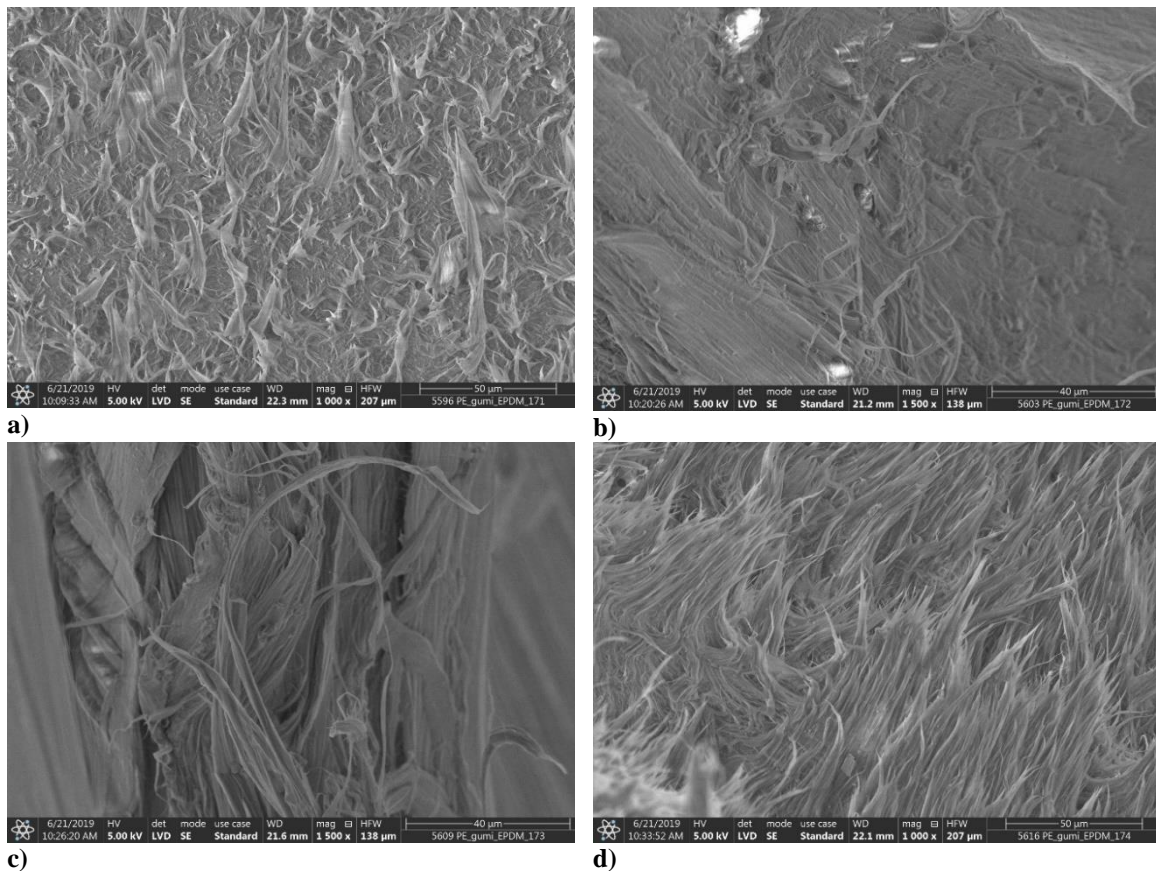
#### 4.2.2. Reológiai és szerkezetvizsgálatok

A kísérleti adalékok közül az AD-1 és AD-2 között adódott a legnagyobb eltérés a w-HDPE és  $c_2$ -HDPE minták mechanikai jellemzői alapján, így ezután a két adalékot tartalmazó minták szakadási felületét pásztázó elektronmikroszkóppal (32. ábra) vizsgáltuk. Az AD-1 kísérleti adalék hatására a  $c_2$ -HDPE (32. ábra/a) szakadását minimális alakváltozás kísérte, szakadási nyúlása kisebb lett, mint az adalékoltalan mintáé. A szakadás azonban mégsem jellemezhető teljesen rideg törésként, keletkeznek szálak, azoknak a teljes felületre eső gyakorisága jelentősen ritkább az AD-2 adalékkal kompatibilizált minták szakadási felületén (32. ábra/c) látottakhoz képest. A w-HDPE szakadási felülete szálak volt AD-1 hatására



(32. ábra/b), de inhomogén – szinkronban a húzómechanikai jellemzőkkel. A kedvező szakadási nyúlás tükröződik az AD-2 adalékkal kompatibilizált c<sub>2</sub>-HDPE minta (32. ábra/c) SEM felvételén is. Bár a szakadási felület nem volt egységes a szálak geometriáját tekintve, szálas szerkezet alakult ki, kiemelkedően hosszú szálakkal. A w-HDPE-ben (32. ábra/d) elért kiugróan magas szakadási nyúlás érték mellett a szórás is minimális volt AD-2 bekeverésével, erre jól rámutat az is, hogy a szakadási felületen egységes geometriával rendelkező szálak jelentek meg, a hosszukat és átmérőjüket tekintve egyaránt.

A c<sub>2</sub>-HDPE és w-HDPE minták MFR mérésének eredményei alapján (32. -M Melléklet) nem következett be érdemleges változás a molekulatömegben az adalék hozzáadásának hatására.

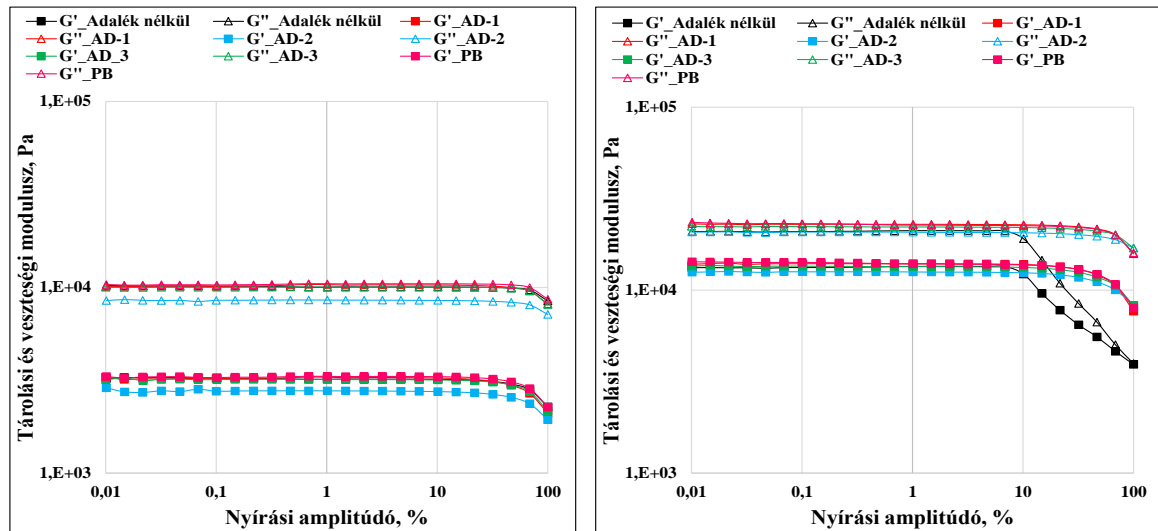


32. ábra AD-1 adalékkal kompatibilizált a) c<sub>2</sub>-HDPE és b) w-HDPE, valamint AD-2 adalékkal kompatibilizált c) c<sub>2</sub>-HDPE és d) w-HDPE.

A mechanikai jellemzőkben bekövetkező, adalékszerkezetre visszavezethető változások mélyrehatóbb megismerése céljából megmértem az adalékot tartalmazó c<sub>2</sub>-HDPE és w-HDPE minták ömledék reológiai jellemzőit is (33. ábra-35. ábra).

A c<sub>2</sub>-HDPE (33. ábra/a) LVE tartománya (14. táblázat) adalékolás hatására nem változott jelentősen a w-HDPE-éhez (33. ábra/b) képest, az utóbbi jól látható módon kitolódott. Kísérleti adalékok hozzáadása következtében átlagosan megduplázódott az LVE tartomány határa (14. táblázat), amely a gyakorlatban annyit jelent, hogy az adalékolt minták

feldolgozás közben kevésbé „nyíródnak el”, azaz stabilabbak. A PB adalék összességében a kísérletiekhez hasonló hatását gyakorolt. Érdekességként említhető azonban, hogy a c<sub>2</sub>-HDPE LVE tartományának határát a legnagyobb mértékben a PB tolta ki, míg a w-HDPE-ét a legkevésbé a kísérleti adalékokkal összehasonlítva. A tárolási és veszteségi modulusok értékei közti különbség nagyobb volt c<sub>2</sub>-HDPE alapanyag esetében, azaz a görbék távolabb estek egymástól. Ez azt jelenti, hogy a kereskedelmi alapanyag inkább viszkózus jelleget mutatott a hulladékhoz képest, amely pedig elasztikusabb volt.



a) b)  
 33. ábra Kísérleti és kereskedelmi adalékokkal kompatibilizált a) c<sub>2</sub>-HDPE b) w-HDPE minták reogramja a nyírási amplitúdó függvényében; T = 180°C, ω = 10 rad/s.

Mindkét reogramon megfigyelhető (33. ábra/a-b), hogy az AD-2 jelű adalék okozott szemmel látható csökkenést mindkét modulus értékében kis és nagy körfrekvenciák esetében is. Az amplitúdó söprés eredménye alapján a további vizsgálatokhoz 5% nyírási amplitúdót választottam, hogy a mintákat azonos paraméterek mellett lehessen vizsgálni.

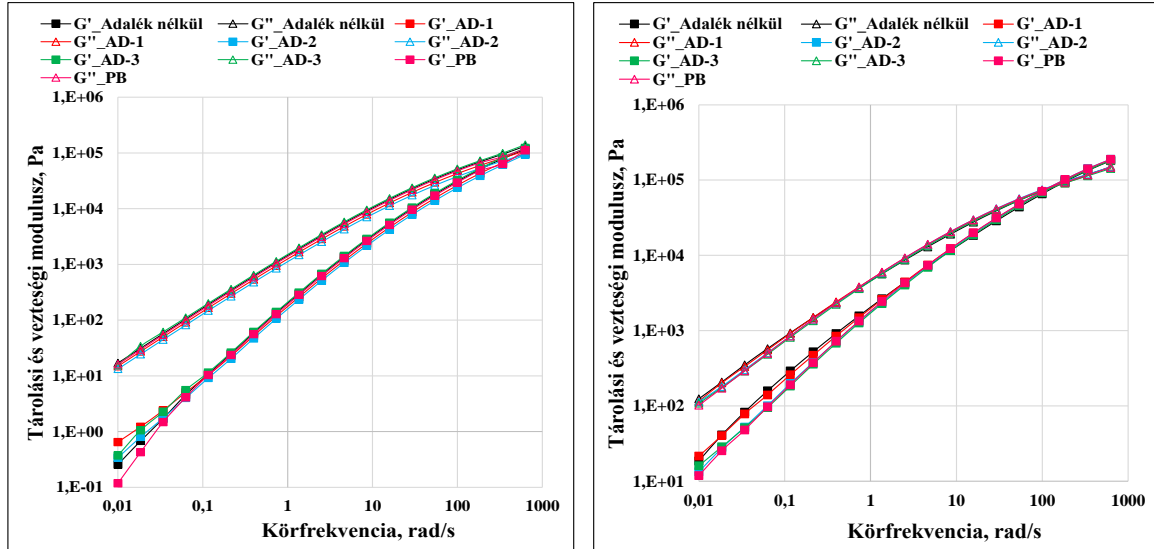
14. táblázat Adalékotlan és adalékolt c<sub>2</sub>-HDPE és w-HDPE LVE tartományának határa.

	Adalék jele	LVE tartomány határa		Adalék jele	LVE tartomány határa		
		%	Pa		%	Pa	
c <sub>2</sub> -HDPE	Adalék nélkül	26,5	3135	w-HDPE	Adalék nélkül	7,74	13309
	AD-1	33,0	3102		AD-1	15,9	13557
	AD-2	30,6	2857		AD-2	14,0	12240
	AD-3	31,1	3088		AD-3	13,3	13125
	PB	33,1	3198		PB	12,2	13671

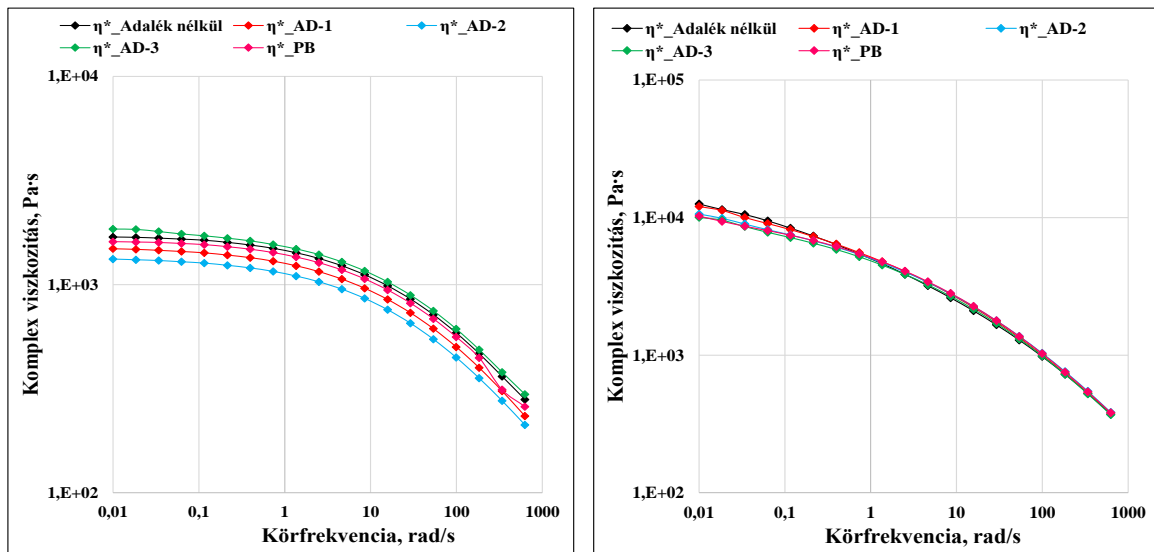
A frekvenciasöprés eredményei alapján (34. ábra) a w-HDPE nagyobb átlagos molekulatömegű, mint az originális alapanyag, amit a keresztezési körfrekvencia horizontális pozíciója, illetve már az MFR mérés (32. -M Melléklet) is jelzett. c<sub>2</sub>-HDPE alapanyag esetében nem is adódott keresztezési körfrekvencia adott vizsgálati körülmények között. A c<sub>2</sub>-HDPE és w-HDPE közti szerkezeti különbségből adódóan a komplex viszkozitás (35. ábra) körfrekvencia függvényében felvett lefutási görbéiben is adódtak



eltérések. A  $c_2$ -HDPE görbéinek kezdeti szakaszán kis körfrekvenciák esetében azonosítható volt platószerű szakasz, a w-HDPE komplex viszkozitása a kezdetektől inkább csökkenő tendenciát mutatott. A frekvenciasöpítés eredményeit a minták FT-IR spektrumainak bemutatását követően fejtettem ki részletesebben, összefüggéseket keresve azok között.



a) b)  
34. ábra Adalék nélküli és adalékolt a)  $c_2$ -HDPE és b) w-HDPE tárolási és veszteségi modulusza a körfrekvencia függvényében;  $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $\gamma = 5\%$ .

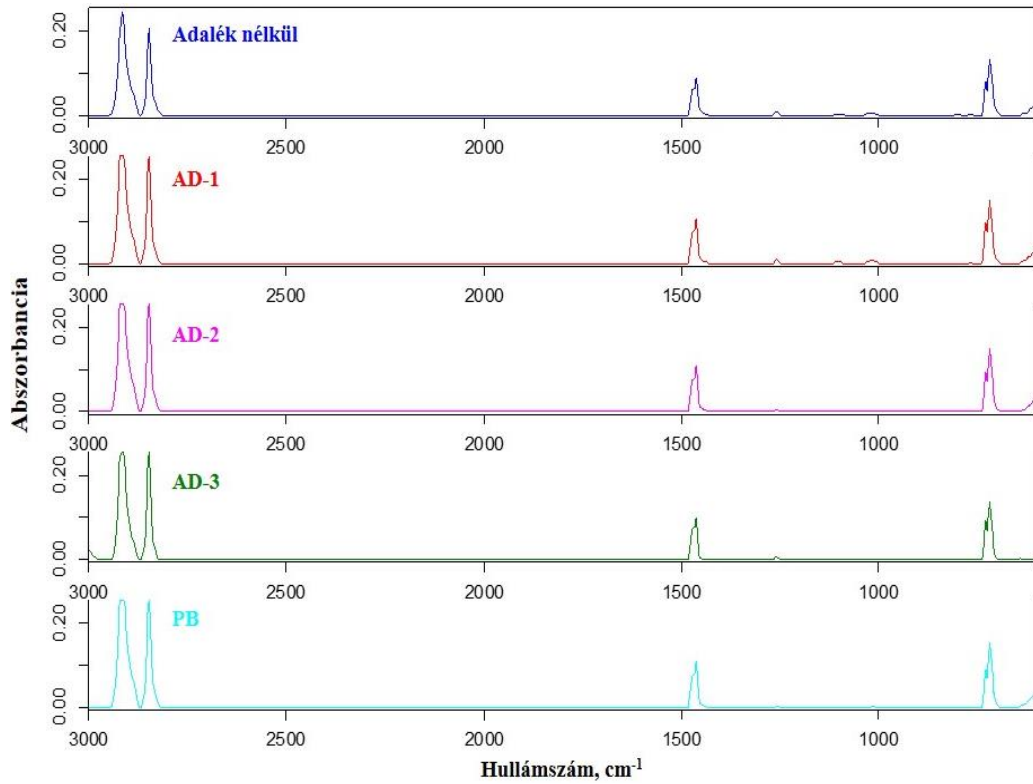


a) b)  
35. ábra Adalék nélküli és adalékolt a)  $c_2$ -HDPE és b) w-HDPE komplex viszkozitása a körfrekvencia függvényében;  $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $\gamma = 5\%$ .

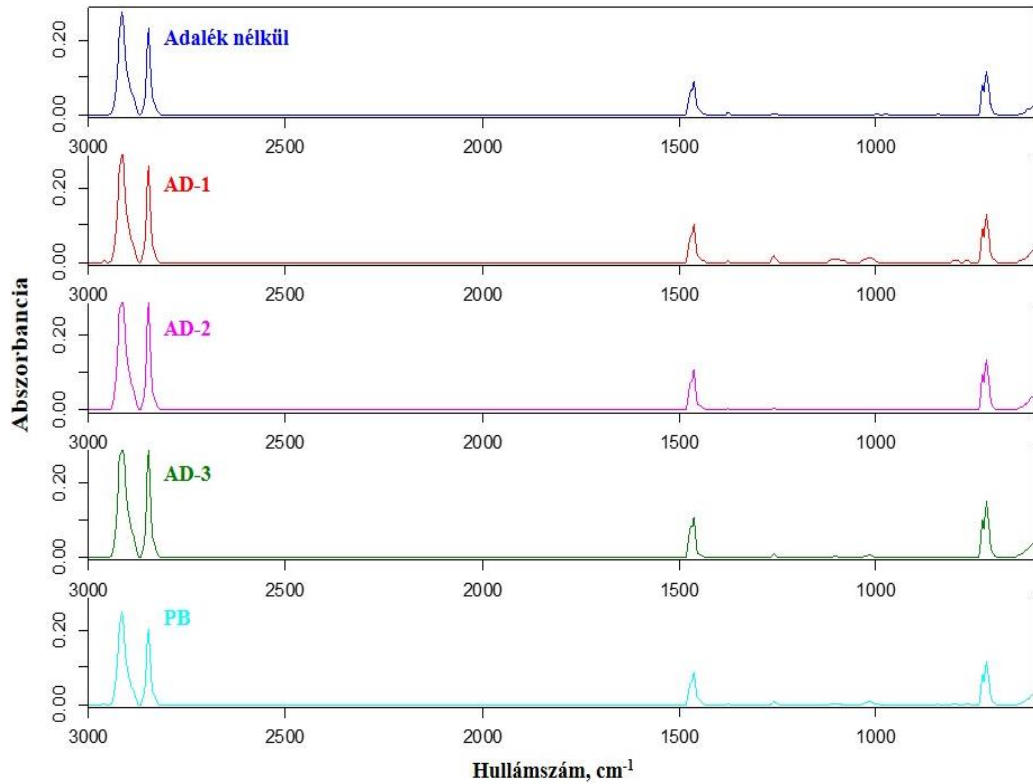
Az adalék nélküli és adalékot tartalmazó  $c_2$ -HDPE és w-HDPE minták spektrumaiban (36. ábra) alapvetően az előző fejezetben (4.1 fejezet, 29. ábra) is ismertetett jellegzetes szénhidrogén rezgések jelentek meg.

A mechanikai, reológiai és szerkezetvizsgálatokat követően összefüggéseket kerestem az adalékok szerkezete és a mérési adatok között. Az AD-2 és AD-3 adalékok nagyon hasonlóan kiemelkedő hatás gyakoroltak a szakadási nyúlásra (31. ábra/b) w-HDPE-ben,

hiszen mindkét adalék több, mint háromszorosára növelte ennek a jellemzőnek az értékét. Az AD-1 adalék is pozitív hatással volt a szakadási nyúlásra, az adalék nélküli w-HDPE-hez képest 86%-kal növelte azt.



a)



b)

36. ábra Kísérleti és kereskedelmi adalékokkal kompatibilizált a) c<sub>2</sub>-HDPE és b) w-HDPE FT-IR spektrumai 3000 cm<sup>-1</sup>-700 cm<sup>-1</sup> hullámszám tartományban.

Az adalék nélküli és adalékolt w-HDPE minták keresztezési körfrekvenciái között a reogram logaritmusos skálája alapján (34. ábra/b) nem adódott szemmel látható különbség. Az adatok kigyűjtése után azonban egyértelműen megállapítható volt, hogy az adalékok szerkezete hatást gyakorolt a w-HDPE-re, melyet a keresztezési körfrekvenciák értékének csökkenése (15. táblázat) jelzett. Ennek oka nem molekulatömeg növekedés, mert a térhálósodásra utaló jelet ugyanis nem azonosítottam a tárolási moduluszok lefutási görbéi alapján (34. ábra/b). Az adalékok jelenlétében feltételezhetően megmaradt a polimer molekulatömege, vagyis gátolták a lánctördelődést a feldolgozás során. Ezt a jellemző vegyérték- és vázrezgésekhez tartozó csúcsok FT-IR területaránya is igazolta, miszerint a tiszta w-HDPE-hez képest mindegyik adalékolt mintában csökkent a metil csoportok aránya a metilénhez képest (A). Az oxigéntartalmú csoportok arányának növekedése a metil csoportokhoz képest (B) egyes adalékolt mintákban oxidációt jelzett, ez azonban jóval kisebb mértékű volt, mint az adalék nélküliben.

**15. táblázat Adalékolt és adalék nélküli w-HDPE minták keresztezési körfrekvenciája, w-HDPE minták és adalékok jellemző vegyérték- és vázrezgéseikhez tartozó integrált FT-IR területek aránya.**

ADALÉKOLT W-HDPE							
Adalék jele a w-HDPE-ben	Keresztezési körfrekvencia, rad/s	Integrált területek aránya, %					
		A		B		C	
		2960 cm <sup>-1</sup>	2920 cm <sup>-1</sup>	1260 cm <sup>-1</sup>	2960 cm <sup>-1</sup>	1260 cm <sup>-1</sup>	2920 cm <sup>-1</sup>
Adalék nélkül	168,6	1,24	98,76	62,94	37,06	2,25	97,75
AD-1	119,3	0,17	99,83	92,10	7,90	1,92	98,08
AD-2	130,8	0,05	99,95	75,69	24,31	0,15	99,85
AD-3	129,7	0,05	99,95	69,90	30,10	0,12	99,88
PB	119,3	0,13	99,87	93,42	6,58	1,77	98,23

ADALÉKOK							
Adalék jele	Integrált területek aránya, %						
	A		B		C		
	2960 cm <sup>-1</sup>	2920 cm <sup>-1</sup>	1260 cm <sup>-1</sup>	2960 cm <sup>-1</sup>	1260 cm <sup>-1</sup>	2920 cm <sup>-1</sup>	
AD-1	4,47	95,53	11,78	88,22	0,62	99,38	
AD-2	5,86	94,14	28,47	71,53	2,42	97,58	
AD-3	4,85	95,15	28,46	71,54	1,99	98,01	
PB	-	-	-	-	0,39	99,61	

Az oxigéntartalmú csoportok aránya csökkent a metilén csoportokhoz képest (C) a w-HDPE-ben, amelynek oka lehet, hogy eleve kevesebb lánccszakadás történt. Így feltételezhető, hogy a kísérleti adalékok úgynevezett közvetett antioxidáns hatással is rendelkeztek, vagyis nem gyökcsapdázás révén, hanem a lánctördelődés visszaszorításával már a gyökök keletkezésének megelőzését és az ebből adódó oxidáció elkerülését támogatták, a polimer lánc gyenge pontjaihoz való hozzáférés megakadályozása révén.

Az adalékolt w-HDPE minták jellemző vegyérték- és vázrezgéseikhez tartozó integrált FT-IR területarányok szembetűnő egyezést mutattak AD-2 és AD-3 adalékok esetében. Ez a hasonlóság ugyanilyen egyértelműen megnyilvánult az adalékok azonos rezgéseikhez

tartozó FT-IR területarányokban (15. táblázat), és az adalékolt minták szakadási nyúlásában is, amely szinte pontosan megegyezett (AD-2: 149,5%, AD-3: 149,2%). Az előbbieken ismertetett hasonlóságok az AD-2 és AD-3 adalékok között, azonos tulajdonságmódosító hatást sejtettek w-HDPE-ben, az AD-1 adalék hatásmechanizmusa pedig feltételezhetően eltérő volt a másik két kísérleti adalékétól. Az adalék szerkezeti jellemzőit (9. táblázat) tekintve megjegyzem, hogy az AD-3 adalékban volt leginkább egyensúly a négy funkciós csoport között a másik két adalékhoz képest, vagyis az AD-3 adalék egyaránt tartalmazott anhidrid, félészter, észter-amid és imid csoportokat, viszonylag kiegyenlített arányban. Az AD-2 adalék egyáltalán nem tartalmazott félésztert, míg az AD-1 adalék szerkezetében döntő többségben voltak a félészter funkciós csoportok. Azt is megállapítottam, hogy amennyiben a szórásokat is figyelembe vesszük, a félésztert egyáltalán nem tartalmazó adalék (AD-2) hatásossága volt a legnagyobb a w-HDPE-ben és c<sub>2</sub>-HDPE-ben is. Az adalékban változtatva a funkciós csoportok arányát, és a félésztert 29%-ig növelve (AD-3) még gyakorlatilag azonos mechanikai és reológiai jellemzőket, valamint FT-IR területarányokat kaptam a w-HDPE mintákban. Az AD-1 adalékban több, mint 45% volt a félészter csoport aránya a többi funkciós csoporthoz képest, amely hatására már nem volt olyan mértékű növekedés tapasztalható a szakadási nyúlásban és a reológiai jellemzőkben, továbbá az FT-IR területarányok is eltolódtak. A szakadási nyúlás növekedésére nézve korlátot jelentett, ha az adalék félészter csoportjának aránya a 29-45% tartományba esett, vagyis a funkcionális csoportjai közti egyensúly radikálisan eltolódott a félészter felé.

A mérésorozat adatait összesítve megállapítottam, hogy összefüggés feltételezhető a kísérleti adalékokat tartalmazó w-HDPE minták szakadási nyúlása (31. ábra/b), keresztezési körfrekvenciája és a funkcionális csoportjaikra jellemző vegyérték- és vázrezgésekhez tartozó integrált FT-IR területarányok, továbbá az adott adalék mintákban is vizsgált vegyérték- és vázrezgéseikhez tartozó integrált FT-IR területarányai között (15. táblázat).

A 15. táblázat eredményei előremutatóak lehetnek, tekintve, hogy az adalékolandó polimer hulladék és a kísérleti adalékok FT-IR spektruma alapján előzetesen becsülhetővé válhat a w-HDPE-ben kifejthető tulajdonságmódosító hatás. A feltételezésem alátámasztására azonban további adalékszerkezetek szisztematikus előállítására és vizsgálatára is szükség van.

A c<sub>2</sub>-HDPE adalékolásával előállított blendet jellemző vegyérték- és vázrezgésekhez tartozó integrált FT-IR területek arányát tartalmazza a 16. táblázat. Az adatok szerint a c<sub>2</sub>-HDPE esetében nem adódott keresztezési körfrekvencia (34. ábra/a). A c<sub>2</sub>-HDPE-ben 5 perces feldolgozás során eleve minimális volt a metil csoportok aránya a metilénhez képest (A), amely mindegyik adalékkal azonos értékig tovább mérséklődött, sőt AD-3 hatására el is tűnt.

A  $c_2$ -HDPE-ben tehát láncszakadás nem volt jellemző. A térhálósodás pedig a tárolási moduluszok lefutási görbéi (34. ábra/a) alapján kizárható volt. A  $c_2$ -HDPE esetében is az valószínűsíthető, hogy az adalék jelenléte még inkább meggátolta a feldolgozott anyag lánc-töredezését, és az ebből adódó oxidációs folyamatok elindulását. AD-2, AD-3 és PB hozzáadásával hasonlóan kedvező szakadási nyúlás volt elérhető, míg az AD-1 37%-os csökkenést okozott az érintett jellemzőben. Az integrált FT-IR területek arányainak alakulása alapján feltűnt, hogy az oxigéntartalmú csoportok aránya a metilén csoportokéhoz képest (C) magas volt AD-1 esetén, a többi három adalék értékeihez képest. Pontosabban adalékolt  $c_2$ -HDPE mintákban, amennyiben az oxigéntartalmú csoportok területaránya 1%-nál nagyobb volt, az kedvezőtlenül hatott a szakadási nyúlás alakulására.

**16. táblázat Adalékolt és adalék nélküli  $c_2$ -HDPE jellemző vegyérték- és vázrezgéseikhez tartozó integrált FT-IR területek aránya.**

ADALÉKOLT $C_2$ -HDPE						
Adalék jele $c_2$ -HDPE-ben	Integrált területek aránya, %					
	A		B		C	
	2960 $cm^{-1}$	2920 $cm^{-1}$	1260 $cm^{-1}$	2960 $cm^{-1}$	1260 $cm^{-1}$	2920 $cm^{-1}$
Adalék nélkül	0,05	99,95	96,70	3,30	1,47	98,53
AD-1	0,01	99,99	99,01	0,99	1,03	98,97
AD-2	0,02	99,98	91,35	8,65	0,18	99,82
AD-3	0,00	100	99,01	0,99	0,36	99,64
PB	0,02	99,98	86,54	13,46	0,10	99,90

Az adalékok - beleértve a kereskedelmi is – tulajdonságmódosító hatása különböző volt  $c_2$ -HDPE-ben és w-HDPE-ben. Ennek okai polimer/alapanyagok szempontjából többek között a különböző molekulatömegben, molekulatömeg eloszlásban, hulladék esetében pedig az eleve nagyobb mértékű oxidációnak kitett alapanyag összetételekben keresendők.

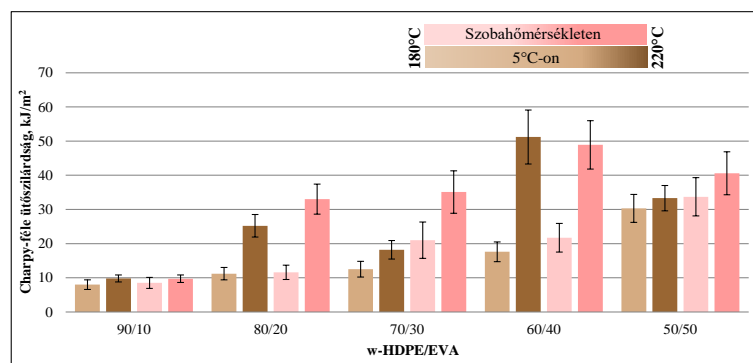
#### 4.3.w-HDPE/EVA feldolgozhatósága és adalékolhatósága

Kísérleti tevékenységem során a blendek közül elsőként egy kereskedelmi forgalomban elérhető termoplasztikus elasztomert, etilén-vinil acetátot (EVA) és w-HDPE keverékét vizsgáltam. Az EVA egy gumyszerű anyag, a felhasználási hőmérsékleten a vulkanizált gumihoz hasonló jellemzőket mutat, feldolgozása a hőre lágyuló műanyagokhoz hasonló. A hulladék gumi originális alternatívájaként először az EVA w-HDPE-be való keverésének hatását tanulmányoztam, azelőtt, hogy hulladék elasztomert kevertem volna a hulladék mátrixba. Az EVA viszonylag drágább alapanyag, ezért a célom a w-HDPE minőségjavítása kis mennyiségű EVA hozzáadásával, a hulladék alapanyag tömegarányának maximalizálása mellett. A minőségjavítás első lépéseként a blend összetételét és feldolgozási hőmérsékletét vizsgáltam, majd a blend kedvező tulajdonságainak stabilizálása és fokozása céljából kísérleti adalékokat és egy kereskedelmi a kiválasztott összetételű blendhez kevertem.

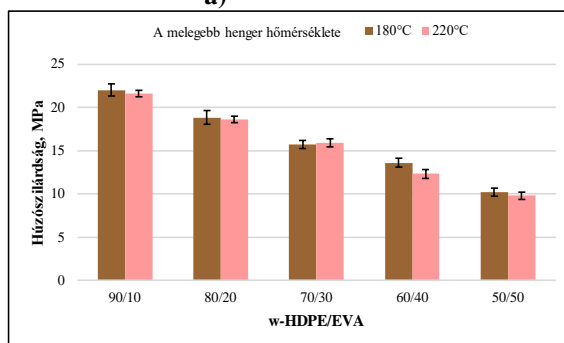
### 4.3.1. Feldolgozási hőmérséklet és összetétel kiválasztása

#### 4.3.1.1. Mechanikai vizsgálatok

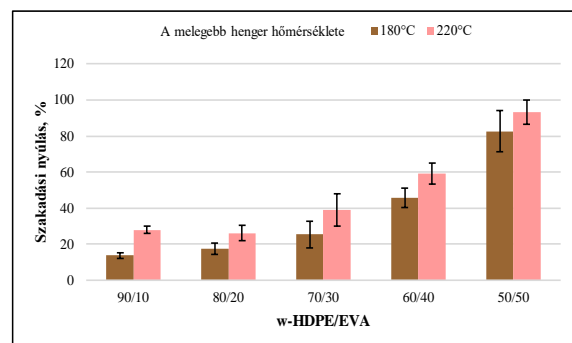
A w-HDPE/EVA blendek előállítása során két feldolgozási hőmérséklet hatását tanulmányoztam. Az alacsonyabb hőmérséklet 180°C/140°C, a magasabb pedig 220°C/180°C volt, amely értékek a hengerszék két hengerének hőmérsékletére utaltak. A blendek összetételének hatását is vizsgáltam, amely során az EVA koncentrációját 10%-onként, 10%-ról 50%-ig növeltem a w-HDPE-ben. Az EVA bekeverése w-HDPE-be 20-40% koncentrációban rendkívül előnyösnek bizonyult a Charpy-féle ütőszilárdságra nézve (37. ábra/a). A 90/10 w-HDPE/EVA blend ütőszilárdságát nem módosította sem a feldolgozási hőmérséklet, sem pedig az eltérő vizsgálati hőmérséklet.



a)



b)



c)

37. ábra w-HDPE/EVA blend összetételének és feldolgozási hőmérsékletének hatása a) Charpy-féle ütőszilárdságra b) húzószilárdságra és c) szakadási nyúlásra.

A feldolgozási hőmérséklet legnagyobb mértékben a 80/20 és 60/40 összetételű blendek ütőszilárdságát befolyásolta, ahol a 220°C-on előállított minták szobahőmérsékleten és 5°C-on mért ütőszilárdsága 185% és 190%-kal voltak nagyobbak, mint a 180°C-on feldolgozottaké. Kiemelésre méltó eredmény, hogy az 50/50 összetételű 180°C-on feldolgozott blend ütőszilárdsága majdnem elérhető volt csak 20% EVA alkalmazásával, amennyiben a feldolgozás 220°C-on történt. A 220°C-on előállított 80/20 w-HDPE/EVA teljes mértékben kielégítette a költséghatékonyság és környezetbarát előállítás feltételeit. Különböző összetételű w-HDPE/EVA blendek húzószilárdságát és szakadási nyúlását mutatja a 37. ábra/b-c. A húzószilárdság fokozatosan csökkent a növekvő EVA

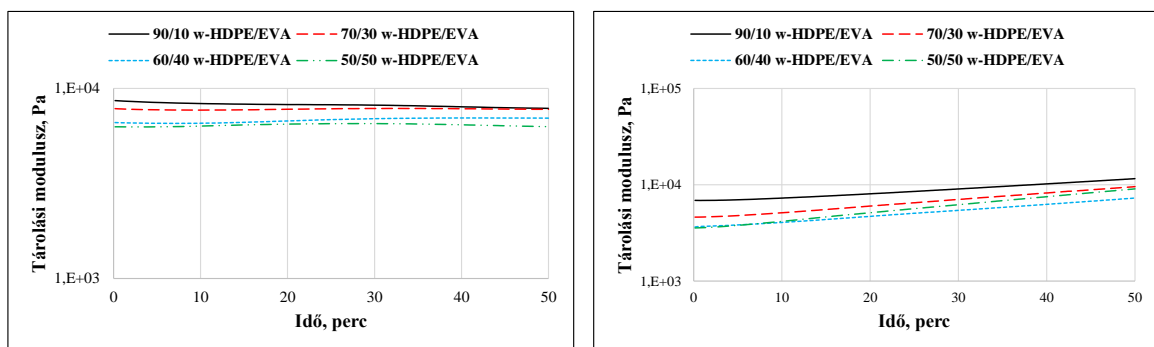
koncentrációval és egyben a növekvő VA-tartalommal [164], 50/50 w-HDPE/EVA összetételnél közel felére csökkent a 90/10 összetételhez képest. Ez utóbbi állítás mindkét feldolgozási hőmérsékletre (180°C és 220°C) érvényes volt, és jelentős eltérés nem adódott a húzószilárdság értékeiben a különböző hőmérsékletek hatására. A 220°C-on feldolgozott blendék szakadási nyúlása 49, 50 és 58%-kal növekedett az EVA tartalom 20%-ról 30%-ra, 30%-ról 40%-ra, és 40%-ról 50%-ra való növelésével. A két feldolgozási hőmérséklet lényegesen nagyobb különbséget okozott a kisebb EVA-tartalmú blendék szakadási nyúlásában. 10% EVA-tartalom esetében például 103%-kal nagyobb szakadási nyúlása volt a 220°C-on előállított blendének, mint a 180°C-on feldolgozottnak.

Ez a különbség azonban csak 13% volt 50/50 w-HDPE/EVA esetében a magasabb feldolgozási hőmérséklet javára. Ezek alapján megállapítható volt, hogy a feldolgozási hőmérséklet hatása sokkal inkább megnyilvánult nagyobb w-HDPE tartalmú blendékben.

Az EVA gumyszerű anyag, kristályossága kisebb, mint a részlegesen kristályos HDPE-é, ezért a növekvő EVA-tartalommal kisebb húzómodulusz értékek adódtak (33. -M Melléklet). A húzómoduluszok értékei a feldolgozási hőmérséklettől függetlenül közel azonosak voltak.

#### 4.3.1.2. Reológiai vizsgálatok

A mechanikai tulajdonságok alakulásának hátterében lévő okok feltárása céljából oszcillációs reológiai vizsgálatokat végeztem. Választásomat arra alapoztam, hogy a polimer ömledékek reológiai jellemzői érzékenyen reagálnak a mikroszerkezeti változásokra, melyek vizsgálatára a reometria mérőműszereinek és vizsgálati módszereinek alkalmazását tartottam célszerűnek [186, 187]. A tárolási modulusz adja a legérzékenyebb választ az idő függvényében az olyan szerkezeti változásokra, mint pl. a láncszakadás, térhálósodás [178]. Annak megállapítására, hogy a különböző feldolgozási hőmérsékletek különböző időtartam alatt milyen mértékű degradációt okoznak, a tárolási moduluszokat az idő függvényében állandó hőmérséklet, nyírási amplitúdó és körfrekvencia mellett (38. ábra) vettem fel.



a) b)  
38. ábra Különböző összetételű w-HDPE/EVA blendék izoterm vizsgálata konstans nyírási amplitúdó  $\gamma = 10\%$  és  $\omega = 6,28$  rad/s körfrekvencia mellett a) 180°C-on és b) 220°C-on.

A tárolási moduluszok időbeli változásának tanulmányozása általában segíthet a mintákban lejátszódó lehetséges reakciók meghatározásában és követésében [188]. A tárolási modulusz érzékenységét kihasználva egy 50 percig futtatott vizsgálat időtartamában megkerestem azt az időpontot, amelynél 5%-os eltérés következett be a tárolási modulusz értékében a kiindulási értékhez képest, valamint a vizsgálatok legvégén, az 50. percben bekövetkező változást is meghatároztam, %-ban (17. táblázat). A moduluszok változásainak adott időpontban jellemző különbségeiből következtettem a bekövetkező reakciók természetére, a versengő reakciók esetében a domináns reakciókra, valamint a reakciók relatív sebességére. A komplex viszkozitások változása (34. -M Melléklet) azonos trendet mutatott a tárolási moduluszok esetén tapasztaltakkal.

**17. táblázat Különböző összetételű w-HDPE/EVA blendek tárolási moduluszában tapasztalható eltérés adott időpontban.**

w-HDPE/EVA összetétele, m/m%	A hőmérséklete <sup>a</sup> , °C	mérés 5%-os időpontja, perc	eltérés Eltérés az 50. percben, %
90/10	180	26,2	- 8,97
	220	9,5	+ 67,98
70/30	180	-	- 0,86
	220	6,0	+ 96,63
60/40	180	31,3	+ 5,18
	220	4,83	+ 100,65
50/50	180	-	+ 4,01
	220	4,17	+ 154,61

<sup>a</sup> A mérés hőmérséklete azonos volt a blend feldolgozási hőmérsékletével.

A 180°C-on és 220°C-on feldolgozott 90/10 w-HDPE/EVA blendek tárolási moduluszának értékeiben 26,2 perc és 9,5 perc után következett be 5%-os változás, amely viszonylag hosszú időtartamnak bizonyult a többi, 220°C-on előállított és mért összetételnél tapasztaltakhoz képest. Ez megmagyarázza a 90/10 w-HDPE/EVA blendek azonos ütőszilárdságát (37. ábra/a), amely az előállítás és a mérés hőmérsékletétől is független volt, mivel sem szerkezeti változás, sem láncszakadás, sem térhálósodás nem következett még be. A 180°C-on mért és feldolgozott 70/30 w-HDPE/EVA tárolási modulusza 5%-ot sem változott a teljes vizsgálat során a kezdeti értékhez képest. A tárolási modulusz 30% EVA koncentrációig negatív eltérést mutatott a kezdeti tárolási modulusztól a mérés végén (180°C), amely arra utalt, hogy a láncszakadás háttérbe szorította a térhálósodást. A keresztkötések azonban egyértelműen megjelentek a 180°C-on mért és feldolgozott 70/30 w-HDPE/EVA esetében is, ugyanis az 50. percben a negatív eltérés jóval kisebb volt, mint 90/10 összetételnél. Megállapítottam, hogy a növekvő EVA koncentráció enyhe térhálósodást okozott 180°C-on a 40% és 50% EVA-t tartalmazó blendekben, mivel az 50. percben pozitív eltérést tapasztaltam a tárolási moduluszban.



A 220°C-os mérés végén (50. perc) tapasztalt eltérés mértéke a tárolási moduluszban exponenciálisan nőtt (35. -M Melléklet) az EVA koncentrációval és a reakciók sebességével. Ez utóbbi az 5%-os eltéréshez tartozó időpont csökkenésében nyilvánult meg, tehát a térhálósodás egyre intenzívebben nyilvánult meg a növekvő EVA-tartalommal 220°C-on. A 60/40 és 50/50 tömegarányú w-HDPE/EVA blendek kezdeti tárolási modulusza azonos volt, de az idő előrehaladtával az értékek egyre jobban eltértek egymástól. Ennek oka az lehet, hogy a 60/40 összetételben a molekulaszakadások és a térhálósodás még kiegyensúlyozták, azonban 50/50 w-HDPE/EVA blend esetében már kevésbé tudták mérsékelni a tárolási modulusz térhálósodásból adódó növekedésének gyors ütemét. A feldolgozási hőmérséklet növelésének hatására bekövetkező térhálósodást egyértelműen igazolták a minták MVR mérési eredményei (36. -M Melléklet) is.

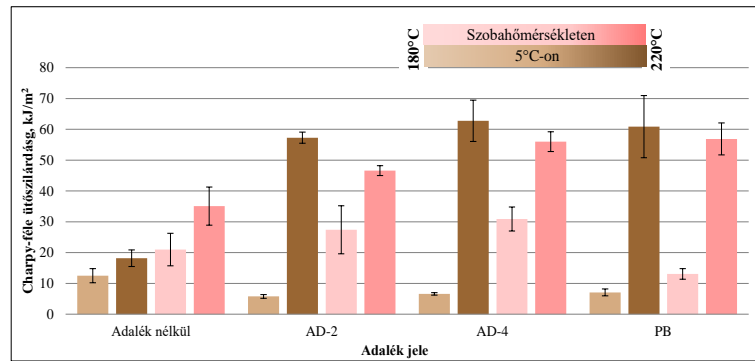
Gazdaságossági és környezetvédelmi tényezőket is figyelembe véve a 70/30 w-HDPE/EVA összetételt választottam az összeférhetőség javítási lehetőségének vizsgálatára.

#### **4.3.2. Összeférhetőség javítás**

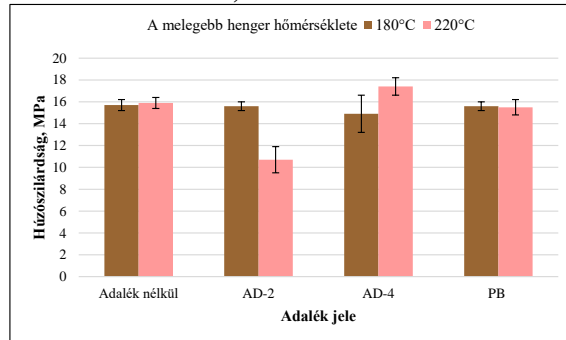
Két, szerkezetében különböző kísérleti (AD-2 és AD-4) és egy kereskedelmi adalékot (PB) 0,2% koncentrációban kevertem a 70/30 w-HDPE/EVA blendhez a fázisok közötti határfelületi feszültség csökkentése, a diszpergált EVA fázis összeolvadásának gátlása, a jobb mechanikai jellemzők és a nagyobb homogenitás elérése céljából [9].

##### **4.3.2.1. Mechanikai vizsgálatok**

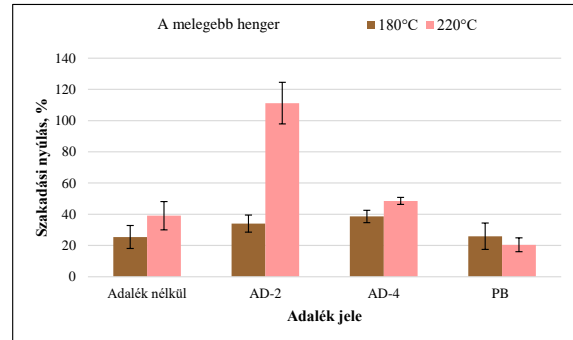
Mindegyik adalék hozzáadása kiváló eredményt hozott a 220°C-on feldolgozott blendek Charpy-féle ütőszilárdságában (39. ábra/a). A kereskedelmi adalék közel azonosan teljesített mindkét feldolgozási és vizsgálati hőmérsékleten, viszont nagy szórás mellett. Az AD-4 teljesítménye kiemelkedő volt, mivel a 220°C-on feldolgozott minták ütőszilárdsága 245%-kal, illetve 60%-kal javult 5°C-on és szobahőmérsékleten az adalék nélküli mintához képest, továbbá a szórás tartományok is szűkebbnek bizonyultak a többi mintáéhoz képest. A 180°C-on feldolgozott blend húzószilárdságát (39. ábra/b) egyik adalék sem befolyásolta, viszont a 220°C-on homogenizált blendek jellemzői között már nagyobb különbség adódott. 220°C-os feldolgozás során az AD-4 bekeverése 10%-os javulást, az AD-2 adalék viszont 30%-os csökkenést okozott a húzószilárdságban az adalék nélküli blendhez képest. A kereskedelmi adalék, a PB sokkal kevésbé volt érzékeny a feldolgozás hőmérsékletére, mint a kísérleti adalékok, így egyik irányba sem változtatta meg az adalék nélküli minta húzószilárdságát a vizsgált feldolgozási hőmérsékleteken. A húzószilárdság megőrzése akár kedvező is lehet, amennyiben a többi tulajdonság javítható.



a)



b)



c)

39. ábra Kompatibilizáló adalékok hatása a 70/30 w-HDPE/EVA blendek a) Charpy-féle ütőszilárdságára b) húzószilárdságára és c) szakadási nyúlására.

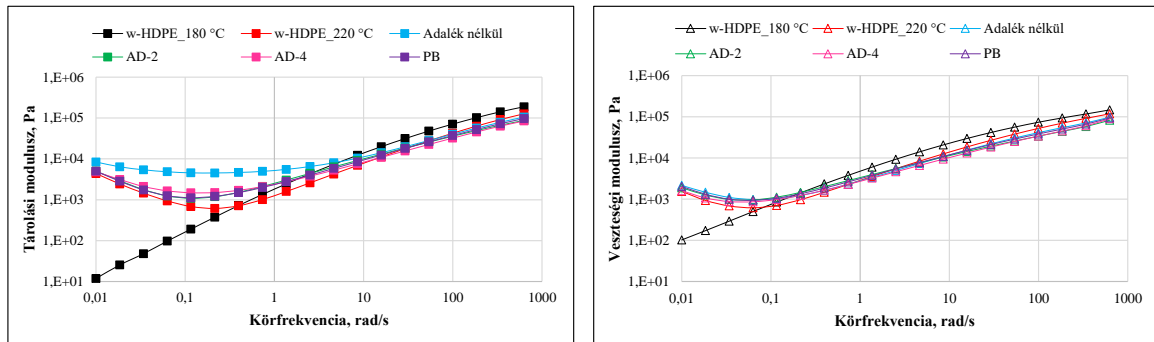
A mechanikai tulajdonságok közül a szakadási nyúlás (39. ábra/c) egyértelműen kiemelhető, mivel bármelyik adalék hozzáadásával bármelyik feldolgozási hőmérsékleten növekedett. A kísérleti adalékok érzékenysége a feldolgozási hőmérsékletre a szakadási nyúlásban is megnyilvánult, viszont a kisebb szórások háttérében jobb homogenitás feltételezhető. Az AD-4 és AD-2 hozzáadásának hatására, 220°C-os feldolgozás esetében a szakadási nyúlás 24%-os, valamint 182%-os növekedést mutatott. Emiatt az utóbbi blend már termoplasztikus elasztomernek minősíthető. A szakadási nyúlás és húzószilárdság ellentétes irányú változásáról számoltak be Rajan és mtsai [189] is MA-g-PE-vel kompatibilizált 30% EVA-tartalmú HDPE esetében, különösen a magasabb feldolgozási hőmérséklet alkalmazásakor. A jelenséget a szerkezet megváltozásának tulajdonították. AD-2 bekeverésének hatására feltételezhetően erősebb határfelületi kölcsönhatás alakult ki a polimer fázisok között, és ez a nagy szakadási nyúlásban nyilvánult meg. Az AD-2 nagyobb arányban tartalmazott nitrogéntartalmú csoportokat az AD-4-hez képest, kisebb arányú anhidrid csoport arány mellett, félészter-tartalma pedig egyáltalán nem volt. Érdekességként említhető, hogy az AD-2 adalékot tartalmazó blend szakadási nyúlása háromszorosa volt az AD-4-et tartalmazónak, valamint az előbbi adalék nitrogéntartalmú funkció csoportjainak aránya is háromszorosa volt az AD-4 adalékénak, vagyis a hatás a nitrogéntartalmú funkció csoportokhoz köthető. Továbbá megállapítható, hogy ahogy a w-HDPE adalékolással

történő minőségjavításakor a félészter csoportok magas aránya korlátot jelentett a szakadási nyúlás növelésére (31. ábra/b), úgy ez a korlát 70/30 w-HDPE/EVA blendek esetében is érvényesült. A húzómodulusz értékei (37. -M Melléklet) összefüggést mutattak a húzószilárdsággal (39. ábra/b).

Néhány tanulmány szerint [190, 191] lehetséges, hogy a kompatibilizáló adalékok polimer láncai ecset-szerű szerkezetet alakítanak ki a mátrixból „megnyúlva” (38. -M Melléklet, [192]). Az adalék hidrofób poliolefin része nagyobb eséllyel alakít ki kölcsönhatást a mátrixszal, míg az adalék poláris, addicionált maleinsav-anhidrid gyűrűt tartalmazó része inkább az EVA poláris csoportjai felé orientálódik.

#### 4.3.2.2. Reológiai vizsgálatok

Az adalékolt w-HDPE/EVA blendek szerkezeti jellemzőinek mélyrehatóbb megismerése érdekében elsőként oszcillációs reológiai vizsgálatokat végeztem. A 40. ábra mutatja be a 220°C-on feldolgozott, kompatibilizált 70/30 w-HDPE/EVA blendek frekvenciasöpítésének eredményét 220°C-on és 10% nyírási amplitúdó (39. -M Melléklet) mellett. Összehasonlítás céljából a 180°C-on és 220°C-on feldolgozott tiszta w-HDPE eredményeit is feltüntettem, 180°C és 220°C-os mérési hőmérsékleten.



a)

b)

40. ábra 180°C-on feldolgozott és mért w-HDPE, valamint 220°C-on feldolgozott és mért w-HDPE és 70/30 w-HDPE/EVA blend reogramjai a körfrekvencia függvényében a) tárolási modulusz b) veszteségi modulusz;  $\gamma = 10\%$ .

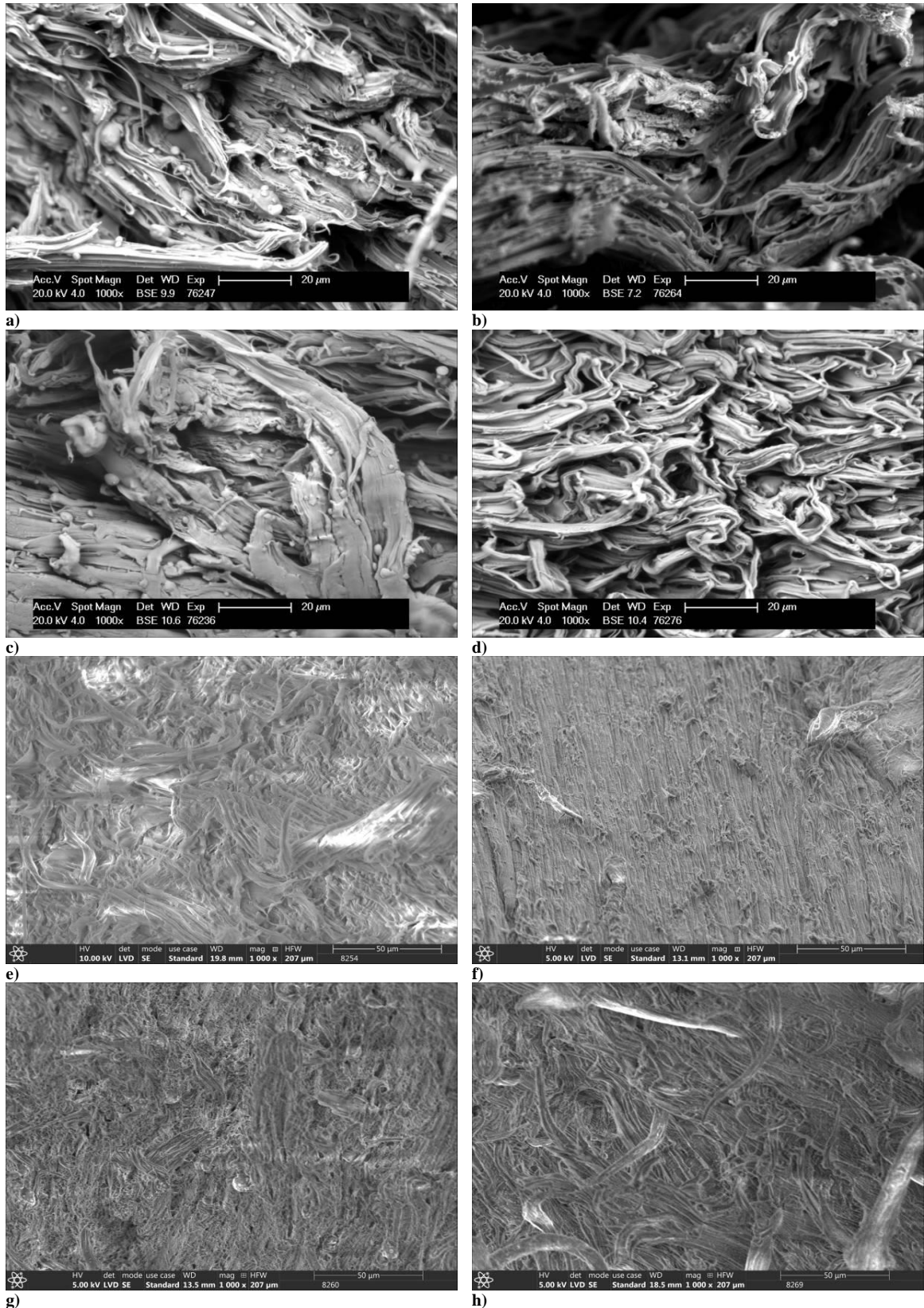
Az eredmények alapján a 180°C-on feldolgozott w-HDPE kivételével az összes minta már kis mértékben tartalmazott térhálót [186]. Erre kis frekvencia tartományban a moduluszok relációja utalt, mivel egyrészt a tárolási modulusz (40. ábra/a) nagyobb volt, mint a veszteségi modulusz (40. ábra/b), másrészt a tárolási moduluszok platója is megfigyelhető volt [178], továbbá a komplex viszkozitás görbék lefutása (40. -M Melléklet) is igazolta az állítást (21. ábra). A megnövekedett  $G'$  a polimer láncok mozgással szembeni korlátozottságára, relaxációjuk pedig új kémiai kötések kialakulására utalt [193]. A polietilén nyilvánvalóan hajlamos a termikus degradációra [186, 187, 194], amely a láncok töredezéséhez, illetve akár térhálósodáshoz is vezethet. Ezek a reakciók versengenek

egymással és a körülményektől függ (hőmérséklet, oxigén tartalom stb.), hogy melyik lesz a domináns. A saját mérési és szakirodalmi adatok alapján feltételeztem, hogy a lánchasadás során képződött metil/metilén gyökök iniciálták a polietilén oxidációját, majd térhálósodás játszódott le, amelyet a gyökök rekombinációja okozhatott bekapcsolódva a vinilén kettős kötésekhez [186, 194]. A tiszta EVA komponens deacetileződése általában 200-300°C között játszódhat le, ebben a tartományban ecetsav kilépés és a polimer lánc mentén képződő C-C kettős kötések miatt tömegveszteség figyelhető meg TGA mérés esetén [195]. Bármelyik adalék hozzáadása a blendhez csökkenthette a tárolási és veszteségi moduluszt egyaránt, egyrészt lágyító hatást kifejtve az ömledékre, másrészt csökkentve a térhálósodás fokát. Alapvetően minél kisebb a tárolási modulusz értéke, annál kisebb az anyag merevsége, azaz kisebb húzómodulusszal rendelkezik, ahogyan ezt a 37. -M Melléklet is alátámasztja, viszont ez egyben a szívósság növekedésében (39. ábra/a) is megnyilvánul [165]. A blendek G' görbéjének meredeksége kisebb volt a tiszta w-HDPE-éhez képest, ami gátolt molekuláris mozgásokra és hosszabb relaxációs időre utalt.

A reológiai jellemzők vizsgálata kiemelkedő jelentőséggel bír, amennyiben a határfelület jelenlétéről, annak deformációjáról akarunk információt gyűjteni oszcillációs mérés során, de csak kis frekvencia tartományban ( $< 0,1$  rad/s) [196]. A G' görbéjének meredeksége meglehet, hogy 0,1 rad/s felett már azonos [164], tehát a nem megfelelő tartományban végzett mérés információvesztéshez vezet. Erre a szakirodalomban is találtam példát, ahol esetenként [164, 165] helytelen következtetéseket vonhattak le, hiszen az említett vizsgálati tartományban 0,1 rad/s felett a térhálósodásra nem is derülhetett fény, mivel a görbék lefutása esetenként azonos lehet a keresztkötések nem tartalmazó mintáéval (21. ábra).

#### 4.3.2.3. Szerkezetvizsgálatok

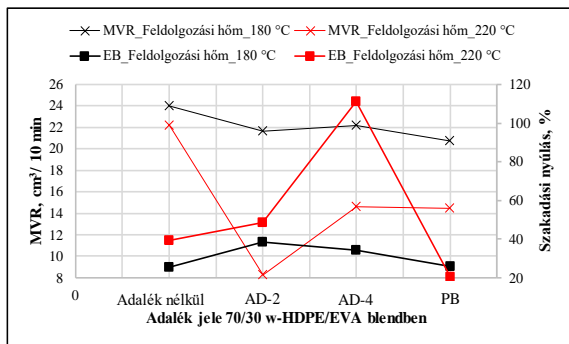
A következőkben az eltérő hőmérsékleteken feldolgozott adalék nélküli és adalékolt 70/30 w-HDPE/EVA blendek szakadási felületét pásztázó elektronmikroszkópiás felvételeken is tanulmányoztam. A 41. ábra/a-b az adalék nélküli, különböző hőmérsékleten feldolgozott w-HDPE/EVA blendeket mutatja be. A 180°C-on feldolgozott blend (41. ábra/a) heterogén töretfelülettel jellemezhető, amely magasabb hőmérsékleten sem mutatott javulást (41. ábra/b), a szálas megjelenés mérséklődött, de a blend már degradálódott. A w-HDPE jellegéből adódó kristályos részek mindkét hőmérsékleten feldolgozott blend esetében jelen voltak (41. ábra/a-b), de az EVA domén mérete 220°C-os feldolgozás során csökkent. A szálak rendezetlenek voltak, és a töretfelület megjelenése egyenetlen. Az AD-2, AD-4, és PB adalékokkal kompatibilizált 180°C és 220°C-on feldolgozott blendek felvételeit mutatja a 41. ábra/c-h.



41. ábra 70/30 w-HDPE/EVA blendek szakadási felületének SEM felvételei 1000x-es nagyításban (a) adalék nélküli 180°C-on feldolgozott (b) adalék nélküli 220°C-on feldolgozott (c) AD-2 adalékkal kompatibilizált 180°C-on feldolgozott (d) AD-2 adalékkal kompatibilizált 220°C-on feldolgozott (e) AD-4 adalékkal kompatibilizált 180°C-on feldolgozott (f) AD-4 adalékkal kompatibilizált 220°C-on feldolgozott (g) PB adalékkal kompatibilizált 180°C-on feldolgozott (h) PB adalékkal kompatibilizált 220°C-on feldolgozott.

A szálak a húzás irányába jobban orientálódtak kísérleti adalékok bekeverésekor, magasabb feldolgozási hőmérsékleten. Az AD-4 adalékot tartalmazó blendek szakadási felülete (41. ábra/e-f) javult homogenitást mutatott az adalék nélkülihez képest, amelyet a csökkent szórások is igazoltak, főként a szakadási nyúlás esetén. PB alkalmazásakor is megfigyelhető volt a szálas jelleg (41. ábra/g-h), azonban orientáció nélkül, ami nem változott a feldolgozási hőmérséklet emelésének hatására. Kiemelkedő nyúlás volt elérhető az AD-2 bekeverésével 220°C-on, a szakadási felületen (41. ábra/d) rendezett, egységes geometriájú szálak képződtek. Az EVA domén mérete tovább csökkent vélhetően az EVA és a HDPE közötti határfelületi feszültség csökkenése és az EVA szemcsék összetapadásának visszaszorulása miatt [191, 197], jobb diszpergáltság volt megfigyelhető. A SEM felvételek (41. ábra) és a húzóvizsgálat eredményei (39. ábra/b-c) összhangban voltak egymással.

A kompatibilizáló adalékok bekeverése a blendbe csökkentette annak MVR értékét (42. ábra) mindkét feldolgozási hőmérsékleten. Az MVR csökkenése összefüggést mutatott

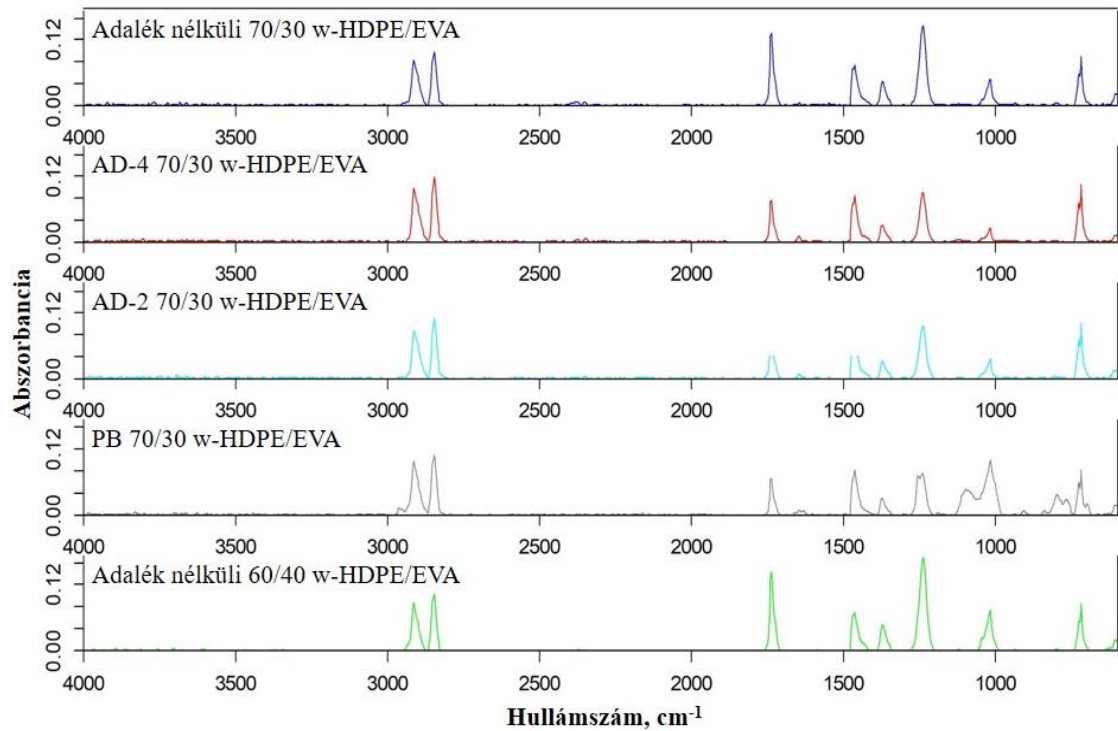


**42. ábra Adalékolás hatása a különböző hőmérsékleten feldolgozott 70/30 w-HDPE/EVA blendek folyásindexére és szakadási nyúlására. (EB = szakadási nyúlás; MVR = térfogatra vonatkoztatott folyási mutatószám).**

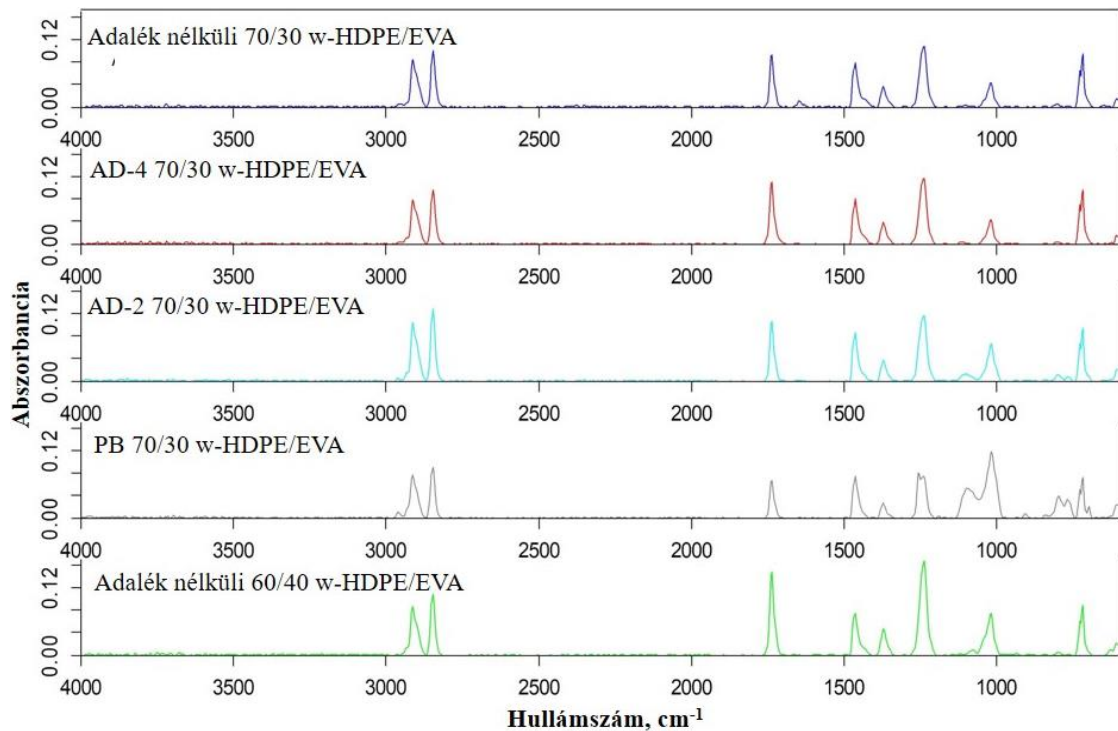
nélküli blend MVR értékében az enyhe degradációnak köszönhetően. Szinte azonos MVR értékeket mértem az AD-4 és PB adalékokkal kompatibilizált 220°C-on előállított blendek esetében. Az AD-2 adalékot tartalmazó blend szakadási nyúlása kimagasló, ennek volt a legkisebb az MVR értéke. A térhálósodás mértéke csökkent mindegyik kompatibilizáló adalék bekeverésének hatására, amely az adalékmentes blendhez képest kisebb tárolási modulusz értékekben volt tapasztalható 220°C-on. A csökkent MVR a molekulatömeg növekedését is jelzi egyben, amelyet egyrészt a térhálósodás okozhat, másrészt pedig az adalék kapcsoló ágensként lehet jelen a gyökökkel rendelkező molekulák között. Feltételezhetően azonban az adalékok inkább a határfelületi kölcsönhatás fokozása révén javították a mechanikai jellemzőket, hiszen azok koncentrációja 0,2% volt.

A 43. ábra az eltérő feldolgozási hőmérsékleten előállított adalék nélküli és adalékolt blendek FT-IR spektrumát szemlélteti 4000 cm<sup>-1</sup>–600 cm<sup>-1</sup> hullámszám tartományban.





a)



b)

**43. ábra** Különböző összetételű kompatibilizált és kompatibilizálatlan w-HDPE/EVA blendék FT-IR spektrumai 4000  $\text{cm}^{-1}$  és 600  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám tartományban, ahol a feldolgozási hőmérséklet (a) 180°C/140°C és (b) 220°C/180°C.

Az EVA karbonil-csoportjának vegyértékrezgése 1736  $\text{cm}^{-1}$ -nél tűnt fel. A hullámszám értékét nem befolyásolta sem a blend összetétele, sem a feldolgozás hőmérséklete, amely a karbonil-csoportokat körülvevő azonos kémiai környezetre utalt, vagyis új kémiai környezetben lévő karbonil csoportok nem képződtek. A különböző hőmérsékleten

feldolgozott minták szerkezetét összehasonlítva megállapítható, hogy a kereskedelmi adalék nem okozott semmilyen változást a blend kémiai szerkezetében, mivel majdnem minden karakterisztikus rezgés ugyanannál a hullámszámnál jelent meg ( $2959\text{ cm}^{-1}$ ,  $2913\text{ cm}^{-1}$ ,  $1736\text{ cm}^{-1}$ ,  $1242\text{ cm}^{-1}$ ,  $1018\text{ cm}^{-1}$ ,  $841\text{ cm}^{-1}$ ). A két adalék nélküli alacsonyabb hőmérsékleten feldolgozott blend (43. ábra/a) hasonlóságot mutatott, mindkettőben (70/30 és 60/40 w-HDPE/EVA)  $2967\text{ cm}^{-1}$  és  $2913\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentek meg a metil- és metilén-csoportok aszimmetrikus vegyértékrezgései.

A különböző funkciós csoportok arányát kiszámítottam az intenzitás és integrált területek alapján (18. táblázat) a feldolgozási hőmérséklet és az eltérő összetétel hatására bekövetkező változások nyomkövetése céljából. Az eltérő w-HDPE tartalommal rendelkező, azonos hőmérsékleten feldolgozott adalék nélküli blendekben nőtt a  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  (a/b) arány, az EVA tartalom 10%-os növelése esetén. Egyrészt kiugróan nagymértékű láncszakadás volt megfigyelhető adalékotlan 60/40 w-HDPE/EVA blendekben a feldolgozási hőmérséklet növelésének hatására a  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  (a/b) csoportarány változása alapján, másrészt deacetileződés is lejátszódhatott. A láncszakadás  $220^\circ\text{C}$ -on feldolgozott 70/30 w-HDPE/EVA blendben is azonosítható volt, de kisebb mértékben.

**18. táblázat Különböző hőmérsékleten feldolgozott w-HDPE/EVA blendek jellemző hullámszámokhoz tartozó funkciós csoportjainak integrált FT-IR területaránya.**

Blend összetétele	Feldolgozási hőmérséklet, $^\circ\text{C}$	A jellemző hullámszámokhoz tartozó funkciós csoportok aránya			
		a/b <sup>a</sup>	c/b <sup>b</sup>	c/a <sup>c</sup>	c/d <sup>d</sup>
Adalék nélküli 70/30 w-HDPE/EVA	180/140	38,7	32,4	0,8	0,9
AD-2_70/30_w-HDPE/EVA		34,6	32,6	0,9	0,9
AD-4_70/30_w-HDPE/EVA		10,1	8,2	0,8	0,9
PB_70/30_w-HDPE/EVA		7,9	5,4	0,7	0,9
Adalék nélküli 60/40 w-HDPE/EVA		306,7	499,1	1,6	0,8
Adalék nélküli 70/30 w-HDPE/EVA	220/180	14,3	15,8	1,1	0,9
AD-2_70/30_w-HDPE/EVA		23,9	24,7	1,0	0,9
AD-4_70/30_w-HDPE/EVA		19,0	26,8	1,4	0,9
PB_70/30_w-HDPE/EVA		7,4	6,4	0,9	0,9
Adalék nélküli 60/40 w-HDPE/EVA		93,2	158,7	0,1	0,9

<sup>a</sup> a/b =  $2912\text{ cm}^{-1}/2960\text{ cm}^{-1}$ ; <sup>b</sup> c/b =  $1736\text{ cm}^{-1}/2960\text{ cm}^{-1}$ ; <sup>c</sup> c/a =  $1736\text{ cm}^{-1}/2912\text{ cm}^{-1}$ ; <sup>d</sup> c/d =  $1736\text{ cm}^{-1}/1238\text{ cm}^{-1}$

A kompatibilizált blendek metilén/metil (a/b) vegyérték rezgéseinek arányában nagy különbségeket tapasztaltam. Nagyobb metilén- és kisebb metil-csoport arányt azonosítottam a karbonil tartalomhoz képest az adalék nélküli és kompatibilizált blendekben egyaránt a karbonil/metil (c/b) és karbonil/metilén (c/a) csoportarányok alapján. A karbonil vegyértékrezgésre jellemző hullámszám nem tolódott el, jelezvén, hogy nem volt változás a kémiai környezetben. Ezen arányok alapján a polimer láncok hossza hasonló volt  $180^\circ\text{C}$ -os feldolgozáskor az adalék nélküli és az AD-2 adalékkal kompatibilizált, valamint a PB-vel és AD-4 adalékokkal kompatibilizált blendekben, azonban a hasonlóság más hatásokból



adódott, beleértve a kompatibilitást is. A metilén/metil (a/b) csoportok aránya a hőmérséklettel és az adalékszerkezettel is változott ugyanazon összetétel esetében (18. táblázat). A láncördelődést a metilén/metil (a/b) csoportok arányának csökkenése, valamint a karbonil/metilén (c/a) arány növekedése is jelezte a feldolgozási hőmérséklet 180°C-ról 220°C-ra növelése esetén. Az AD-2 és AD-4 adalékokkal kompatibilizált, 220°C-on feldolgozott 70/30 w-HDPE/EVA blendben a metilén/metil (a/b) és a karbonil/metil (c/b) csoportok aránya növekedett az adalék nélküli blendhez képest, mivel a térhálósodás visszaszorult. Az adalékok között vélhetően reaktivitásbeli különbség is van, amit feltehetőleg az AD-2-ben lévő nitrogéntartalmú csoportok jelentősebb hányada okozott, amelyek már alacsonyabb hőmérsékleten aktiválódtak. Az AD-4 is mérsékelte a blendben bekövetkező szerkezeti változást, de kisebb mértékben, mint az AD-2 adalék.

Az adatok értékelése alapján megállapítottam, hogy a kísérleti adalékok nagyobb érzékenységgel reagáltak a feldolgozás hőmérsékletére, mint a kereskedelmi adalék. Kísérleti adalékok hozzáadásával egyaránt jelentősen javítható volt a 70/30 w-HDPE/EVA szakadási nyúlása és ütőszilárdsága. A szívósság-merevség közti kedvező egyensúly gyakorlatilag mindkét kísérleti adalék bekeverésével kialakítható volt. Az AD-2 adalékkal kompatibilizált blend termoplasztikus elasztomernek is minősíthető, mivel a szakadási nyúlása meghaladta a 100%-ot. Ahogyan a w-HDPE egyszerű adalékolással történő minőségjavítása során is tapasztaltam, a félészter csoportok magas aránya (30% fölötti) w-HDPE/EVA blendek kompatibilizálásakor is korlátot jelentett a szakadási nyúlás növelésével szemben. 220°C-on előállított blendekben az AD-4 adalék, amely szerkezetét tekintve főként anhidrid és félészter funkciók csoportokkal rendelkezett, javította a szilárdságot (ütőszilárdság: 245%, húzószilárdság: 10%) is, de a szakadási nyúlás csak mindössze 24%-os javulása mellett. A w-HDPE/EVA blendekben a térhálósodás és láncszakadás, mint versengő reakciók jelentek meg, melyek 220°C-on az izoterm vizsgálat eredményei alapján a növekvő EVA tartalommal gyorsabbak lettek. Az összes magasabb hőmérsékleten előállított blend és a w-HDPE is térhálóságot mutatott (40. ábra).

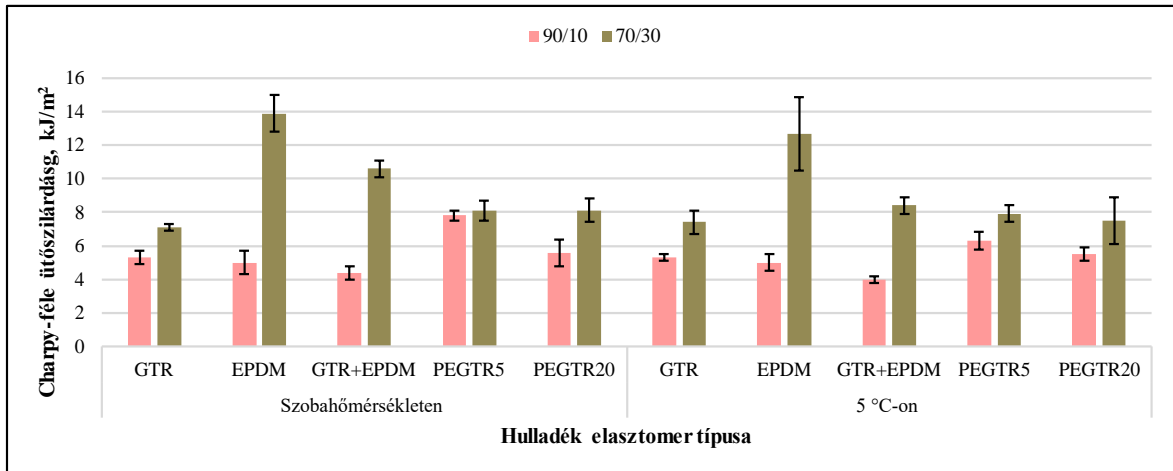
#### **4.4. Hulladék elasztomert tartalmazó w-HDPE vizsgálata**

##### **4.4.1. Különböző hulladék elasztomerek hatása**

A kísérleti munka következő lépésében a kereskedelmi termoplasztikus elasztomert, vagyis az EVA-t, különböző típusú hulladék elasztomerekre (GTR, EPDM, GTR+EPDM, PEGTR5, PEGTR20) cseréltem. Előzetesen megvizsgáltam a GTR koncentráció növelésének hatását a w-HDPE-ben (41. -M Melléklet), amely alapján úgy döntöttem, hogy a különböző elasztomerekre kiterjedő vizsgálatot 90/10 és 70/30 w-HDPE/hulladék

elasztomer összetételekben fogom tanulmányozni. A hulladék elasztomerek közül GTR-t, EPDM-et, ezek 1:1 arányú keverékét, valamint a PE-szennyezőt tartalmazó gumiőrlemények közül a két szélső értékűt, azaz 5% PE-tartalmú GTR-t és 20% PE-tartalmú GTR-t kevertem össze a w-HDPE-vel. Feltételeztem, hogy az eltérő elasztomer arány vizsgálatával feltárható, hogy milyen mértékben befolyásolják a terméktulajdonságokat a különböző típusú őrlemények összetételének a gyakorlatban előforduló változásai. Az általam hozzáférhető publikációkban az EPDM-et általában originális formában keverik a poliolefinbe, amely így már önmagában is kompatibilizátor szerepét tölti be. Az EPDM hulladék felhasználása más stratégiát igényel, mivel a változó összetételű őrlemény az originális anyag nyújtotta kompatibilizáló szerepet nem, vagy csak részben tudja betölteni. A GTR és EPDM 1:1 arányú keverékének vizsgálatára előkísérletek eredményei alapján (42. -M Melléklet) esett a választás, amely során 1:1, 1:3 és 3:1 GTR:EPDM arányú keverék hatását is vizsgáltam 90/10 és 70/30 w-HDPE/(GTR:EPDM) blendben. Az 1:1 GTR:EPDM kedvező hatása különösen 70/30 összetételnél nyilvánult meg a szobahőmérsékletű ütőszilárdságban és a szakadási nyúlásban (42. -M Melléklet/b és d), ugyanis az 1:3 összetételhez képest 14%-kal, valamint 43%-kal kaptam jobb eredményt. Ez a jobb határfelületi jellemzőkre és/vagy az elasztomer töltőanyag nagyobb diszpergáltságára utalhat. A 70/30 w-HDPE/hulladék elasztomer összetételű blendről készült SEM felvételek (43. -M Melléklet) is alátámasztották a GTR-t és EPDM-et 1:1 arányban tartalmazó minta (43. -M Melléklet /c-d) nagyobb szakadási nyúlását a többi vizsgált arányú összetételhez képest. A GTR-t és EPDM-et 30%-ban, de különböző arányban tartalmazó w-HDPE FT-IR spektrumai (44. -M Melléklet) között nem volt eltérés és új kémiai kapcsolatra utaló jelek sem voltak azonosíthatók.

Az elasztomer típusából adódó különbségek a Charpy-féle ütőszilárdságban (44. ábra) sokkal inkább jelentkeztek a nagyobb hulladék elasztomer koncentráció (30%) esetében. Az elasztomer PE-szennyező tartalma nem volt kedvezőtlen hatással az ütőszilárdságra.



44. ábra Különböző hulladék elasztomereket 10% és 30%-ban tartalmazó w-HDPE Charpy-féle ütőszilárdsága.

A szakadási nyúlásban (45. -M Melléklet/a) az ütőszilárdsághoz hasonló hatás volt megfigyelhető, vagyis az EPDM és GTR-EPDM tartalmú blendéknél volt a legnagyobb növekedés tapasztalható az örlemény koncentráció növelésének hatására. Kiemelkedő eredmény, hogy a GTR felét EPDM-re cserélve, nagyobb mennyiségben (30%) keverhető hulladék elasztomer a w-HDPE-be és nagyobb szakadási nyúlás érhető el, mint amekkora a 10% GTR-t tartalmazó blendé. A húzószilárdságot és a húzómoduluszt (45. -M Melléklet/b-c) alapvetően kevésbé határozta meg a hulladék elasztomer típusa, inkább annak összkoncentrációja volt a döntő.

A különböző hulladék elasztomereket 30%-ban tartalmazó w-HDPE SEM felvételei (46. -M Melléklet) alapján általánosságban megállapítható volt, hogy a szemcsék beágyazottsága jó. Mivel FT-IR alapján (47. -M Melléklet) kémiai kapcsolódás a töltőanyagok és a polimer fázis között nem volt azonosítható, ezért az EPDM bekeverésével elérhető jobb Charpy-féle ütőszilárdságra és szakadási nyúlásra a következő magyarázatokat feltételeztem. Egyrészt a hasonló a hasonlót vonzza elv alapján az EPDM etilén- és propilén-tartalmú részei miatt könnyebben alakult ki kölcsönhatás a polietilén mátrixszal. A GTR és EPDM specifikus felületi energiája hasonló és a teljes felületi energiában tapasztalható különbség is lényegében csak az eltérő diszperziós felületi energiából adódott. Az EPDM nagyobb diszperziós felületi energiája miatt (15. ábra) alapvetően hajlamosabb agglomerációk kialakítására, de mivel kissé apolárisabb jellegű (20. -M Melléklet), mint a GTR, ezért nagyobb elegyedési hajlamot mutat az egyébként is apoláris jellegű mátrixszal. Összességében megállapítottam, hogy bármelyik hulladék elasztomer 30%-ban való hozzákeverése a w-HDPE mátrixhoz előnyös volt, mivel így nagyobb mennyiségű gumihulladék hasznosítható újra. A kevésbé kedvező tulajdonságok pedig a későbbiekben feltételezhetően javíthatók, stabilizálhatók kompatibilizáló adalékok hozzáadásával. A

kísérleti munkám eddigi szakaszában a különböző hulladék elasztomer szemcsék eltérő szemcseméretéből adódó hatását még nem vettem figyelembe, azokat abban a formában építettem be a w-HDPE mátrixba, ahogy kaptam, azaz frakcionálás nélkül. Az eltérő szemcseméretből adódó hatásokat a következő fejezetben fejtem ki részletesen.

#### **4.4.2. Szemcseméret tartomány és eloszlás hatása**

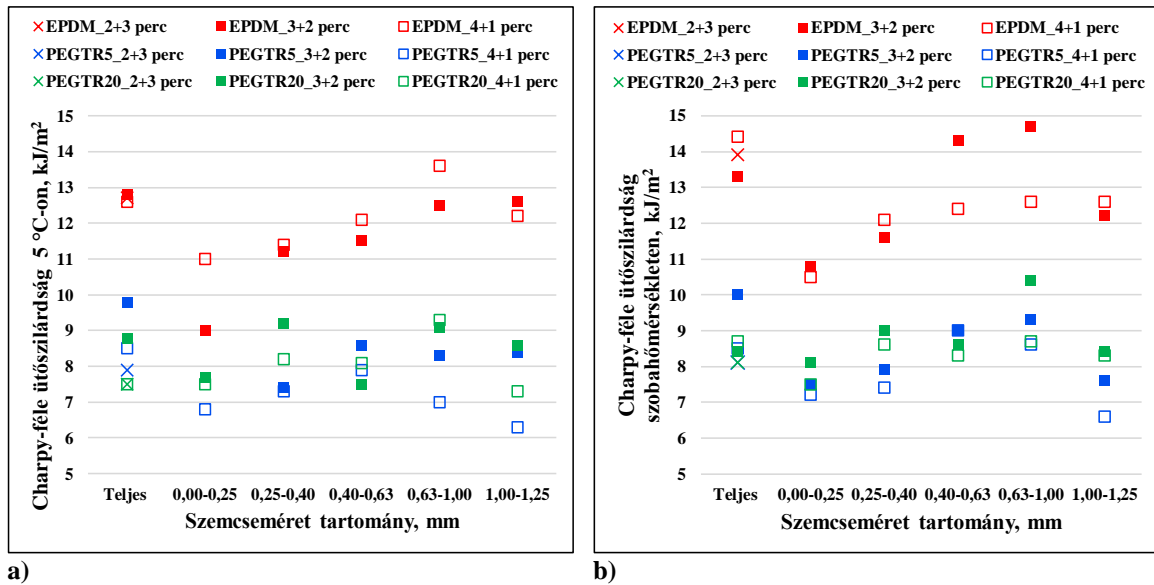
A hulladék elasztomer őrlmények szemcsemérete bizonyos őrlemény koncentrációig általában nagymértékben befolyásolja a polimer mátrixszal kialakítható kölcsönhatást [12, 87, 88], tekintve, hogy minél kisebb az alkalmazott szemcseméret, annál nagyobb az érintkezési felület, amely az alkalmazás során főleg a nyúlási jellemzők javulásában nyilvánul meg [12, 88-90]. A szemcseméret hatásának tanulmányozása céljából EPDM, 5% és 20% PE-tartalmú GTR szemcsék teljes tartományát, valamint azok frakcionált szemcseméret tartományát (0,00-0,25 mm; 0,25-0,40 mm; 0,40-0,63 mm; 0,63-1,00 mm; 1,00-0,25 mm) kevertem w-HDPE-be. A minták összetétele minden esetben 70/30 tömegarányú w-HDPE/hulladék elasztomer volt, egyrészt az előző fejezetben (4.4.1 fejezet) ismertetett elasztomer koncentráció növelés hatásának vizsgálati eredményei alapján. Másrészt azért, mert minél nagyobb a hulladék őrlemény koncentrációja a mátrixban, annál csekélyebb lesz a szemcseméret befolyásoló szerepe, amely 50% hulladék elasztomer őrlemény koncentráció felett pedig teljesen eltűnik [12]. A blend homogenizálási idejét két részre bontottam, egyrészt a w-HDPE hengershéken történő homogenizálási időtartamára annak megőmlését követően, valamint a hulladék szemcsék w-HDPE-vel való keverésére. Ennek megfelelően 2+3 perc, 3+2 perc és 4+1 perc feldolgozási időtartamokat alkalmaztam.

##### **4.4.2.1. Mechanikai vizsgálatok**

A Charpy-féle ütőszilárdság eredményeit tekintve (45. ábra, 48. -M Melléklet) egyértelműen látható, hogy bármely típusú őrleményt kevertem bele a w-HDPE-be, a legkisebb tanulmányozott szemcseméret tartomány (0,00-0,25 mm) hatására mindkét hőmérsékleten mért ütőszilárdság értékek lecsökkentek a teljes tartományban bekevert hulladék elasztomert tartalmazó blend értékeihez képest. A csökkenés mértéke 5°C-on (45. ábra/a) minden őrlemény esetében jelentősebb volt a 3+2 perces, mint 4+1 perces homogenizáláskor.

A 3+2 és 4+1 perces feldolgozáskor a szemcseméret tartomány növelésével fokozatos növekedést mutatott az 5°C-on (45. ábra/a), illetve szobahőmérsékleten (45. ábra/b) mért ütőszilárdság 0,63-1,00 mm szemcseméret tartományig EPDM esetében. Ez a növekedés kevésbé kiegyensúlyozottan ugyan, de megfigyelhető volt a PEGTR5 minta esetében is, viszont a PEGTR20 őrleményt tartalmazó blend értékei csak szobahőmérsékleten (45. ábra/b) értek el ilyen trendet. Megfigyeltem, hogy mindkét hőmérsékleten mért

ütőszilárdság esetében a 0,63-1,00 mm-es szemcseméret tartomány határértékként jelent meg bármelyik hulladék örleményt tartalmazó blendre nézve, ugyanis az 1,00-1,25 mm-es szemcseméret már általános csökkenést okozott a mechanikai szilárdság értékekben.



a)

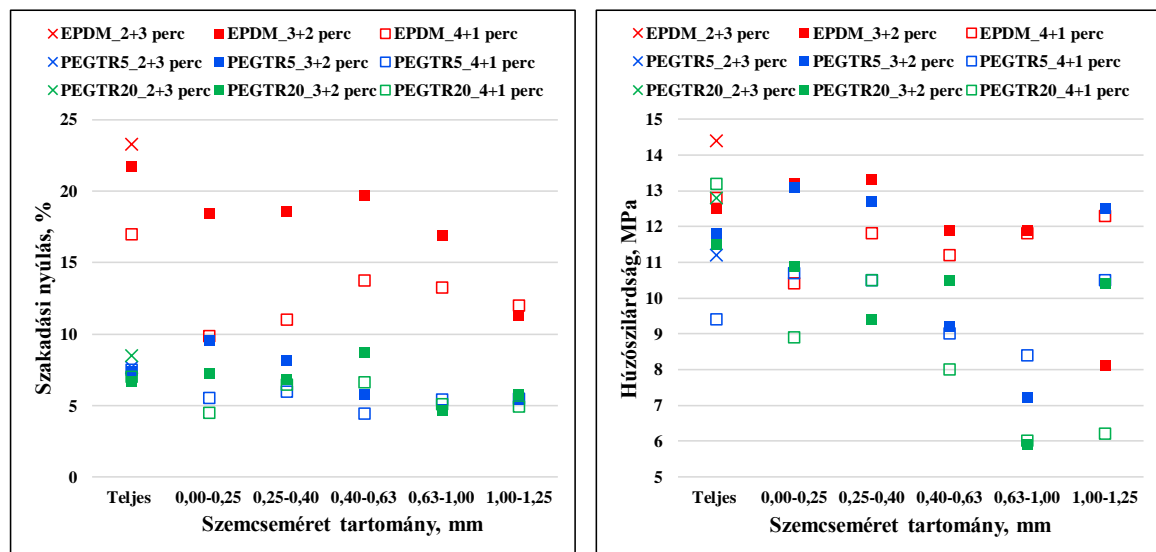
b)

45. ábra Különböző szemcseméret tartományú hulladék elasztomereket tartalmazó 70/30 w-HDPE/hulladék elasztomer Charpy-féle ütőszilárdsága a) 5°C-on b) szobahőmérsékleten eltérő homogenizálási idő mellett.

A bemutatott trendeket érzékletesebben mutatja a szobahőmérsékletű ütőszilárdság (45. ábra/b). Megállapítottam azt is, hogy w-HDPE-ben a szívósság nem növelhető a minél kisebb szemcseméret alkalmazásával és a szívósság növelésére a szakirodalom által javasolt szemcsemérethez (1  $\mu\text{m}$  alatti) közelítéssel, hanem annak konkrétan az adott érték alatt kell lennie [96-98]. Az eredmények okának magyarázata kereshető a minta homogenizálásában. Minél kisebb ugyanis a bekevert szemcseméret tartomány, az apró szemcsék nagyobb eséllyel tapadnak össze agglomerációkat kialakítva, amelyek gócpontokként szolgálhatnak a feszültségterjedés szempontjából [90, 93, 104]. Az adalékolás javíthatja a gumiszemcsék diszpergáltságát. Amennyiben kedvező ütőszilárdság elérése a cél a blend előállításánál, nem éri meg a vizsgált hulladék örleményeket kisebb tartományokra frakcionálni, különösen a gazdaságossági tényezőket is figyelembe véve.

A szakadási nyúlás értékeire (46. ábra/a, 49. -M Melléklet) mindegyik frakcionált hulladék örlemény bekeverésekor egyértelműen előnyösebb volt a 3+2 perces keverés, amelyre nagyobb hatást is gyakorolt a blend homogenizálási idejének változtatása, mint a Charpy-féle ütőszilárdság értékeire (45. ábra). A szakadási nyúlásban is egy szemcseméret tartománnyal már előbb, a 0,40-0,63 mm tartománynál volt azonosítható a tulajdonság leromlására vonatkozó határérték, ugyanúgy mint a Charpy-féle ütőszilárdságban. Az EPDM-tartalmú blend szakadási nyúlásában 3+2 perces homogenizáláskor

0,40-0,63 mm-es szemcseméret tartományig a szemcseméret tartomány további növelésével gyakorlatilag már nem történt változás. PEGTR5 és PEGTR20 esetében viszont érdekes jelenséget tapasztaltam. A 0,63-1,00 mm-es szemcseméret tartományú frakció bekeverésekor volt a legkisebb a húzószilárdság (46. ábra/b, 49. -M Melléklet) az összes szemcseméret tartomány közül, ugyanakkor azonban 1,00-1,25 mm-es szemcseméret tartományú frakció bekeverésekor és mindkét homogenizálási idő alkalmazásakor számottevő növekedést tapasztaltam a húzószilárdsági jellemzőkben. A növekedés mértéke jóval nagyobb volt 3+2 perces homogenizálásakor. Ez a jelenség megfigyelhető volt a húzómodulusz (50. -M Melléklet) értékeiben is.



a) 46. ábra Különböző szemcseméret tartományú hulladék elasztomereket tartalmazó 70/30 w-HDPE/hulladék elasztomer a) szakadási nyúlása b) húzószilárdsága eltérő homogenizálási idő mellett.

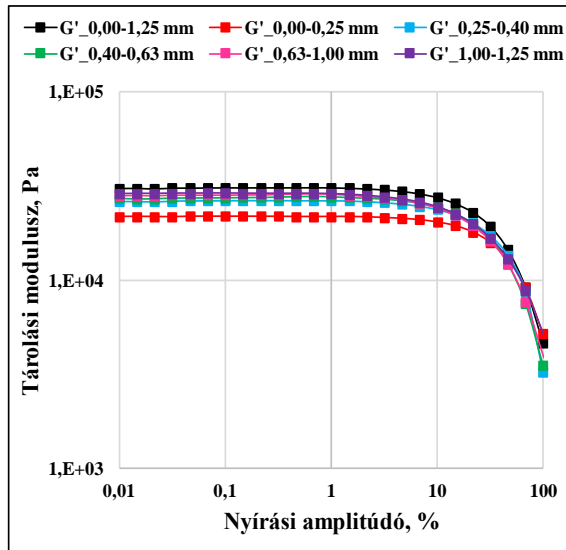
A mechanikai jellemzők alapján megállapítottam, hogy a különböző hulladék elasztomer örleményeket nem érdemes fracionálni, mert a w-HDPE alapú blend tulajdonságai nem javíthatók szűkebb szemcseméret tartomány bekeverésével. Egyértelműen a 2+3 perces és a 3+2 perces homogenizálási idő alkalmazása javasolt, vagyis elegendő időt, azaz legalább 2 percet kell hagyni az örlemény homogenizálására az ömledék állapotú polimer mátrixban.

#### 4.4.2.2. Reológiai vizsgálatok

A különböző hulladék EPDM szemcseméret tartományokat tartalmazó blendek amplitúdó söprésének eredményeit mutatja be a 47. ábra (51. -M Melléklet), valamint az egyes szemcseméret tartományokhoz tartozó LVE tartomány határait tartalmazza a 19. táblázat.

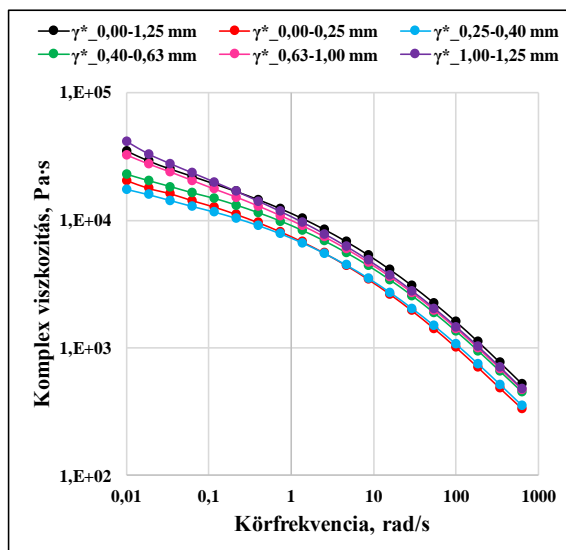
Az LVE tartomány határai (19. táblázat) alapján megállapítható, hogy minél kisebb szemcséket kevertem a w-HDPE mátrixba, annál jobban kitolódott az LVE tartomány határa. Ennek oka, hogy a kisebb szemcsék bekeverésével a határfelület nagyobb lett a blendek jobb

deformálhatósága miatt, ez kedvezett a feszültségátadásnak. Az amplitúdó söprés eredményei alapján 1%-os nyírást választottam a minták frekvenciasöpréséhez.



47. ábra Különböző EPDM frakciókat tartalmazó w-HDPE/EPDM 70/30 blend tárolási moduluszai a nyírási amplitúdó függvényében,  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ .

A 48. ábra mutatja a blendék komplex viszkozitását a körfrekvencia függvényében. A frakcionálatlan EPDM bekeverésével kapott komplex viszkozitás hasonló volt a két legnagyobb szemcseméret frakcióra jellemző értékekre, pontosabban a 0,40-0,63 mm tartományhoz esett közelebb. A két legkisebb frakció lefutási görbéje is hasonló volt a teljes körfrekvencia tartományban. A 0,40-0,63 mm EPDM frakció kezdeti komplex viszkozítása a két kisebb szemcseméretű frakciót tartalmazó mintáéhoz esett közelebb, majd 1,36 rad/s fölött a lefutási görbéje a két nagyobb szemcseméretű frakcióéhoz.



48. ábra Különböző EPDM frakciókat tartalmazó w-HDPE/EPDM 70/30 komplex viszkozitásai a körfrekvencia függvényében;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma = 1\%$ .

19. táblázat w-HDPE/EPDM 70/30 blend EPDM szemcséinek adott mérettartományú frakcióihoz tartozó LVE tartományok határa.

Mérettartomány	LVE tartomány határa
	% Pa
Teljes tartomány, 0-1,25 mm	3,74 29996
0,00-0,25 mm	4,19 21167
0,25-0,40 mm	3,82 25590
0,40-0,63 mm	3,37 26835
0,63-1,00 mm	2,66 27690
1,00-1,25 mm	2,34 27883

20. táblázat w-HDPE/EPDM 70/30 blend EPDM frakcióihoz tartozó keresztkezési körfrekvenciák.

EPDM mérettartománya	szemcsék	Keresztkezési körfrekvencia, rad/s	
		Mért	Számított
Teljes tartomány	0,00-1,25 mm	37,4	38,7
0,00-0,25 mm		31,1	-
0,25-0,40 mm		39,9	-
0,40-0,63 mm		42,2	-
0,63-1,00 mm		40,3	-
1,00-1,25 mm		38,1	-

A 0,40-0,63 mm tartományba beleesett a szemcseméretre vonatkozólag ajánlott maximális érték (500  $\mu\text{m}$ ) [12, 93, 86], amellyel még javulás érhető el a mechanikai jellemzőkben, és ez a komplex viszkozitás görbéinek lefutásában is azonosítható volt. A legkisebb szemcseméret tartomány (0-0,25 mm) komplex viszkozitása kezdetben azonban 0,25-0,40 mm és 0,40-0,63 mm tartomány komplex viszkozitása közé esett. Ebből az következik, hogy a legkisebb szemcseméret bekeverésekor nagyobb a folyással szembeni ellenállás, amely akkor lehetséges, ha a kis szemcsék összetapadnak a mátrixon belül, gócpontokat képezve a feszültségterjedéssel szemben. Ez magyarázatot adhat a 0,0-0,25 mm szemcseméret tartományt tartalmazó blend rendkívül kis ütőszilárdságára is (45. ábra).

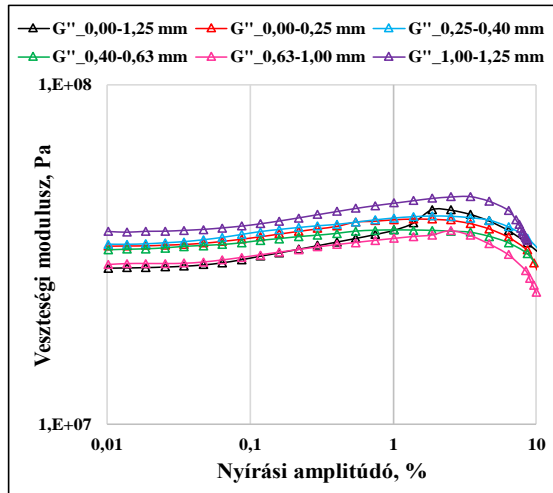
A 20. táblázat tartalmazza a 70/30 w-HDPE/EPDM blendek keresztezési körfrekvenciáinak értékeit a frekvenciasöpréssel kapott reogram (52. -M Melléklet) alapján. Az EPDM frakció szemcseméret eloszlását ismerve (7. táblázat), az eloszlást normáltam csak a tanulmányozott 0,00-1,25 mm tartományra nézve. A mért keresztezési körfrekvenciák ismeretében kiszámítottam a várható körfrekvenciát a már ismert, normált eloszlás segítségével. A számított érték csak 3,5%-kal tért el a mért keresztezési körfrekvenciától, tehát az eloszlás ismeretében jól becsülhető ez a jellemző az EPDM teljes frakcióját tartalmazó mintára.

Polimer ömledékek keresztezési körfrekvenciájának horizontális elhelyezkedéséből egymáshoz képest következtetéseket vonhatunk le a vizsgált anyagok molekulatömegére nézve [178]. Ez a megállapítás nyilvánvalóan nem tökéletesen így értelmezhető töltőanyagot tartalmazó polimer ömledékek esetében, hiszen a töltőanyag bekeverésével megszűnik a folytonos polimer fázis, és már csak félfolytonos mátrix anyagról beszélhetünk. Az, hogy az előbbieken említett megállapítás nem így értelmezhető a töltőanyagot tartalmazó polimer ömledékekre, azt a 20. táblázat eredményei is egyértelműen alátámasztják, hiszen a minták azonos körülmények között készültek, ugyanazon mátrix alapanyagot és töltőanyagot tartalmazták 70/30 w-HDPE/EPDM összetételben, a keresztezési körfrekvenciák mégis eltérnek egymástól. Megfigyelhető, hogy a legkisebb frakció bekeverésével adódott a legkisebb keresztezési körfrekvencia (31,1 rad/s), amely a szemcseméret növelésével növekedett egészen a 0,40-0,63 mm-es szemcséket magában foglaló tartományig, majd nagyobb szemcseméret tartományú frakció esetében csökkent. Ha csak a keresztezési körfrekvenciák számértékét tekintjük, és a polimer ömledékekre ismert szabályt alkalmaznánk, akkor megállapítható lenne, hogy a legkisebb frakciót (0,00-0,25 mm) tartalmazó polimer blend rendelkezik a legnagyobb molekulatömeggel. Ez az állítás azonban ebben a formában biztosan helytelen. A hulladék elasztomert tartalmazó polimer blendek így kapott „látszólagos” molekulatömege ugyanis összefüggést mutathat a hulladék



elasztomer szemcsék diszpergáltságával, azok agglomeráció képzésre való hajlamával. A szemcsék diszpergáltságát, és ezáltal a homogenitást leginkább a Charpy-féle ütőszilárdság és a szakadási nyúlás tükrözik. A szakirodalmi adatok alapján nem várt módon nagyon kicsi volt a legkisebb szemcseméretet tartalmazó blend Charpy-féle ütőszilárdsága (45. ábra), és a szakadási nyúlása (46. ábra/a) sem a vártak megfelelő volt. Ennek oka az lehet, hogy az apró hulladék elasztomer szemcsék hajlamosabbak az összetapadásra, és emiatt a diszpergált fázis és a polimer mátrix jobban elszeparálódott egymástól. A felületi energetikai mérések eredményei szerint, a frakcionálatlan EPDM nagyobb diszperziós felületi energiával rendelkezik a kisebb szemcseméretű frakcionálatlan GTR-nél (15. ábra), ezért feltételezhető, hogy a már frakcionált EPDM kisebb szemcseméret tartománya még nagyobb diszperziós felületi energiával rendelkezik [203, 204], mint a frakcionálás előtti, ez pedig jelentősen növelheti az agglomerátumok kialakulására való hajlamot. Mivel valószínűleg nagyobb kiterjedésű folytonos polimer fázisok jelentek meg a blendben, így azok ömledék reológiával mért frekvenciasöpése során a legkisebb szemcseméret tartomány bekeverésekor nagyobb molekulatömeget tapasztaltam. A 0,40-0,63 mm-es szemcseméret bekeverésével kaptam a legnagyobb keresztezési körfrekvenciát, vagyis a legkisebb „látszólagos” molekulatömeget, valamint ennél a tartománynál adódott a legnagyobb szakadási nyúlás, és közel a legnagyobb Charpy-féle ütőszilárdság. Ezek alapján ebben a blendben feltételezhető a komponensek közötti legjobb határfelületi kölcsönhatás, ami egyértelműen köthető a szemcsék megfelelő diszpergáltságához és a minta kedvező homogenitásához a nagyobb szemcsék ellenére is. Az előzőekben leírtak értelmében a frekvenciasöpéssel nyert  $G'$  és  $G''$  metszéspontjából adódó és rad/s-ban kifejezett relatív látszólagos molekulatömeg meghatározásával - amely megfelel a keresztezési körfrekvenciának - azonos összetételű, de eltérő szemcseméretű őrleményt tartalmazó polimer/hulladék elasztomer blendek diszpergáltságához köthető homogenitása számszerűsíthető. Minél nagyobb a keresztezési körfrekvencia értéke, annál kisebb a látszólagos molekulatömeg és annál jobb a homogenitás. Ennek gyakorlati hasznosíthatósága lehet, hogy amennyiben adott szemcseméretű és eloszlású hulladék őrlemény áll rendelkezésre, akkor mielőtt azt újrahasznosítás céljából polimerbe kevernénk, kivesszünk belőle egy adott tömeget frakcionálásra. A bedolgozási kísérleteket követően a frekvenciasöpés eredményeiből adódó látszólagos molekulatömegek alapján meghatározható, hogy érdemes-e egy sarzs teljes tömegét frakcionálni, és ha igen milyen tartományokra.

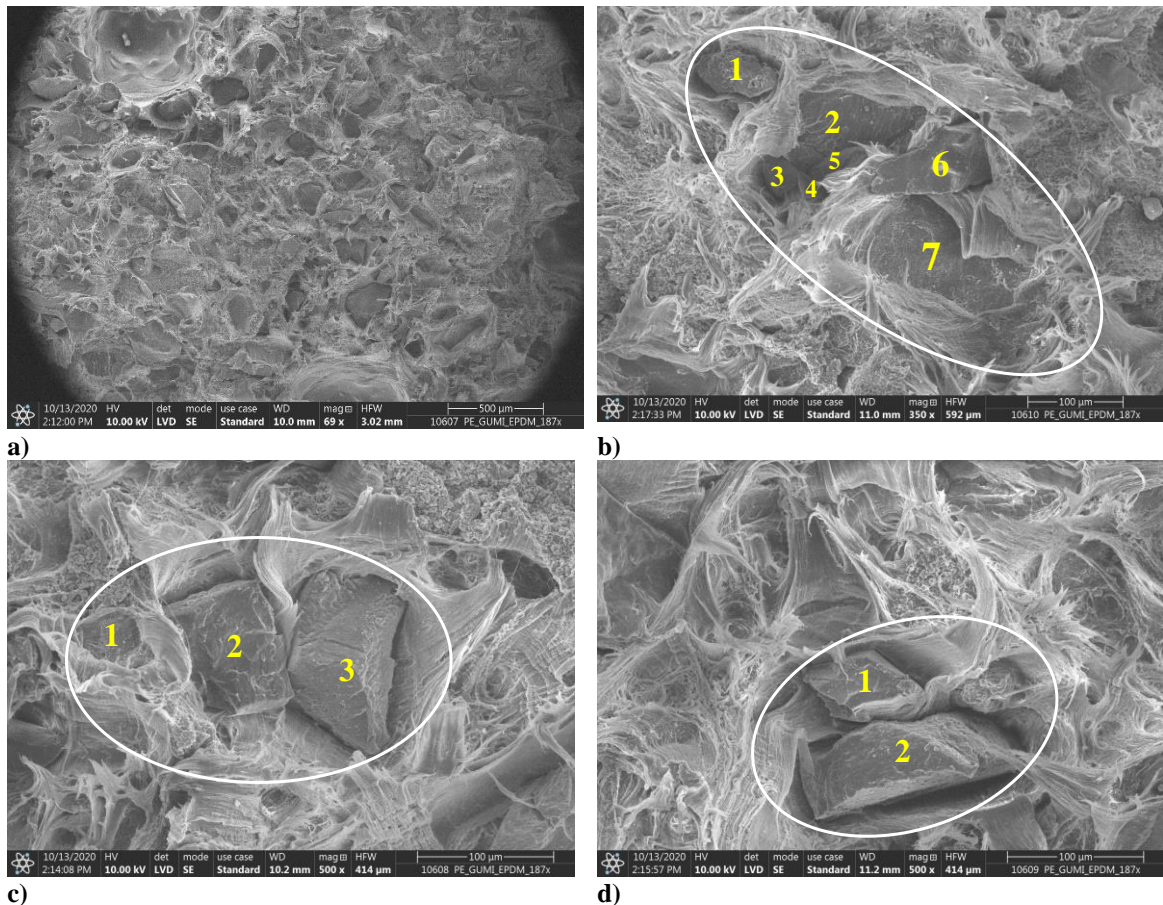
A 49. ábra 70/30 w-HDPE/EPDM blendek dinamikus mechanikai analízisével kapott veszteségi moduluszok görbéit tartalmazza a nyírási amplitúdó függvényében.



49. ábra Különböző EPDM frakciókat tartalmazó w-HDPE/EPDM 70/30 blend veszteségi moduluszai a nyírási amplitúdó függvényében,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ .

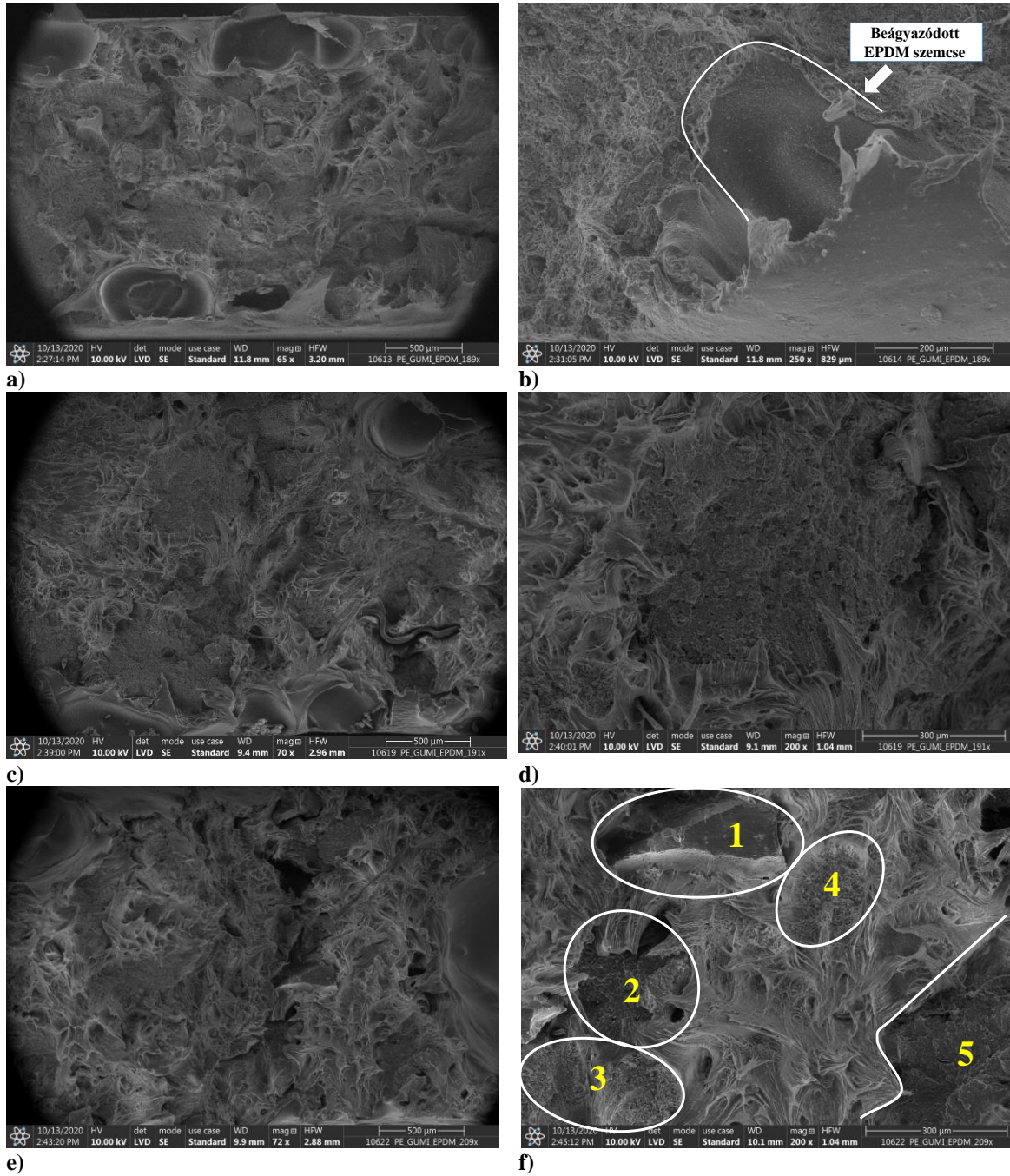
#### 4.4.2.3. Szerkezetvizsgálatok

A blendék mikroszerkezeti vizsgálata során elsőként a 0,00-0,25 mm-es szemcséket tartalmazó minta szakadási felületét vizsgáltuk meg (50. ábra), a számok az agglomerátumot alkotó szemcsék számára utalnak.



50. ábra 0,00-0,25 mm-es EPDM frakciót tartalmazó 70/30 w-HDPE/EPDM blend SEM felvételei a) átfogó szakadási felület kis nagyításban b) szemcsék agglomerációja 350x-es nagyításban c) három összetapadt szemcse 500x-os nagyításban d) két összetapadt szemcse 500x-os nagyításban.

Már a kis nagyítású szakadási felületet nézve (50. ábra/a) is jól látható, hogy a szemcsék összességében diszpergáltak, azonban számos összetapadt szemcse is azonosítható volt a felületen. A teljes szakadási felületet tekintve kialakultak akár hét szemcséből álló agglomerációk (50. ábra/b) is, azonban a legjellemzőbb inkább két-három szemcse összetapadása volt (50. ábra/c-d). A szakadási felületen található összetapadt szemcsék és szemcse agglomerációk jelenléte magyarázatot ad a legkisebb szemcseméretet tartalmazó blend várakozáson aluli gyenge mechanikai jellemzőire, valamint a keresztezési körfrekvencia alakulására. A mikroszerkezeti vizsgálatokra még a 0,40-0,63 mm-es szemcséket tartalmazó blendeket (51. ábra/a-b) választottam ki, egyrészt a kedvező mechanikai jellemzők alapján, másrészt a vizsgált tartományok közül ez bizonyult a köztes tartománynak. A 0,40-0-63 mm-es szemcséket tartalmazó blend szakadási felülete alapján (51. ábra/a-b) a szemcsék viszonylag jól diszpergálnak tekinthetők, néhány légbuborék azonban azonosítható, amely hozzájárul a minta inhomogenitásához és ezáltal a mechanikai jellemzők értékeinek szórásához. A teljes szakadási felületet átpásztáztuk, de sehol nem azonosítottunk a felületen összetapadt szemcséket, azok csak szeparáltak, a mátrixba ágyazva voltak megfigyelhetők. Esetenként nagyon jó beágyazottságot mutattak a szemcsék (51. ábra/b), légbuborék nélkül. Megvizsgáltam a legnagyobb szemcséket (1,00-1,25 mm) tartalmazó blend (51. ábra/c-d) és a frakcionálatlan, teljes szemcseméret tartományt (51. ábra/e-f) magában foglaló blend mikroszerkezetét is. Az 1,00-1,25 mm-es szemcséket (51. ábra/c-d) tartalmazó blend esetében a várakozásainknak megfelelően néhány nagyobb szemcsét találtunk a mátrixban, a szemcsék nem érintkeztek egymással, és jó beágyazottságot mutattak (51. ábra/d). A frakcionálatlan EPDM-tartalmú blend szakadási felületén is jól diszpergált szemcséket találtunk (51. ábra/e-f), amelyek egymáshoz közel, de különállóan helyezkedtek el (51. ábra/f) a mátrixban. A számok a szakadási felületen látható, különálló szemcsék számát jelzik. Vagyis annak ellenére, hogy a vizsgált teljes frakció (0,00-1,25 mm) 18%-ban tartalmazott 0,00-0,25 mm-es szemcséket, azok mégsem tapadtak össze úgy a blendben, mint a legkisebb szemcséket tartalmazó blend esetében. A blendek mechanikai jellemzőinek, reológiai és szerkezetvizsgálatának eredményei alapján a kompatibilizáló adalékok hatásának vizsgálatakor a hulladék elasztomer őrlemények frakcionálásától eltekintek. Ez gazdaságossági szempontból is kedvező lehet.



51. ábra Különböző EPDM frakciót tartalmazó 70/30 w-HDPE/EPDM blend SEM felvételei  
 a) 0,40-0,63 mm-es EPDM frakció tartalmú blend átfogó szakadási felülete kis nagyításban  
 b) 0,40-0,63 mm-es EPDM frakció tartalmú blend jól beágyazódott szimpla szemcséje 250x-es nagyításban  
 c) 1,00-1,25 mm-es EPDM frakció tartalmú blend átfogó szakadási felülete kis nagyításban  
 d) 1,00-1,25 mm-es EPDM frakció tartalmú blend szimpla szemcséje 200x-os nagyításban  
 e) 0,00-1,25 mm-es EPDM frakció tartalmú blend átfogó szakadási felülete kis nagyításban  
 f) 0-1,25 mm-es EPDM frakció tartalmú blend öt elszeparálódott szemcséje 200x-os nagyításban.

#### 4.4.3. Kompatibilizáló adalékok hatása vegyes hulladék elasztomer mellett

Különböző kísérleti adalékokat, valamint PB kereskedelmi adalékot kevertem 70/15/15 tömegarányú w-HDPE/GTR/EPDM blendekhez, egyrészt a különböző adalékszerkezetek, másrészt az adalékkoncentráció hatásának vizsgálata céljából. Az adalékokat 0,1% és 0,2% koncentrációban alkalmaztam. Az utóbbi koncentráció esetében adalék kombinációk hatását

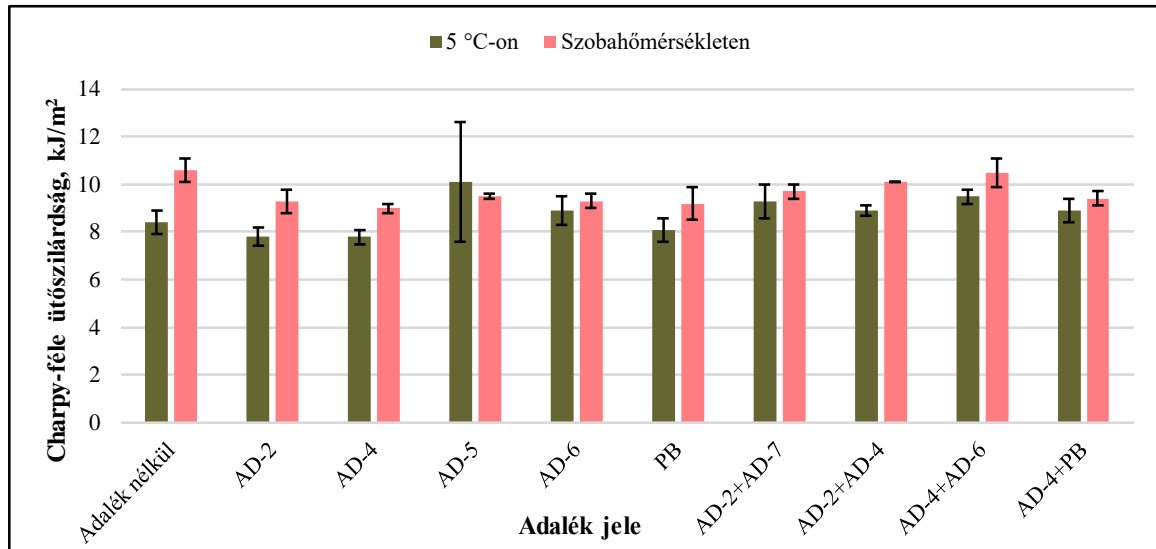


is tanulmányoztam, ekkor 1:1 arányban (0,1%-0,1%) kevertem az adalékokat a hulladék elasztomert tartalmazó polimerbe. A blendékhez először 0,2% koncentrációban adtam hozzá a kompatibilizáló adalékokat, mivel a korábbi előkísérleteim során [205] az ebben a koncentrációban használt adalékok bizonyultak kiemelkedően kedvező hatásúnak vegyes hulladék elasztomereket tartalmazó polimerben. A mechanikai vizsgálatok eredményei alapján úgy döntöttem, hogy az adalékkoncentrációt egyes esetekben 0,1%-ra csökkentem. A kísérletsorozattal a különböző adalékszerkezetek és adalékkoncentráció hatása, valamint a minták ömledék reológiai tulajdonságai közötti összefüggést kívántam feltárni.

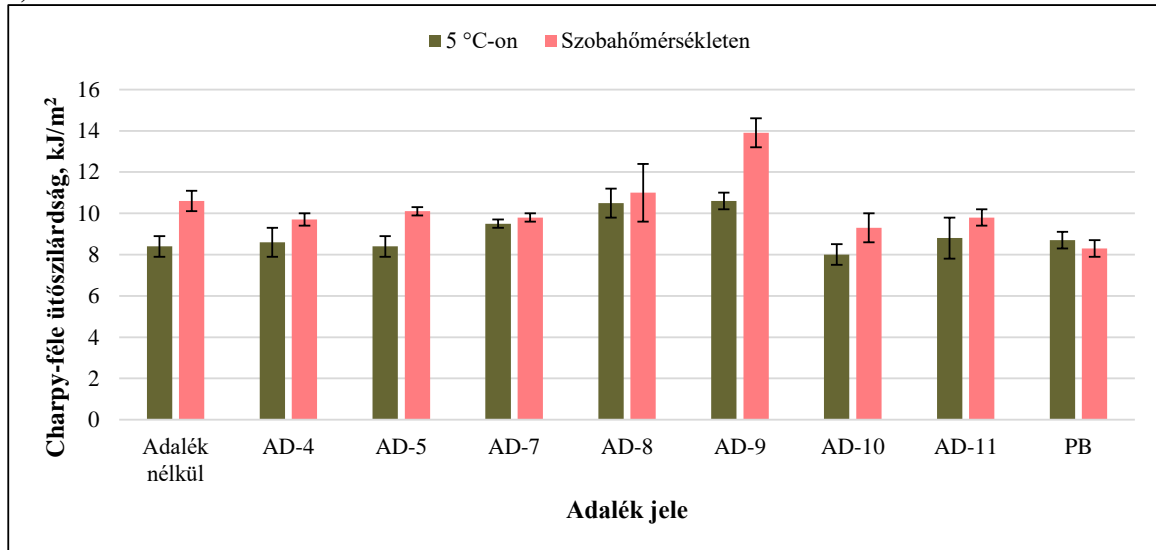
#### **4.4.3.1. Mechanikai vizsgálatok**

A kísérleti és kereskedelmi kompatibilizáló adalékokat és adalékkombinációikat 0,2%-ban kevertem a hulladék elasztomereket tartalmazó w-HDPE-hez. A blendék mechanikai jellemzőit vizsgálva megállapítható, hogy a szobahőmérsékletű Charpy-féle ütőszilárdságot egyik adalék hozzáadása sem javította 0,2% koncentrációban (52. ábra/a) az 5°C-on mért ütőszilárdságot, viszont az adalékkombinációk mindegyike. Az alacsonyabb hőmérsékleten mért ütőszilárdságot az AD-5 adalék növelte említésre méltóan (20%), habár szórása is kiugró volt, az AD-4+AD-6 kombináció bekeverése pedig 13%-os növekedést hozott.

A 0,1% adalékot tartalmazó blendék szobahőmérsékleten mért Charpy-féle ütőszilárdsága (52. ábra/b) érzékenyebb volt az adalékolásra, mint az 5°C-on mért. Az AD-9 adalék hatása kiemelendő, mivel a szobahőmérsékletű ütőszilárdságot 31%-kal, míg az 5°C-on mértet 26%-kal javította. Az 5°C-on mért ütőszilárdságot tekintve az AD-7 és AD-8 adalékok emelhetők ki, melyek 13%-os és 25%-os növekedést eredményeztek. Az AD-7 adalék a szórást is számottevően csökkentette az adalékolatlan mintához képest, valamint alkalmazása a legkiegyensúlyozottabb teljesítményt eredményezte a két különböző hőmérsékleten. A PB hatására csökkent legnagyobb mértékben (22%) a szobahőmérsékletű ütőszilárdság, valamint csak a PB esetén adódott kisebb szobahőmérsékleten mért ütőszilárdság, mint 5°C-on. Az AD-4, AD-5, AD-10 és AD-11 adalékok hatására az ütőszilárdság értékek gyakorlatilag változatlanok maradtak.



a)



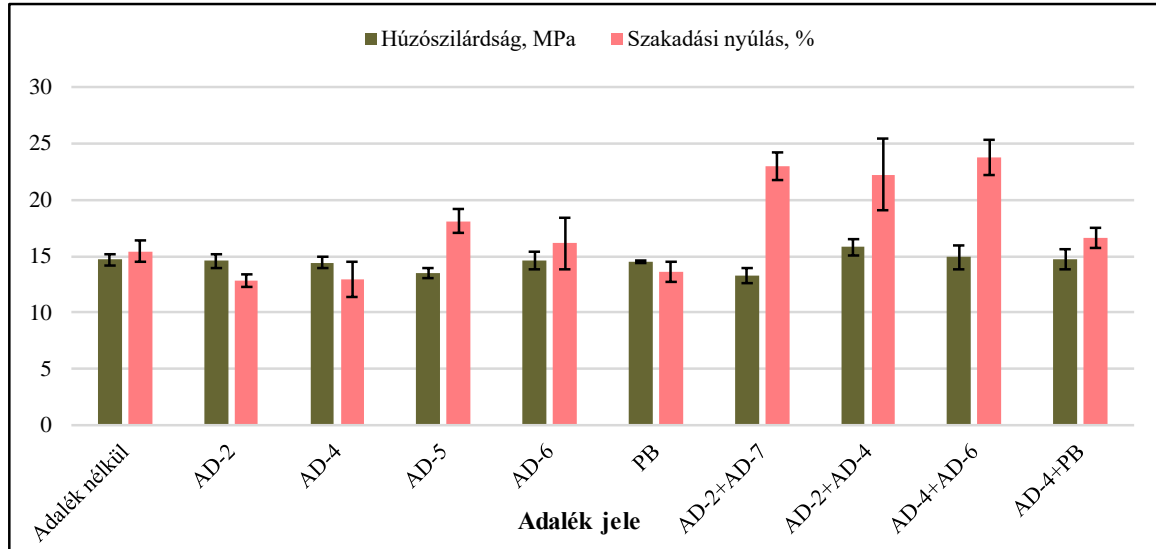
b)

52. ábra Kísérleti és kereskedelmi adalékok Charpy-féle ütőszilárdságra gyakorolt hatása 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blendben a) 0,2% b) 0,1% koncentrációban.

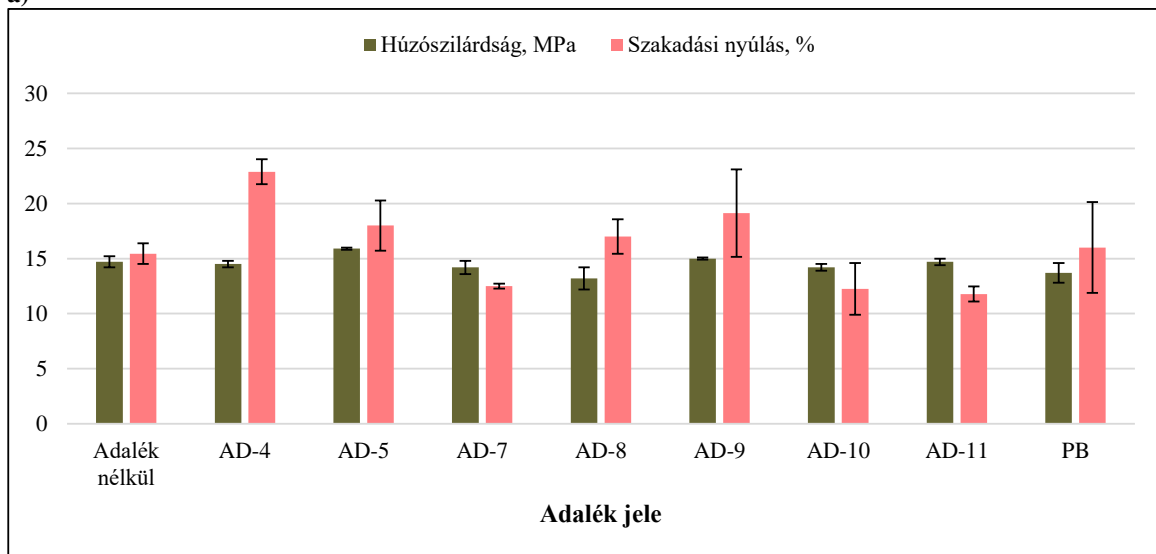
A húzómechanikai tulajdonságokat tekintve a blendékbe kevert egyedi adalékok közül az AD-5 teljesítménye emelhető ki 0,2% koncentrációban (53. ábra/a), mivel a húzószilárdságot nem csökkentette, tehát lágyító hatása nem volt tapasztalható, a szakadási nyúlást viszont 17%-kal növelte. Az adalékkombinációk közül az AD-4+AD-6 alkalmazása bizonyult a legkedvezőbbnek, a szakadási nyúlást 54%-kal növelte a húzószilárdság megtartása mellett, de figyelemreméltó eredményt hozott a többi adalékkombináció is a szakadási nyúlás 44%-os (AD-2+AD-4) és 49%-os (AD-2+AD-7) növelésével. A húzószilárdságot utóbbi kombináció kivételével sikerült megőrizni.

A húzószilárdság (53. ábra/b) nem változott az adalékkoncentráció csökkentésének hatására sem. Az AD-4 és AD-5 adalékok a húzószilárdságot megőrizték, a szakadási nyúlást 48%-kal, illetve 31%-kal növelték a szórás csökkentése mellett. Az AD-7, AD-10, AD-11

kísérleti, valamint a PB kereskedelmi adalék hatására csökkent a szakadási nyúlás, míg a húzószilárdság változatlan maradt. Növekedés következett be a szakadási nyúlásban AD-8 (10%) és AD-9 (24%) adalékok hatására is, azonban ezen adalékok mérési adatainak szórása nem volt elhanyagolható.



a)



b)

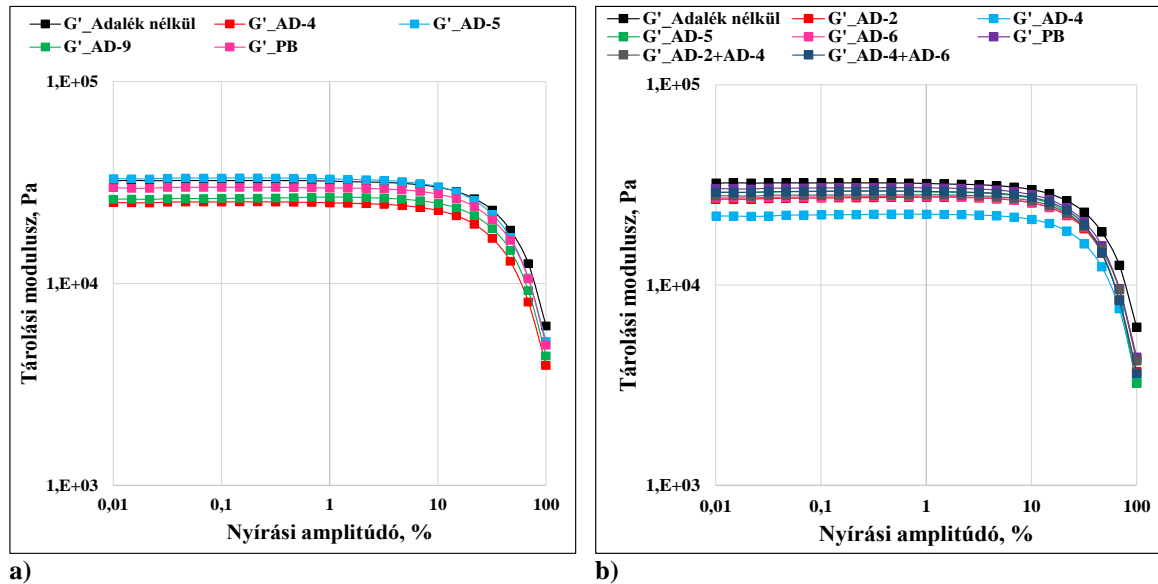
53. ábra Kísérleti és kereskedelmi adalékok húzószilárdságra és szakadási nyúlásra gyakorolt hatása 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blendben a) 0,2% b) 0,1% koncentrációban.

Az AD-4 adalék koncentrációjának csökkentése eredményeképpen a Charpy-féle ütőszilárdság (52. ábra/b) és a szakadási nyúlás (53. ábra/b) is nőtt, ezért valószínűsíthető, hogy az AD-4 adaléknak 0,1% koncentrációban az elasztomer és a polimer fázis között kapcsoló ágens hatása van. A húzómodulusz értékei (53. -M Melléklet) a szakadási nyúlással ellenkező irányban változtak, vagyis az elasztikusság növekedésével csökkent a merevség. Az AD-2, AD-4, AD-6 adalékok 0,2% koncentrációban nem növelték a szakadási nyúlást

(53. ábra/a), de másik adalékokkal kombinálva kiemelkedő hatásúak voltak. A hatásosságbeli különbségek okait a reológiai jellemzők tanulmányozásával vizsgáltam.

#### 4.4.3.2. Reológiai és szerkezetvizsgálatok

Az adalékok szerkezetéből és koncentrációjából adódó hatások tanulmányozása céljából ez esetben is ömledék reológiai méréseket végeztem. Az adalék nélküli és adalékolt blendek amplitúdó söprésének eredményeit szemlélteti az 54. ábra (54. -M és 55. -M Mellékletek).



54. ábra 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blendek amplitúdó söprésrel nyert tárolási moduluszai a) adalékkoncentráció: 0,1% b) adalékkoncentráció: 0,2%;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ .

Megállapítottam, hogy az AD-5 adalék kivételével 0,1%-ban alkalmazva minden adalék megnövelte a blendek LVE tartományának határát (21. táblázat) az adalék nélküli blendhez képest. Minél nagyobb volt az adalék koncentrációja, annál inkább kiszélesedett az LVE tartomány, habár az adalékkoncentráció duplázásának hatására nem nőtt kétszeresére.

21. táblázat Adalék nélküli és adalékolt 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM LVE tartományainak határa.

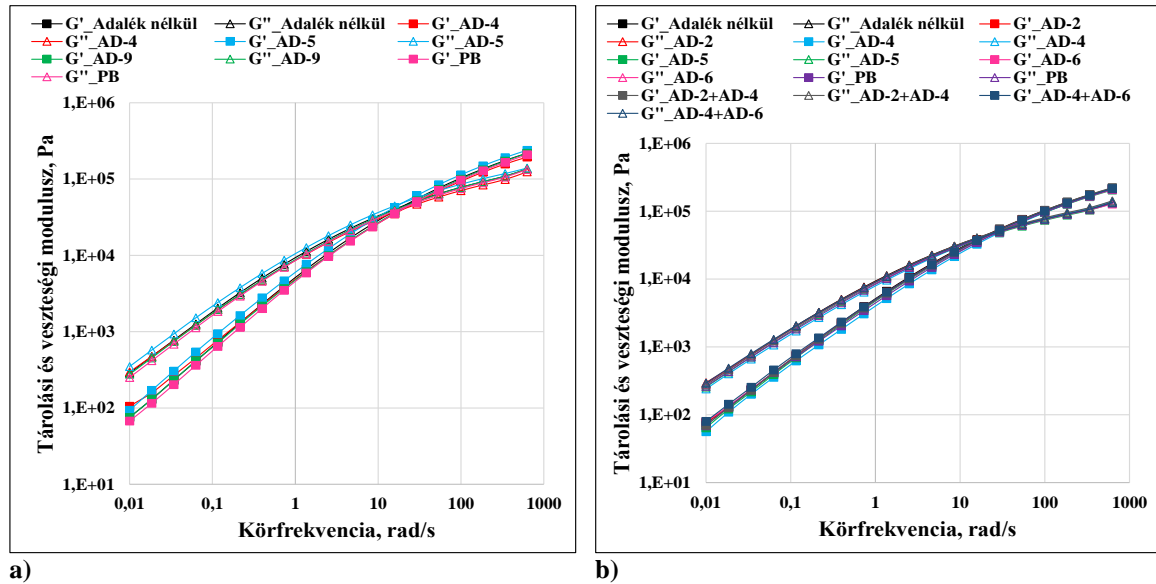
Adalék koncentráció	LVE tartomány határa			
	%		Pa	
	0,1%	0,2%	0,1%	0,2%
<i>Adalék nélkül</i>		3,81		31345
<i>AD-2</i>	-	6,32	-	26556
<i>AD-4</i>	5,76	6,19	23877	21888
<i>AD-5</i>	3,41	4,96	32171	28333
<i>AD-6</i>	-	6,27	-	26688
<i>AD-9</i>	6,07	-	25829	-
<i>PB</i>	4,76	5,34	28942	29569
<i>AD-2+AD-4</i>	-	5,78	-	27300
<i>AD-4+AD-6</i>	-	5,92	-	28405

Az LVE tartomány pozitív irányba való eltolódása kedvező lehet a feldolgozhatóságra, hiszen adalékolás hatására a blend mikroszerkezetének irreverzibilis sérülése nagyobb nyírás mellett is elkerülhető. A mechanikai, különösen a húzómechanikai jellemzőket (53. ábra) is figyelembe véve 0,1%-ban az AD-4 és AD-9 adalékok, 0,2%-ban pedig az



adalék kombinációk teljesítménye emelhető ki, a feldolgozhatóságra gyakorolt pozitív hatás mellett. Az LVE tartományok határának eredményei alapján (21. táblázat) a frekvenciasöpítéshez 1% nyírási amplitúdót választottam.

A frekvenciasöpítéssel kapott moduluszokat az 55. ábra (56. -M és 57. -M Mellékletek), a komplex viszkozitásokat pedig az 58. -M Melléklet szemlélteti.



55. ábra 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blendek tárolási és veszteségi moduluszai a körfrekvencia függvényében a) adalékkoncentráció: 0,1% b) adalékkoncentráció: 0,2%; T = 180°C,  $\gamma = 1\%$ .

Megállapítható (22. táblázat), hogy az adalékkoncentráció növelése mindhárom koncentrációban vizsgált adalék esetében növelte a keresztelési körfrekvencia értékét.

22. táblázat 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blendek keresztelési körfrekvenciáinak összefüggése adalékszerkezettel, mechanikai jellemzőkkel

Adalék jele	Félészter funkciók csoport aránya	$\omega_{co}$ , rad/s		Növekedés a $\omega_{co}$ -ban <sup>b</sup> , %	Csökkenés a szakadási nyúlásban <sup>b</sup> , %
		Adalékkoncentráció			
		0,1%	0,2%		
Adalék nélkül	-	21,0			
AD-2	0,0000	-	22,8		
AD-4	0,4104	20,2	34,2	69	43
AD-5	0,4325	19,9	22,5	13	11
AD-6	0,5106	-	22,7		
AD-9	0,3146	25,2	-		
PB	-	24,2	27,2	12	15
AD-2+AD-4 <sup>a</sup>	0,2052	-	25,6		
AD-4+AD-6 <sup>a</sup>	0,4605	-	22,4		

<sup>a</sup> számított csoportarány

<sup>b</sup> az adalékkoncentráció növelésének hatására

A növekedés a szakadási nyúlás csökkenésével hozható összefüggésbe. Az AD-4 adalékkal a keresztelési körfrekvencia értéke 69%-kal nőtt, míg a minta szakadási nyúlása 43%-kal csökkent. Az AD-5 kísérleti és PB kereskedelmi adalékok esetében az adalékkoncentráció növelésének hatására szintén egyértelmű kapcsolat állítható fel a keresztelési körfrekvencia és a szakadási nyúlás között. A legnagyobb szakadási nyúlást eredményező AD-4+AD-6 adalék kombináció esetén volt a legalacsonyabb a keresztelési körfrekvencia a 0,2%

koncentrációban alkalmazott adalékok és adalékkombinációk közül. 65%-kal volt kisebb az érték, mint a 0,2% koncentrációban bekevert AD-4 adalékkal, és közel azonos volt a 0,2%-ban alkalmazott AD-6 adalékkal elért keresztezési körfrekvenciával.

A kompatibilizált, kétféle hulladék elasztomert 30%-ban tartalmazó w-HDPE esetében nem értelmezhető a keresztezési körfrekvencia a molekulatömeg relatív mérőszámaként. A 4.4.2 fejezetben kifejtett „látszólagos molekulatömegre” vonatkozó összefüggés sem alkalmazható a kompatibilizáló adalékot is tartalmazó hulladék elasztomer/polimer rendszerekre, hiszen a szemcsék diszpergáltsága mellett egy újabb tényezőt kell figyelembe venni a rendszerben, mégpedig az adalék hatását, ami több részből tevődik össze. Ebből adódóan az adalék nélküli minta keresztezési körfrekvenciájának összehasonlítása az adalékolt mintakéval összetett feladat. Az adalékhatás feltételezésem szerint ebben az esetben háromtényezős, egyrészt szerkezeti, diszpergáló, valamint fizikai jellemzőkből adódó hatástényezőkből áll. A szerkezeti hatásba tartoznak azok a reakciók, amelyek a különböző funkciós csoportokat tartalmazó adalékok részvételével bekövetkezhetnek, illetve ebből adódóan módosíthatják a blend tulajdonságait, beleértve a valós molekulatömeget. A diszpergáló hatás alatt az adalék diszpergáló hatása értendő, amelyet a hulladék elasztomer szemcsék összetapadásának gátlása irányában fejthet ki, ez módosíthatja a blend látszólagos molekulatömegét. A fizikai tényező pedig az adalék fizikai tulajdonságaiból adódik, melynek következményeként pl. lágyító hatást fejt ki.

Az adalékok 0,1% koncentrációban való hozzáadásának következményeit elemezve összefüggést állapítottam meg az adalék félészter csoportjainak aránya és a blend keresztezési körfrekvenciájának változása között. Amennyiben a félészter funkciós csoport aránya 25%-kal csökkent az AD-4-hez képest (AD-9), 25%-os növekedést tapasztaltam a keresztezési körfrekvenciában, illetve a félészter csoport arányának 5%-os növekedése (AD-5) 1,5%-os csökkenést eredményezett a minta keresztezési körfrekvenciájában, bár ez nem számottevő változás. Ez azt támasztja alá, hogy a hatásjellemzők változásai feltehetőleg elsődlegesen adalékszerkezetből adódnak.

Megállapítottam, hogy 0,2% adalékkoncentráció esetében a keresztezési körfrekvenciák nagysága és az adalékok félészter funkciós csoportjának arányváltozása között már nem található összefüggés, vagyis az ismertetett hatások közül az adalékok szerkezeti hatása nem azonosítható. Ezt erősíti meg az is, hogy 0,2%-ban az AD-2, AD-5 és AD-6 adalékok hozzáadásával gyakorlatilag megegyező keresztezési körfrekvenciák adódtak. Az AD-5 és AD-6 ugyan szerkezetében hasonló volt, mindkettőben 40% feletti volt a félészter csoportok aránya, viszont az AD-2 nem is tartalmazott félésztert, gyakorlatilag 90%-ban

nitrogéntartalmú funkciós csoportokból állt. Továbbá adalékkombinációk esetében felmerülhet a kérdés, hogy két, a funkciós csoportokat eltérő arányban tartalmazó adalék együttes bekeverése esetén a funkciós csoportok hatásai additívak-e vagy sem. Ez alatt azt értem, hogy a két adalék funkciós csoportjainak összeadásából adódó átlagolt arány következtében olyan mechanikai jellemzőket kapunk-e, melyek összefüggésbe hozhatók az adott funkciós csoportok arányának együttes bekeveréséből adódó eltolódásával. Az adalék együttes bekeveréséből származó új funkciós csoportok arányát mutatja be a 23. táblázat.

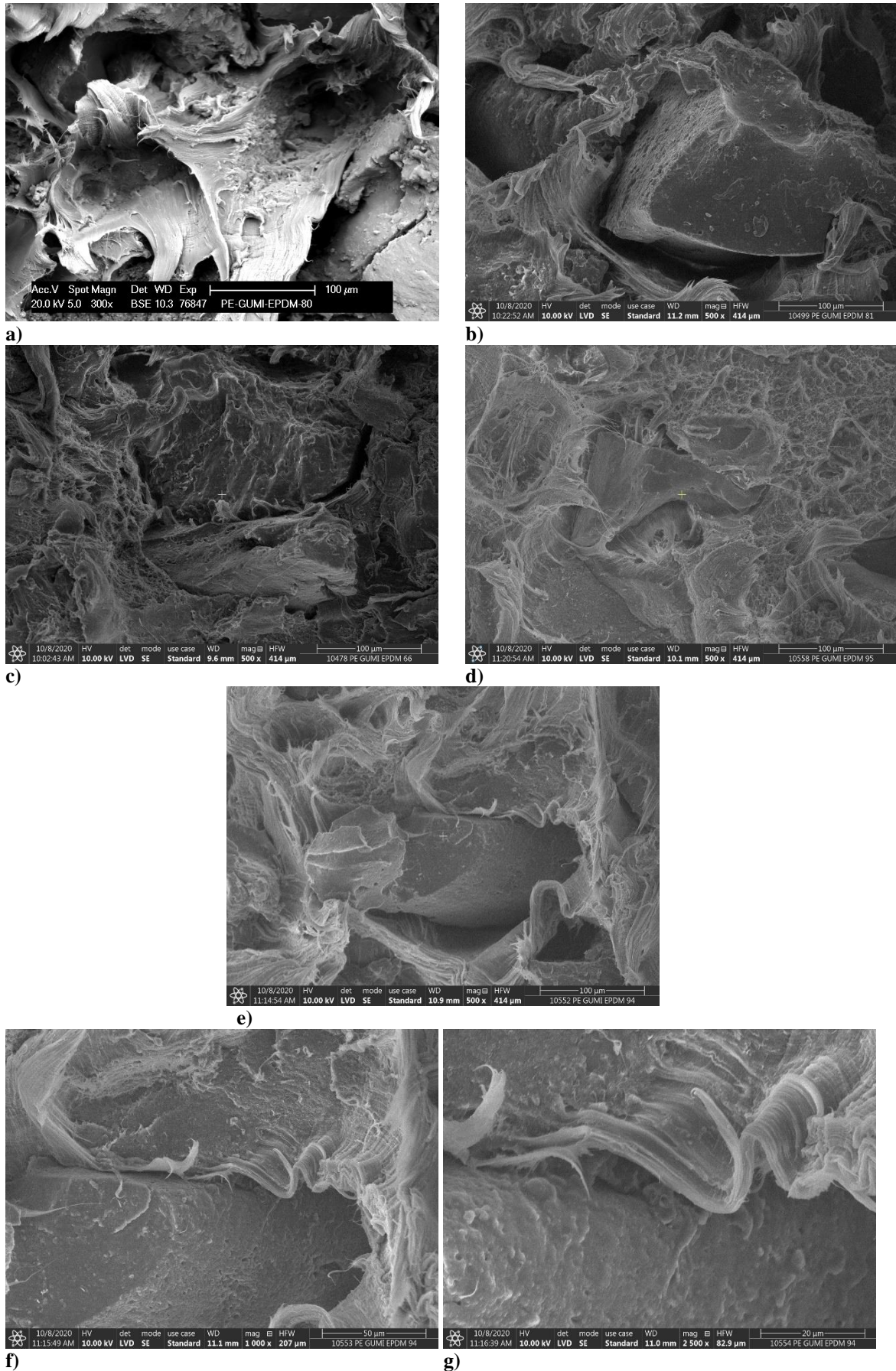
**23. táblázat Adalékok és adalék kombinációk funkciós csoportjainak aránya.**

Funkciós csoportok aránya	AD-2	AD-4	AD-6	AD-2+AD-4*	AD-4+AD-6*
Anhidrid	0,0662	0,3021	0,2046	0,1842	0,2534
Félészter	0,0000	0,4104	0,5106	0,2052	0,4605
Észter-amid	0,4669	0,1437	0,1424	0,3053	0,1431
Imid	0,4669	0,1437	0,1424	0,3053	0,1431

\* Átlagérték.

A mechanikai tulajdonságokat (52. ábra és 53. ábra) is figyelembe véve megállapítható, hogy az AD-4 adalékot tartalmazó kombinációk mindegyikének bekeverése a blend olyan mechanikai jellemzőit eredményezte, amelyeket 0,1% AD-4 adalék bekeverésének hatására is tapasztaltam. Ennek következtében megállapítható, hogy adalékkombinációk esetében a funkciós csoportok aránya nem számítható ki additív módon a két egyedi adalékból. Elképzelhető ugyanis, hogy az adalékok utóreakciói játszódtak le. Továbbá előfordulhat, hogy az adalékok valamilyen szinergikus kölcsönhatással rendelkeznek vagy pedig csak az egyik válik dominánssá. Adalékkombinációkat tartalmazó minták keresztelési körfrekvenciája közelebb esett az AD-4-et 0,1%-ban tartalmazó mintáéhoz és ez a megállapítás az LVE tartományok határértékére is érvényes, tehát a két adalékból álló kombinációkon belül máris adódott egy domináns adalékszerkezet.

A következőkben a minták SEM felvételeit tanulmányoztam, az esetleges mikroszerkezeti változások nyomait keresve. Az 56. ábra adalék nélküli, valamint 0,1% és 0,2% kompatibilizáló adalékot, illetve adalékkombinációkat tartalmazó 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blend SEM felvételeit mutatja be. Adalék nélküli és adalékolt blendek kisebb nagyítású felvételeit tüntettem fel az 59. -M és 60. -M Mellékletekben. Az adalék nélküli blend kisebb nagyítású felvétele (59. -M Melléklet) alapján a szemcsék viszonylag jól diszpergáltak a mátrixban, amely hozzájárulhat a hatásvizsgálati adatok mérsékelt szórás értékeihez. Jól azonosítható azonban számos kiszakadt szemcse helye is. A szakadási felület összességében inhomogén (56. ábra/a) volt, kifejezetten szálal jelleg nem jellemző a felületen, de látható, hogy a szakadási felület nem teljesen rideg szakadásra utal, vagyis a minta rendelkezett némi nyúlással.



**56. ábra** 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM SEM felvételei a) adalék nélkül b) 0,1% AD-4 c) 0,2% AD-4 d) 0,2% AD-2+AD-4 e) g) 0,2% AD-4+AD-6 kompatibilizáló adalékok és azok kombinációi mellett.

Az AD-4 adalékot 0,1%-ban tartalmazó, kiemelkedő szakadási nyúlással rendelkező blend SEM felvételén (56. *ábra/b*) jól látható, hogy a nagyított EPDM szemcsét a mátrix anyag még több ponton is stabilizálja. Az AD-4 koncentráció növelésének hatására egyértelműen ridegebb szakadási felület volt látható (56. *ábra/c*), amely tükröződött a mechanikai jellemzőkben is. Az AD-2+AD-4 adalékkombináció bekeverésével viszonylag tömörebb szerkezetet érzékelttem (56. *ábra/d*), a szemcse körül sem keletkeztek jelentős buborékok, és a megfigyelhető pókhálós szerkezet is alátámasztja a kedvező szakadási nyúlást. AD-4+AD-6 adalékkombináció hatására a blend szakadási felületén (56. *ábra/e*) a gumiszemcsét jól láthatóan a polietilén mátrixból képződött hullámos sorja veszi körül, amely nagyobb nagyításokban (1000x és 5000x) jól kivehető (56. *ábra/f-g*). Ez arra utal, hogy a szemcse egy része meglazult és elvált a mátrixtól, mégis benne maradt. Feltételezhető, hogy az adalékkombinációk bekeverésével kapott nagyon nagy szakadási nyúlás értékek különböző molekulaszervezetű adalékok közötti, főleg kémiai kölcsönhatás következményei. Az eredményeket áttekintve összességében megállapítottam, hogy 70/15/15 tömegarányú w-HDPE/GTR/EPDM keverékében az egyedi kompatibilizáló adalékok bekeverése esetén a mechanikai jellemzők alapján 0,1% adalékkoncentráció bizonyult előnyösnek. Az adalékszerkezetéből adódó hatások mértéke számszerűsíthetően kapcsolatba hozható a félészter-tartalommal arányos kémiai csoportarányal 0,1% adalékkoncentráció esetén. Nagyobb adalékkoncentráció alkalmazásakor feltételezhetően az adalék fizikai jellemzői válnak dominánssá, amit a keresztelési körfrekvenciák értékei is igazoltak.

Adalékkombinációk esetében az egyedi adalékok funkciós csoportjainak aránya nem kezelhető additívan. Az adalékok utóreakciói, egymással való kölcsönhatásai állhatnak a háttérben, vagy az adalékok szinergikus/antagonisztikus módon vannak jelen egymás mellett a rendszerben, olyan mechanikai jellemzőket eredményezve, mint egyedileg 0,1% koncentrációban. Megállapítottam, hogy az adalékokat kombinálva eltérő működési mechanizmus volt azonosítható az egyedi adalék bekeverés esetén tapasztaltaktól, vegyes hulladék elasztomert tartalmazó w-HDPE-ben.

#### **4.4.4. Kompatibilizáló adalékok hatása PE-szennyező/hulladék elasztomer mellett**

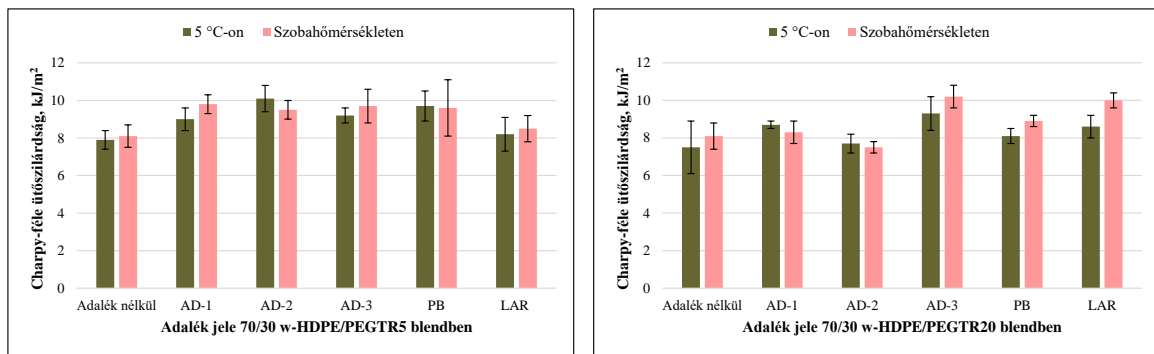
A kísérleti munka ezen szakaszában olyan GTR őrlmények hatását vizsgáltam w-HDPE mátrixban, amelyek különböző mértékben (5, 10, 15 és 20%) eleve rendelkeztek PE-szennyező tartalommal. Az első lépésben 90/10 és 70/30 tömegarányú w-HDPE/hulladék őrlemény összetételben mind a négy típusú őrlemény hatását vizsgáltam, és az eredményeket a tiszta GTR-hez hasonlítva értékeltem [206]. A kompatibilizáló adalékok hatásának vizsgálatához azonban a hulladék őrlemények típusát már szűkítettem,



és csak a legkisebb (5%) és legnagyobb (20%) PE-szennyező tartalommal rendelkező GTR őrleményeket kevertem a mátrixba. Mivel alapvető célomnak tekintetem a hulladék elasztomer koncentráció maximalizálását a gyengébb tulajdonságok javítása, valamint a kedvező tulajdonságok megőrzése vagy optimalizálása mellett, ezért a továbbiakban csak a 30%-ban PEGTR-t tartalmazó blendeket vizsgáltam.

#### 4.4.4.1. Mechanikai vizsgálatok

A mechanikai jellemzők eredményeit értékelve jól látható, hogy az 5°C-on, valamint szobahőmérsékleten mért ütőszilárdság egyaránt javítható volt kísérleti adalékok és PB felhasználásával PEGTR5 típusú őrleményt tartalmazó blendek (57. ábra/a) esetében.



a)

b)

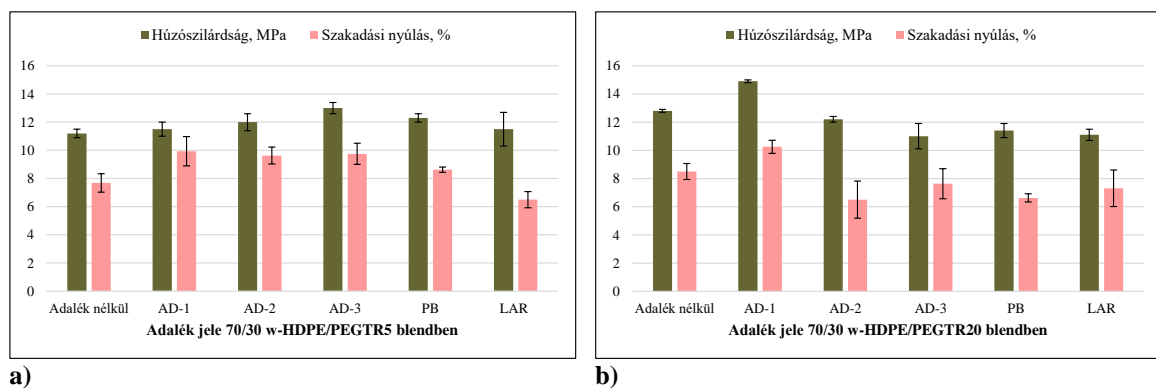
57. ábra Adalékolás hatása a) 70/30 w-HDPE/PEGTR5 és b) 70/30 w-HDPE/PEGTR20 blendek Charpy-féle ütőszilárdságára.

A MA-g-PP alapú kereskedelmi adalék (LAR) gyakorlatilag azonos értéket mutatott az adalékot nem tartalmazó blenddel, szórása azonban jelentős volt. A szórásokat figyelembe véve az AD-2 bekeverésével kaptam a legkedvezőbb eredményeket, a szobahőmérsékletű ütőszilárdság 17%-kal, míg az 5°C-on mért 28%-kal nőtt az adalék nélküli blendhez képest, ami kedvező lehet kültéri alkalmazásuk szempontjából. Az adalékolt blendek kisebb szórása a GTR szemcsék jobb diszpergáltságát jelezte. Az ütőszilárdság értékek kiegyensúlyozottak voltak mindkét hőmérsékleten.

Az adalékok hatásossága jelentős mértékben különbözött a PEGTR5 és PEGTR20 őrleményt tartalmazó blendekben. Míg a PB javította a PEGTR5 tartalmú blendek ütőszilárdságát (57. ábra/a), további növekedést értem el a LAR bekeverésével, amely szobahőmérsékleten 23%-kal növelte az ütőszilárdságot PEGTR20 típusú őrleményt tartalmazó w-HDPE-ben (57. ábra/b). Az AD-3 adalék is jelentősen és mindkét mérési hőmérsékleten azonos mértékben javította a PEGTR20 őrleményt tartalmazó blend ütőszilárdságát (57. ábra/b). Ugyanebben a blendben az ütőszilárdság értékek AD-1 adalék hatására is stabilizálódtak, a mérési adatok szórásai pedig feleződtek. Az AD-2 kísérleti adalék csak csekély növekedést eredményezett az ütőszilárdságban (57. ábra/b), a szórást azonban csökkentette, jelezve a minta nagyobb homogenitását. Az ütővizsgálat során

bekövetkező repedésterjedés visszaszorításához a részlegesen kristályos szerkezetű w-HDPE alapú blendben kis szemcseméret alkalmazása volt szükséges és nagyfokú adhéziót kellett elérni a mátrix/GTR határfelületen. A javult adhézióval társuló nagyobb nyújthatóság vélhetőleg a kísérleti adalékok karbonsav csoportjai (félészter csoportok) és a GTR szemcsék felületén található funkciós csoportok közötti kölcsönhatásnak volt köszönhető [47, 207, 208].

Az AD-3 bekeverése a PEGTR5 típusú őrleményt tartalmazó w-HDPE húzószilárdságának jelentős javulásához (16%) vezetett (58. ábra/a), mérsékelt szórás mellett. A szakadási nyúlás 30%-kal nőtt, a szórása pedig elhanyagolható volt. A többi kísérleti adalék a PB-hez hasonló mértékben javította a szakadási nyúlást, a LAR viszont csökkenést okozott az adalék nélküli mintához képest. A LAR hatására a változatlan húzószilárdság a szakadási nyúlás csökkenése mellett a komponensek közötti gyenge határfelületi kölcsönhatást jelezte [12, 209]. Az említett két jellemző együttes javulása AD-1, AD-2, AD-3 és PB hatására alátámasztotta a megnövekedett adhéziót.



a) 58. ábra Adalékolás hatása a) 70/30 w-HDPE/PEGTR5 és b) 70/30 w-HDPE/PEGTR20 blendek húzószilárdságára és szakadási nyúlására.

Az AD-1 adalék hozzáadásával jelentős húzómechanikai érték növekedést sikerült elérni PEGTR20 típusú őrleményt tartalmazó w-HDPE (58. ábra/b) esetén. A húzószilárdság és a szakadási nyúlás 16%-kal, illetve 21%-kal nőtt, a húzómodulusz 10%-os javulása volt megfigyelhető. Az AD-3 adalék viszont nem stabilizálta, sőt lerontotta a húzómechanikai jellemzőket (58. ábra/b) az ütőszilárdság növekedése mellett (57. ábra/b), ezért a komponensek közti határfelületi erős kölcsönhatás valószínűleg nem alakult ki. Ugyanezen okokra visszavezethetően a LAR ugyan növelte az ütőszilárdságot (57. ábra/b), azonban a minták húzószilárdsága viszonylag gyenge lett [12, 209].

Egyes kísérleti adalékok párhuzamosan javították a szakadási nyúlást és a húzószilárdságot a PEGTR-t tartalmazó blendekben (58. ábra/a-b). Ez a hatás kiemelkedő sok más típusú kompatibilizáló adalékkal szemben [41, 123, 145, 146, 150, 210], melyekre általában az

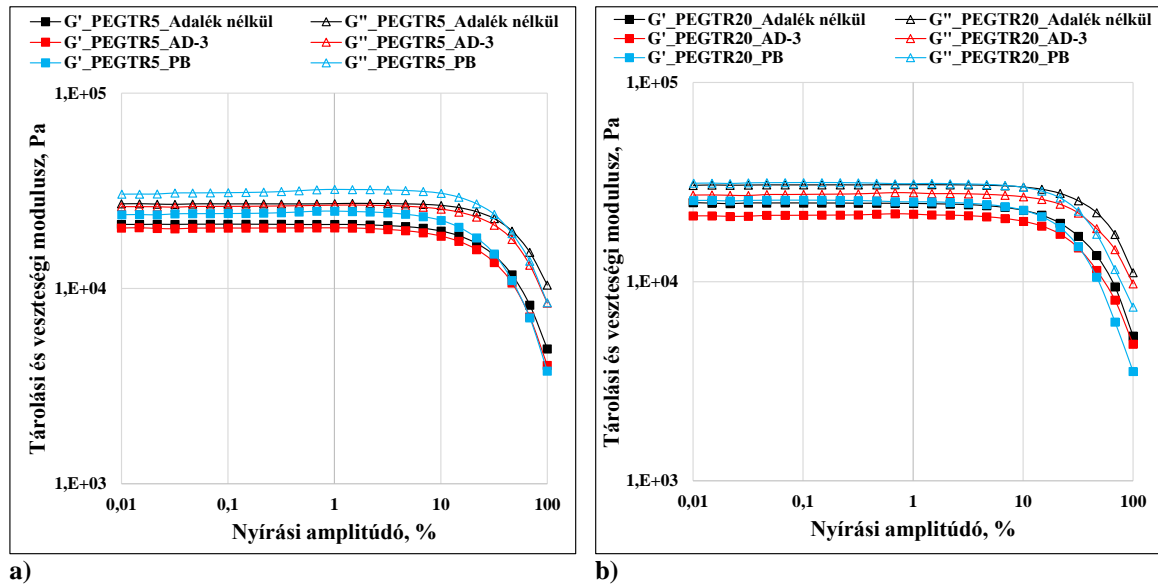
jellemző, hogy vagy inkább lágyító vagy pedig erősítő hatással rendelkeznek, ami miatt ellenkező irányban változik a szakadási nyúlás és a húzószilárdság. A GTR tartalmaz cink-oxidot [123, 211], így akár reakció is bekövetkezhet a GTR cink-oxidja és a kísérleti adalékok anhidrid csoportjai között, ahogy már Naskar és mtsai [131], illetve Zhou és mtsai [207] is rámutattak hasonló jelenségre. Ez a GTR poláris jellegét (felületi nedvesíthetőség) erősíti, növeli a felületi energiát és ezáltal javítja a húzómechanikai jellemzőket. Megállapítottam, hogy a kísérleti adalékok félészter és reagálatlan anhidrid-tartalma befolyásolta a 70/30 w-HDPE/PEGTR20 blend húzómechanikai hatásjellemzőit (58. *ábra/b*). A legnagyobb félészter és anhidrid-tartalmú adalék (AD-1) jelenlétében ugyanis kedvező mechanikai tulajdonságokat kaptam. Ez az összefüggés valószínűsíthetően azért nyilvánult meg erőteljesebben PEGTR20 típusú őrlmények alkalmazása esetén, mert a gumiszemcsék és a PE szemcsék között nagyobb mértékű szeparáció volt megfigyelhető, mint PEGTR5 töltőanyag esetében. Feltételeztem, hogy az ömledék állapot elősegítette a GTR és a w-HDPE ömledék PE szemcséken keresztüli kapcsolódását.

A 70/30 w-HDPE/PEGTR5 minta húzómodulusát (61. -M *Melléklet*) AD-3 adalék bekeverésével sikerült stabilizálni, az érték jelentősen nem nőtt, viszont a szórás csökkent. A legnagyobb húzómoduluszt az AD-1 adalék hozzáadásával értem el PEGTR20 típusú őrlményt tartalmazó w-HDPE esetében (61. -M *Melléklet*). Továbbá kiegyensúlyozott ütőszilárdságot és jelentősen megnövekedett húzószilárdságot és szakadási nyúlást tapasztaltam.

#### **4.4.4.2. Reológiai vizsgálatok**

Az adalékolás szerkezetre gyakorolt hatásának tanulmányozása céljából ömledék reológiai méréseket végeztem 5% és 20% PE-szennyező tartalmú GTR felhasználásával w-HDPE mátrixban. A mérésekhez egy kísérleti és egy kereskedelmi adalékot tartalmazó blendet választottam ki, melyek adatait az adalék nélküli blendéhez hasonlítottam. Az adalék nélküli és az adalékolt, PE-szennyező tartalmú GTR-t tartalmazó, 70/30 tömegarányú w-HDPE/GTR blendek amplitúdó söprésének eredményeit mutatja az 59. *ábra* (62. -M és 63. -M *Mellékletek*).





a) b)  
 59. ábra Adalékolás hatása a) 70/30 w-HDPE/PEGTR5 b) 70/30 w-HDPE/PEGTR20 blendek tárolási és veszteségi moduluszára a nyírási amplitúdó függvényében;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ .

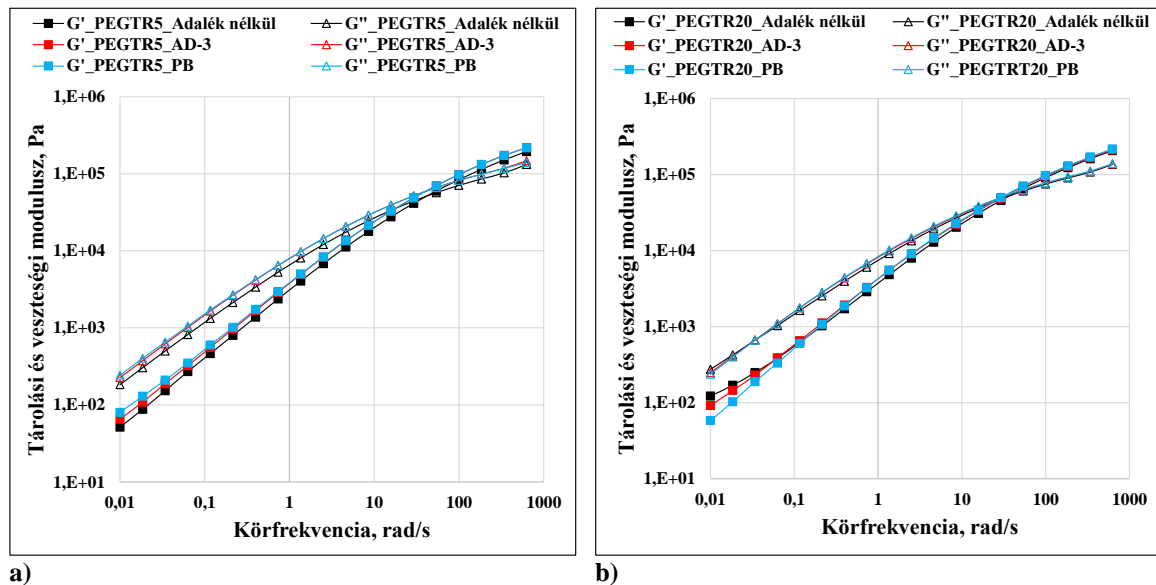
Az 59. ábra adatai alapján a 24. táblázat szemlélteti az LVE tartományok adalékolás hatására bekövetkező változását a 70/30 w-HDPE/GTR blendben a GTR PE-szennyező tartalmának függvényében.

24. táblázat Adalékolás hatása 70/30 w-HDPE/GTR blendek LVE tartományainak határára a GTR típusa függvényében

		LVE tartomány határa	
		%	Pa
Adalék nélkül	PEGTR5	3,76	20718
	PEGTR20	3,70	24080
AD-3	PEGTR5	4,68	19786
	PEGTR20	5,07	21089
PB	PEGTR5	4,24	24104
	PEGTR20	2,94	24754

Korábban (4.4.2.2. fejezet) megállapítottam, hogy minél nagyobb méretű szemcsét kevertem a w-HDPE mátrixba, annál inkább csökkent az LVE tartomány határértéke. A PE-szennyezőt tartalmazó GTR őrlmények szemcseméret eloszlása alapvetően azonos volt, a nem tökéletes egyezés a PE szemcsék különböző geometriájából eredt. A PEGTR5 és PEGTR20 azonos szemcseméretét és annak eloszlását alátámasztotta az LVE tartományok határának egyező értéke (24. táblázat), de a tárolási moduluszok között átlagosan 13% eltérés volt az LVE tartományban. A tárolási moduluszok értékében tapasztalt különbség a 20% PE-szennyezőt tartalmazó GTR javára változott, melynek szakadási nyúlása és húzószilárdsága egyaránt nagyobb volt, mint a PEGTR5 típusú őrlményt tartalmazó blendé. Feltételezhető, hogy a nagyobb PE-szennyező tartalom segítette a GTR szemcsék beágyazódását a mátrixba, és fokozta a komponensek közötti adhéziót, amihez az 5% PE-tartalom önmagában még kevésnek bizonyult. A 70/30 w-HDPE/PEGTR blendben adalékolás hatására majdnem minden esetben kitolódott az LVE tartomány határa, a PB

kivételével 20% PE-szennyezőt tartalmazó w-HDPE-ben. Az LVE tartományok alapján a frekvenciasöpítéshez 1% nyírási amplitúdót választottam, az így kapott tárolási és veszteségi modulusokat mutatja az 60. ábra (64. -M, 65. -M és 66. -M Mellékletek).



a) b)  
60. ábra Adalékolás hatása a) 70/30 w-HDPE/PEGTR5 b) 70/30/w-HDPE/PEGTR20 tárolási és veszteségi modulusára a körfrekvencia függvényében;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma = 1\%$ .

Az adalékolás hatása eltérő volt a keresztezési körfrekvenciákra (25. táblázat) PEGTR5 és PEGTR20 típusú örleményeket 30%-ban tartalmazó w-HDPE esetén.

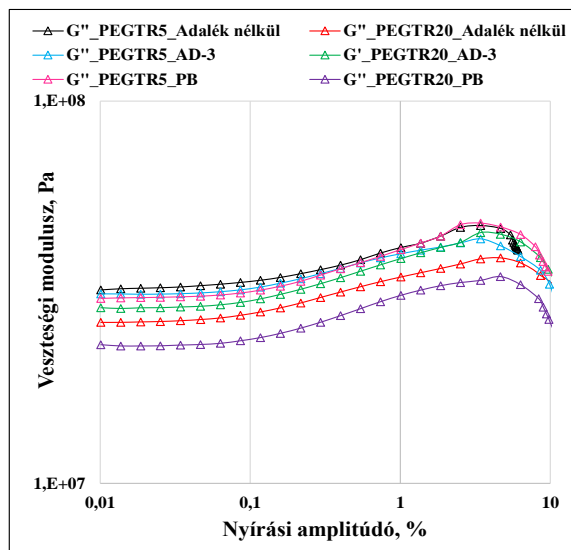
25. táblázat Adalékolás hatása 70/30 w-HDPE/PEGTR blendek keresztezési körfrekvenciáira a GTR típusa függvényében.

GTR típusa 70/30 w-HDPE/GTR blendben	Keresztezési körfrekvencia, rad/s	
	PEGTR5	PEGTR20
Adalék nélkül	41,6	36,1
AD-3	39,8	30,4
PB	40,0	29,7

Tekintve, hogy a reometriai mérések során maximálisan 5% szórást tapasztaltam, feltételeztem, hogy az adalékolás aligha változtatta meg a w-HDPE/PEGTR5 blend mikroszerkezetét, a PB kereskedelmi adalék és az AD-3 között pedig nem tapasztaltam különbséget. Az, hogy a mikroszerkezet nem változott, arra is utalhat, hogy nem következett be kémiai reakció, nem volt felületi kölcsönhatás az adalékok és a komponensek között. Az adalékolatlan blendben nagyobb volt a PEGTR5-tartalmú minta keresztezési körfrekvenciája, mint a PEGTR20 típusú örleményt tartalmazó mintáé. Az eredmények jelen esetben sem vezethetők vissza eltérő molekulatömegre, amely tiszta polimer ömledékek mérése során merülne fel. A PEGTR20 típusú örleményt tartalmazó minták nagyobb ún. „látszólagos molekulatömeggel” rendelkeztek, mint a kisebb PE-szennyező tartalmú GTR-t tartalmazó minták. Ezt a jelenséget a következő két okra lehet visszavezetni. Az egyik szerint a PEGTR5 szemcsék diszpergáltsága nagyobb a mátrixban, amelynek köszönhetően több a

mátrixban az úgynevezett fázis szakadás, így a detektálható látszólagos molekulatömeg kisebb. Utóbbit akár alátámaszthatnák a mechanikai jellemzőkben tapasztalható kisebb szórásértékek PEGTR5 esetében, ez azonban nem volt tipikusan jellemző. A másik ok pedig részben az előbbi ellenkezője, azaz a GTR 20% PE-szennyező tartalma miatt a hulladék szemcsék nagyobb hajlamot mutattak az agglomerációra, ezért a rendszer nagyobb kiterjedésben tartalmazott folytonos fázisokat, kevesebb megszakítással. A nagyobb PE-szennyező tartalom kedvezőleg hathat a GTR és a w-HDPE között, és nem egy extra diszpergálható fázisként van jelen, hanem már önmagában „csúsztató adalék” szerepet tölt be. A PEGTR20 polietilén része feltehetőleg hozzákapcsolódik a mátrixhoz és képes kapcsolatot teremteni a GTR és a w-HDPE között.

Megállapítottam, hogy az AD-3 és PB adalékok bekeverésével közel azonos keresztelési körfrekvenciákat kaptam azonos típusú töltőanyag-tartalom esetén, és ezeknek a mintáknak a húzómechanikai jellemzőiben és az ütőszilárdságában sem adódott jelentős eltérés.



61. ábra Adalékolás hatása a 70/30 w-HDPE/PEGTR5 és 70/30/w-HDPE/PEGTR20 veszteségi moduluszai a nyírási amplitúdó függvényében,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ .

A veszteségi moduluszok dinamikus mechanikai analízissel kapott görbéinek meredeksége között (61. ábra) nem volt tapasztalható jelentős eltérés, azonban a PEGTR5-tartalmú w-HDPE lefutási görbéje kevésbé volt meredek a PEGTR20-tartalmúhoz képest, ezért valószínűsíthető, hogy a nagyobb PE-szennyező tartalmú GTR előbb elvált a mátrixtól. Adalékolás hatására nem volt azonosítható számottevő változás a görbék meredekségében.

Az eredményeket áttekintve megállapítottam, hogy a félészter funkciós csoport arányában tapasztalt eltolódás adalékolás 70/30 w-HDPE/PEGTR20 blendék esetében ellenkező irányú volt a 4.2. fejezetben vizsgált adalékolás tiszta w-HDPE esetében tapasztaltakéval. Mindkét vizsgálat során ugyanazon adalékok (AD-1, AD-2, AD-3) hatását vizsgáltam. A w-HDPE/PEGTR20 blendék esetében ahogy növekedett a félészter csoportok aránya az adalékokban, párhuzamosan a nitrogéntartalmú csoportok csökkenésével, úgy nőtt a blend szakadási nyúlása is. A w-HDPE esetén pedig ahogy csökkent a félészter csoportok aránya és ezzel együtt növekedett a nitrogéntartalmúaké, úgy nőtt a w-HDPE szakadási nyúlása.

#### **4.5. Kompatibilizáló adalékok hatása vegyes hulladék elasztomert tartalmazó PP-ben**

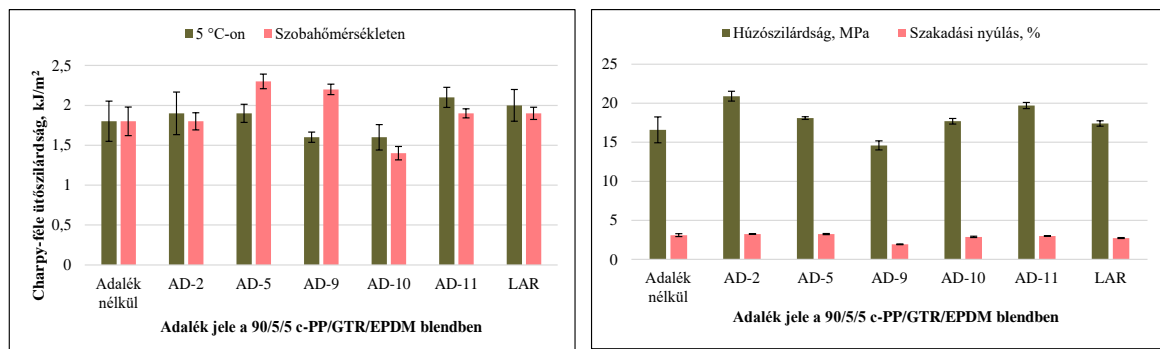
Kísérleteim során a hulladék elasztomerek mátrix anyagaként kereskedelmi polipropilént is alkalmaztam. Elsőként a GTR:EPDM 1:1 tömegarányú hulladék elasztomer kombináció koncentrációjának 10%-ról 50%-ra való növelésének, valamint hulladék elasztomerek tömegarány változtatásának hatását tanulmányoztam kereskedelmi PP-ben (c-PP) [200]. A hulladék elasztomerek aránya 0:1, 1:3, 1:1, 3:1 és 0:1 volt, 10% hulladék elasztomer tartalom mellett. Mivel a mechanikai jellemzőkben nem tapasztaltam jelentős eltérést a hulladék elasztomer arány változtatásával, ezért a két hulladék elasztomert (GTR:EPDM) 1:1 arányban tartalmazó blendeket választottam ki további vizsgálatokra.

A hulladék elasztomerek koncentrációjának 10%-ról 20%-ra való növelése is már közel 40%-kal csökkentette a húzószilárdságot, a töltőanyag elasztikus jellege pedig nem tudott érvényesülni még 50% koncentrációnál sem, vagyis a szakadási nyúlás gyakorlatilag változatlan maradt a hulladék elasztomer koncentráció növelésének ellenére is, amely egyedül a Charpy-féle ütőszilárdságra gyakorolt pozitív hatást [200]. Tapasztalataim alapján PE/hulladék elasztomer rendszerekben, 30% hulladék elasztomer koncentrációig kísérleti adalékokkal a húzószilárdság kevésbé javítható tulajdonság a szakadási nyúláshoz képest. Ezért a választásom a 90/5/5 c-PP/GTR/EPDM blend kompatibilizálására esett, melyhez 0,1% koncentrációban adtam kísérleti és kereskedelmi adalékokat, mivel előkísérletek alapján [212] ez a koncentráció a PP/hulladék örlemény rendszerekben kedvező volt.

##### **4.5.1. Mechanikai vizsgálatok**

Az AD-5 adalék hozzáadásával kaptam a legnagyobb szobahőmérsékletű ütőszilárdságot (62. ábra/a), amely 28%-kal nőtt az adalékotlan mintához képest, valamint a szórást is jelentősen csökkentette. Az AD-9 bekeverésével 22%-kal nőtt a szobahőmérsékletű ütőszilárdság. Az AD-2, AD-11 és LAR kereskedelmi adalékok érdemben nem változtattak a szobahőmérsékletű ütőszilárdságon, a legjobb 5°C-on mért ütőszilárdságot az AD-11 adalék bekeverése eredményezte (17%-os növekedés). Az AD-9 és AD-10 adalékok hatásmechanizmusát tekintve ellenkező hatásra lettem figyelmes. Az AD-9 az említett mértékben javította a szobahőmérsékletű ütőszilárdságot, viszont a húzószilárdságot (62. ábra/b) 12%-kal csökkentette. Az AD-10 adalék volt az egyedüli, melynek hatására csökkent a szobahőmérsékletű ütőszilárdság, a húzószilárdságot azonban kis mértékben növelte és stabilizálta. Ez az ellentétes hatás valószínűsíthetően az AD-9 lágyító hatásának köszönhető, amely a két adalék átlagos molekulatömegbeli eltérésére (9. táblázat) is visszavezethető. Az AD-9 és AD-10 adalékokat tartalmazó blendek 5°C-os ütőszilárdság

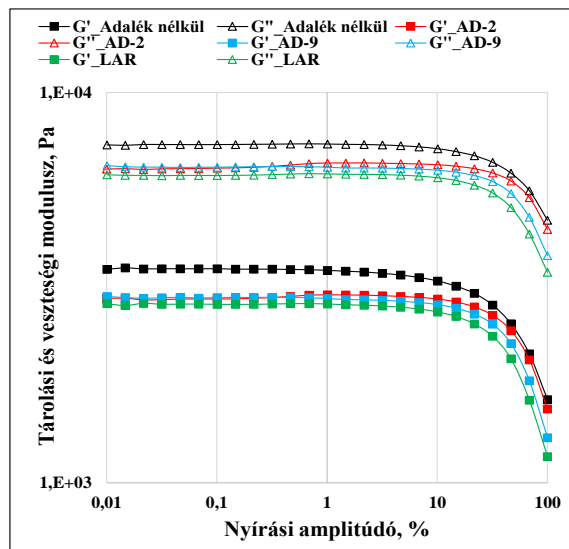
értékei között azonban már nem volt különbség, melynek oka, hogy alacsonyabb hőmérsékleten feltételezhetően nem érvényesült az AD-9 lágyító hatása. Az AD-2 adalék a húzószilárdságot 26%-kal (62. ábra/b), a húzómoduluszt pedig 44%-kal (67. -M Melléklet) növelte az adalék nélküli mintához képest, míg az ütőszilárdság (62. ábra/a) eltérő vizsgálati hőmérséklet hatására is változatlan maradt. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy a hosszabb kopolimer láncsal jellemezhető AD-2 adalékban főként nitrogéntartalmú csoportok találhatóak és csak kis arányban anhidrid csoport, félésztert pedig egyáltalán nem tartalmaz. A LAR kereskedelmi adalék teljesítménye egyik mechanikai jellemzőt tekintve sem volt számottevő.



62. ábra Adalékolás hatása 90/5/5 c-PP/GTR/EPDM blendben a) Charpy-féle ütőszilárdságára b) húzószilárdságára és szakadási nyúlására.

#### 4.5.2. Reológiai vizsgálatok

Az adalékoknak a blend szerkezetére gyakorolt hatásának kimutatására ömledék reológiai vizsgálatokat végeztem. Az 63. ábra (68. -M Melléklet) mutatja a minták amplitúdó söpréssel kapott reogramját, az LVE tartományokat pedig a 26. táblázat összegzi.



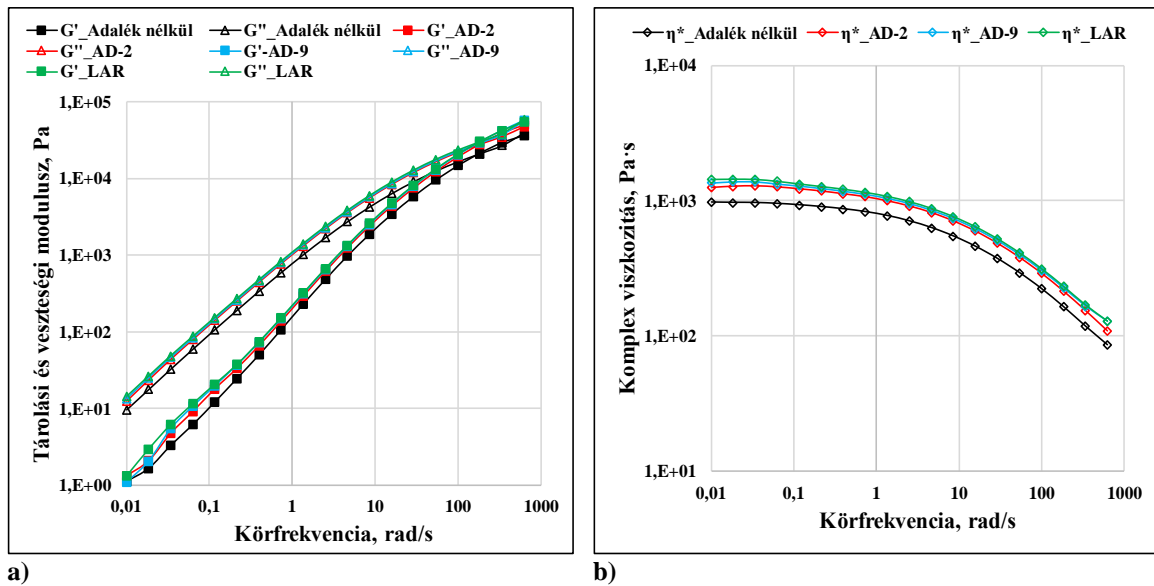
63. ábra Adalékolás hatása a 90/5/5 c-PP/GTR/EPDM blendek tárolási és veszteségi moduluszára a nyírási amplitúdó függvényében; T = 180°C, ω = 10 rad/s.

26. táblázat Adalékolás hatása 90/5/5 c-PP/GTR/EPDM blendek LVE tartományainak határára

Adalék jele	LVE tartomány határa (%)	LVE tartomány határa (Pa)
Adalék nélkül	5,23	3411
AD-2	7,21	2891
AD-9	12,00	2934
LAR	6,71	2785

Az adalékolás minden esetben csökkentette a moduluszokat a teljes vizsgálati tartományban. Az AD-9 adalék bekeverésével az LVE tartomány több, mint kétszeresére szélesedik, amellett, hogy a három vizsgált adalék közül ezzel őrizhető meg leginkább a szerkezeti stabilitás. Az LVE tartományok határának ilyen mértékű növekedése feltételezhetően összefüggött az AD-9 adalék lágyító hatásával is.

Az 64. ábra (69. -M Melléklet) szemlélteti az adalék nélküli és adalékolt 90/5/5 c-PP/GTR/EPDM blendek frekvenciasőprésének eredményeit 1% nyírási amplitúdó mellett.



a) b)  
64. ábra Adalékolás hatása 90/5/5 c-PP/GTR/EPDM blendek a) tárolási és veszteségi moduluszára c) komplex viszkozitására a körfrekvencia függvényében;  $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $\gamma = 1\%$ .

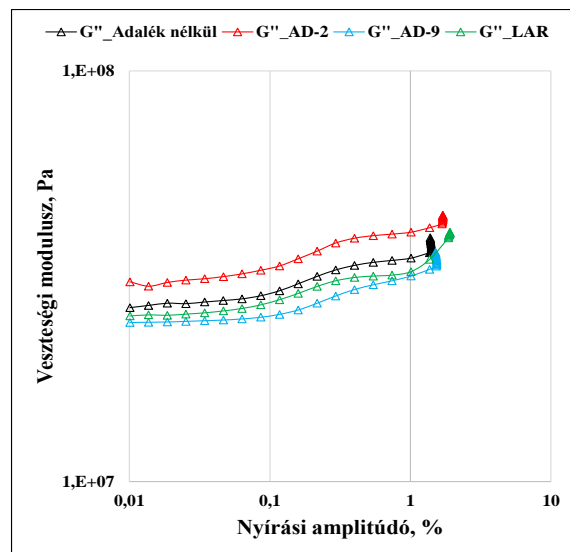
A tárolási modulusz lefutási görbéi (64. ábra/a) egyértelműen alátámasztják, hogy a blend nem tartalmazott térhálót. Az adalékolt blendek komplex viszkozitása (64. ábra/b) jól láthatóan nagyobb volt a teljes mérési tartományban.

A keresztelési körfrekvenciák értékei a polietilén mátrixú blendek esetén tapasztaltakkal ellentétben gyakorlatilag egyáltalán nem tolódtak el adalékolás hatására (27. táblázat). Ez azt támasztja alá, hogy egyrészt a töltőanyag diszpergáltsága nem változott a blendben, vagyis az adalékok nem töltöttek be diszpergátor szerepet. Továbbá az adalékok nem fejtettek ki szerkezetmódosító hatást, feltételezhetően kémiai reakció sem játszódott le az adalék és a blend komponensei között, mivel térhálósodásra utaló jelet sem találtam. A kémiai reakció és határfelületi kölcsönhatás lehetőségének kizárását erősíti az a megállapítás is, hogy a bekevert adalékok közül sem a félészter, sem egyéb funkciós csoportokban való eltolódás nem okozott változást a keresztelési körfrekvenciákban, továbbá a mechanikai jellemzők változása sem volt adalékszerkezethez köthető. Az adalékolt c-PP/GTR/EPDM blendben létrejött kölcsönhatás ezek alapján feltételezhetően fizikai. Az utóbbi megállapítás viszont egyértelművé teszi, hogy a korábbiakban bemutatott

w-HDPE/hulladék elasztomer blend komponensei között adalékolás hatására fokozott határfelületi kölcsönhatás alakult ki, amely a keresztezési körfrekvenciák eltolódásában, a szakadási nyúlás és a Charpy-féle ütőszilárdság jelentős javulásában nyilvánult meg. Ez magyarázatot adhat arra, miért érhető el nagyobb mértékű javulás a polietilén alapú blendek mechanikai jellemzőiben a kiválasztott kísérleti kompatibilizáló adalékok hozzáadásával. A veszteségi moduluszok görbéinek meredeksége (65. ábra) nem változott meg adalékolás hatására, amely szinkronban van a keresztezési körfrekvenciák változatlanságával (27. táblázat), vagyis az adalékolás nem változtatta meg a diszpergált hulladék szemcsék mátrixból való kimozdulásához szükséges nyírás nagyságát.

**27. táblázat Adalékolás hatása 70/30 c-PP/GTR/EPDM blendek keresztezési körfrekvenciáira.**

90/5/5 c-PP/GTR/EPDM blend	Keresztezési körfrekvencia, rad/s
Adalék nélkül	167
AD-2	168
AD-9	165
LAR	170



**65. ábra Adalékolás hatása a 90/5/5 c-PP/GTR/EPDM dinamikus mechanikai analizisével nyert veszteségi moduluszaira a nyírési amplitúdó függvényében,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10$  rad/s.**

További érdekességként említhető, hogy hulladék polietilén alapú blendek esetében minden alkalommal találtam olyan adalékot, melynek hatására sikerült javítani a szakadási nyúlást. Kísérleti eredményeim alapján a hulladék elasztomer töltőanyag és a polimer fázis között kialakult határfelületi kölcsönhatás szinte kivétel nélkül a szakadási nyúlásra és azzal párhuzamosan a Charpy-féle ütőszilárdságra volt a legnagyobb hatással, a húzószilárdságot sokkal inkább a töltőanyag koncentrációja határozta meg. A c-PP/GTR/EPDM blendek esetében volt olyan adalék, amely a húzószilárdságot és a húzómoduluszt párhuzamosan javította, azaz megnövelte a minta merevségét, viszont a határfelületi jellemzőkhöz jobban köthető mechanikai tulajdonságok (pl. szakadási nyúlás) csökkentek vagy nem változtak. Összességében megállapítható, hogy a kísérleti adalékok jobban együttműködtek olyan polimer rendszerekkel, amelyek rendelkeztek polietilén tartalommal vagy más molekuláris kölcsönhatásra hajlamos funkcionális csoportokkal.

## 5. ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleti munkám során olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú polifunkciós kompatibilizáló adalékok hatását vizsgáltam elsődlegesen hulladék elasztomer őrleményt tartalmazó poliolefinekben. Az adalékok hatásvizsgálatát megelőzően tanulmányoztam a hulladék elasztomer őrlemény típusából, szemcseméretéből, valamint szemcseméret eloszlásából adódó hatásokat is az optimális feldolgozási idő, feldolgozási paraméterek mellett. A kísérleti termék jellemzőit elsődlegesen a mechanikai tulajdonságok értékeiben számszerűsítettem, továbbá a polimerek hagyományos mechanikai vizsgálati módszereit kibővítve korszerű oszcillációs reológiai, SEM és FT-IR szerkezetvizsgálatokkal összefüggéseket tártam fel az adalékok kémiai szerkezete és a felhasználásukkal előállított blendek tulajdonságai között.

Az előállított blendek mátrixanyagaként felhasznált hulladék HDPE optimális hengersizékes feldolgozási időtartamát 5 percre határoztam meg, ugyanis ekkora időtartam alatt még elkerülhetőek voltak az intenzív degradációs folyamatok, melyet az FT-IR és ömledék reológiai mérések mellett a SEM felvételek is igazoltak. A kísérleti adalékok antioxidáns szerepét látták el a feldolgozás során, megőrizve a polimer molekulatömegét, és ezzel elérhetővé tették a hulladék HDPE mechanikai jellemzőinek javítását. Amennyiben a félészter funkciós csoport aránya 29% alatti volt a vizsgált adalékban, úgy a hulladék HDPE szakadási nyúlását több, mint háromszorosára (150%) sikerült növelnem. Fontos gyakorlati alkalmazhatósággal bíró eredménynek tartom, hogy sikerült olyan szerkezetű adalékot találnom, melynek hozzáadásával a hulladék HDPE lineáris viszkoelasztikus tartománya megduplázható. Ennek az a jelentősége, hogy így a polimer ömledék fele annyira nyíródik a feldolgozás során, mint adalék nélküli formájában.

Hulladék HDPE/EVA blendek feldolgozhatóságának, majd adalékokkal történő minőségjavításának tanulmányozása során egyedi fejlesztésű izoterm vizsgálatokkal sikerült magyarázatot találnom a még adalékokat nem tartalmazó blend mechanikai jellemzőinek változására a feldolgozási hőmérséklet függvényében. A módszer lényege, hogy a tárolási modulusz 5%-os változásához tartozó időpont és egy adott időponthoz tartozó tárolási modulusz érték meghatározásával a lejátszódó reakciók relatív módon becsülhetővé váltak. Ahogyan azt a hulladék HDPE esetében is kimutattam, hulladék HDPE/EVA blendek adalékolhatóságának vizsgálata során is korlátot jelentett az adalék 29% fölötti félészter funkciós csoport aránya a szakadási nyúlás növelése szempontjából. A megfelelő szerkezetű adalék hozzáadásával, sikerrel állítottam elő 70/30 tömegarányú hulladék HDPE/EVA termoplasztikus elasztomert, amelynek szakadási nyúlása 112% volt, míg egy másik



szerkezetű adalékkal 245%-kal sikerül javítanom a szobahőmérsékleten mért Charpy-féle ütőszilárdságát az adalék nélküli blendhez képest.

Hat különböző szemcseméret tartományú (0,00 mm és 1,25 mm között) hulladék elasztomer örlemény hulladék HDPE-be való keverése során előnyösnek bizonyult amennyiben az örlemény és a HDPE mátrix homogenizálódására legalább 2 percet hagytam az ömledék mátrixban. Minden mechanikai jellemzőt figyelembe véve a hulladék elasztomer örlemények frakcionálása szűkebb és/vagy kisebb szemcseméret tartományokra nem volt célszerű, amely a gazdaságossági szempontokat és a gyakorlati megvalósítást figyelembe véve is előnyös. A frekvenciasőpréssel nyert keresztelési körfrekvenciák felhasználásával sikerült összefüggést találnom a különböző szemcseméret tartományú hulladék EPDM frakciókat 30%-ban tartalmazó hulladék HDPE alapú blendek mechanikai jellemzői és homogenitása között, az úgynevezett „látszólagos molekulatömeg” fogalmának definiálásával, amely a szemcsék diszpergáltságának mértékéhez volt köthető.

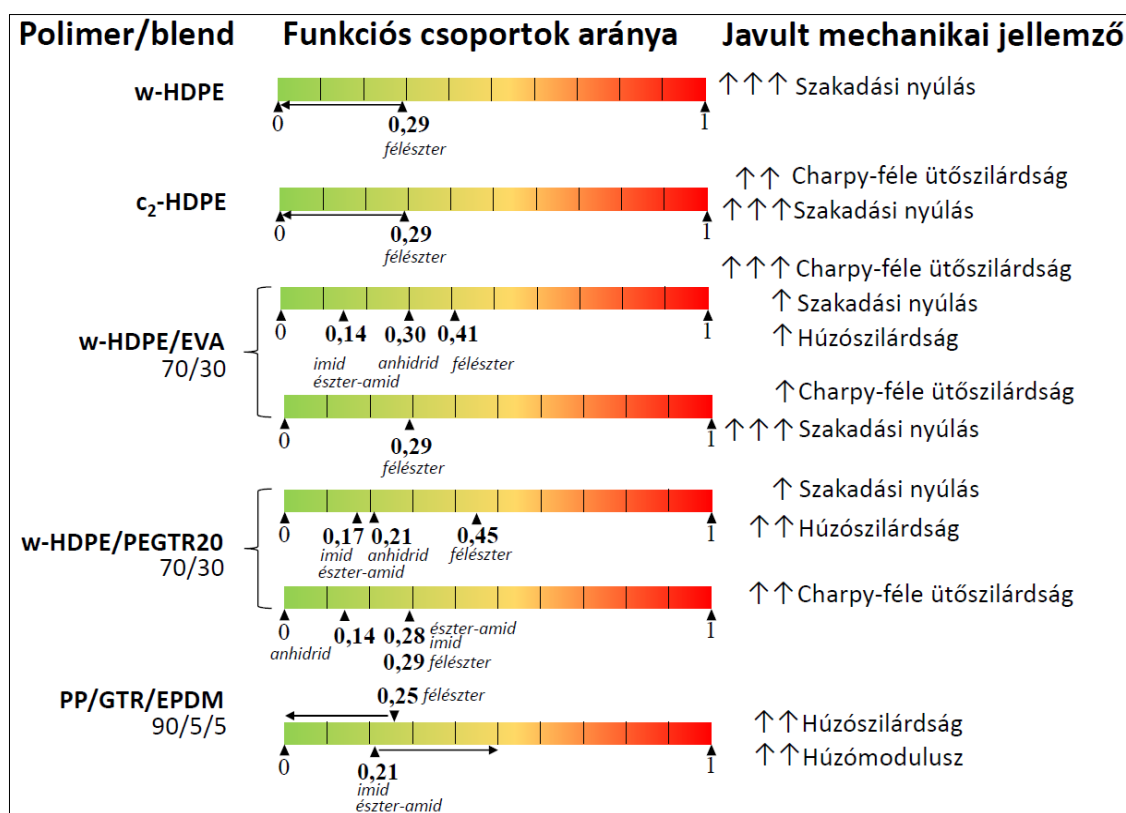
A 70/15/15 tömegarányú hulladék HDPE/GTR/EPDM blendekben a különböző szerkezetű kísérleti adalékokat nem csak magukban, hanem adalékkombinációk formájában is tanulmányoztam, és arra a következtetésre jutottam, hogy az adalékok egyedi funkciócsoportjaiból adódó szerkezeti hatások nem additívak. Ebben a blendben a szakadási nyúlás jelentős, 54%-os javulását értem el adalékkombináció bekeverésének hatására.

A hulladék gumiörlemények különböző mértékű (5% és 20%) PE-szennyező tartalma nem volt kedvezőtlen hatással a mechanikai tulajdonságokra hulladék HDPE-ben, mivel a PE-szennyező ömledék állapotban elősegítette a HDPE mátrix és a gumiörlemény kapcsolódását. 20% PE-szennyezőt tartalmazó gumiörlemény bekeverésekor sikerült olyan kísérleti adalékot találnom, melynek hatására a húzómechanikai jellemzők mindegyike növelhető volt.

Polipropilén alapú hulladék elasztomer-tartalmú blendekben a kísérleti adalékok teljesítménye általánosságban elmaradt a PE alapú rendszerek esetén tapasztaltakhoz képest. A húzószilárdság és a húzómodulusz azonban javítható volt adalék bekeverésével, 26% és 44%-kal, ami nem jellemző PE alapú blendekben. A vizsgált PP alapú rendszerben inkább az adalék fizikai, semmint a szerkezeti hatása volt a meghatározó, melyet a keresztelési körfrekvenciák adalékolás hatására is megközelítőleg konstans értéke igazolt.

Kísérleti adalékok hozzáadásával minden hulladék elasztomert tartalmazó poliolefin blend lineáris viszkoelasztikus tartománya megnövelhető volt, vagyis a feldolgozás során az ömledéket érő nyíró hatással szembeni ellenállás adalékolással növelhető.

A kísérleti adalékok által a tanulmányozott anyagrendszerekben a mechanikai jellemzőkre gyakorolt hatásokat az alábbi ábrán összegeztem, az optimális adalék/adalékok funkciócs csoportjainak arányával/jellemző tartományával kiegészítve.



Kísérleti munkám eredményeként a hulladék alapú rendszerekre jellemző egyedi újrahasznosítási módszerek csekély tartománya kiszélesíthető. Az adalékok szerkezeti hatásainak új ismereteit felhasználva az elérhető mechanikai jellemzők jobban tervezhetők és kiszámítható tartományon belül maradnak.

A kísérleti blendék minden olyan területen alkalmazhatók lehetnek, ahol a termék tisztasága és színe nem speciális követelmény. Hulladék HDPE/hulladék elasztomer alapú kísérleti blendék használhatók pl. tároló dobozként, kutyakenel burkolatként, alomtálcaként vagy sporteszközként (pl. hoki korong), míg a hulladék HDPE/EVA kísérleti blendék jó szolgálatot tehetnek pl. mezőgazdasági takarófóliaként.

**IRODALOMJEGYZÉK**

- 1 Bockstal, L., Berchem, T., Schmetz, Q., Richel, A., 2019. Devulcanisation and reclaiming of tires and rubber by physical and chemical processes: A review. *J. Clean Prod.* 236, 117574-117589.
- 2 Winternitz, K., Heggie, M., Baird., 2019. Extended producer responsibility for waste tyres in the EU: Lessons learnt from three case studies – Belgium, Italy and the Netherlands. *Waste Manag.* 89, 386-396.
- 3 <https://2015-2019.kormany.hu/download/a/79/b1000/OGYHT%20-%202020.pdf> (utolsó megtekintés dátuma: 2020.12.07.)
- 4 Kucsma, J., 2020. A sikeres újrahasznosítás a körforgásos gazdaság kulcskérdése. *Polimerek.* 6, 1003-1006.
- 5 <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/HTML/?uri=CELEX:52018DC0028&from=EN> (utolsó megtekintés dátuma: 2020.12.07.)
- 6 Molnár, T., Varga, Cs., Bartha, L., 2014. Effects of washing of raw material on properties of carbon nanotube containing poly(ethylene-terephthalate) composites. *Hung. J. Ind. & Chem.* 42, 1-56.
- 7 <https://www.tyreprass.com/2019/11/92-of-european-end-of-life-tyres-collected-and-treated-in-2017/> (utolsó megtekintés dátuma: 2020.12.07.)
- 8 Schnubel, M., 2014. *Today's Technician: Automotive Suspension & Steering Classroom Manual and Shop Manual.* Cengage Learning. ISBN: 1305178416.
- 9 AlMa'adeed, A-Ali M., Krupa, I., 2016. *Polyolefin Compounds and Materials: Fundamentals and Industrial Applications.* Springer International Publishing. ISBN 978-3-319-25980-2.
- 10 Turer, A., 2012. Recycling of Scrap Tires. 195-212. (in: Achilias D.S. (Ed.) *Material Recycling: Trends and Perspectives*) InTechOpen. ISBN: 978-953-51-0327-1.
- 11 De, S.K., Isayev, A.I., Khait, K., 2005. *Rubber Recycling.* CRC Press. ISBN: 978-0-8493-1527-5.
- 12 Ramarad, S., Khalid, M., Ratnam, C.T., Chuah, A.L., Rashmi, W., 2015. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. *Prog. Mater. Sci.* 72, 100-140.
- 13 Asaro, L., Gratton, M., Seghar, S., Hocine, N.A., 2018. Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resour. Conserv. Recycl.* 133, 250-262.
- 14 Aoudia, K., Azem, S., Hocine, N.A., Gratton, M., Pettarin, V., Seghar, S., 2017. Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin. *Waste Manag.* 60, 471-481.
- 15 Nuzaimah, M., Sapuan, S.M., Nadlene, R., Jawaid, M., 2018. Recycling of waste rubber as fillers: a review. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 368, 1–9.
- 16 Gugliemotti, A., Lucignano, C., Quadri, F., 2012. Production of rubber parts by tyre recycling without using virgin materials. *Plast. Rubber. Compos.* 41, 40-46.
- 17 Mangaraj, D., 2005. Role of compatibilization in recycling rubber waste by blending with plastics. 166<sup>th</sup> Technical Meeting of Rubber Division of the American Chemical Society. *Conference Proceeding.* 536-547.
- 18 Sathiskumar, C., Karthikeyan, S., 2019. Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products – a review. *Sustain. Mater. Technol.* 22, e00125.
- 19 Seghar, S., Asaro, L., Rolland-Monet, M., Hociném N.A., 2019. Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste. *Resour. Conserv. Recycl.* 144, 180-186.
- 20 Deák, Gy., Bíró, Sz., Geiger, A., Bartha, L., 2005. Mechanokémiai stabilizált, adalékolt gumibitumen kompozíció és eljárás annak előállítására. *Hung. Pat.* 226481.

- 21 Rudolph, N., Kiesel, R., Aumnate, C., 2017. *Understanding Plastics Recycling: Economic, Ecological, and Technical Aspects of Plastic Waste Handling*. Hanser Publications. ISBN: 978-1-56990-676-7.
- 22 Francis, R., 2017. *Recycling of Polymers: Methods, Characterization and Applications*. Wiley VCH. ISBN: 978-3-527-33848-1.
- 23 Williams, P.T., 2013. Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Manage.* 33, 1714-1728.
- 24 Myhre, M., Saiwari, S., Diekers, W., Noordemeer, J., 2012. Rubber recycling: chemistry, processing, and applications. *Rubber Chem. Technol.* 85, 408-449.
- 25 Nkosi, N., Muzenda, E., 2014. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products. *World Congress of Engineering 2014*. ISBN: 978-988-19253-5-0.
- 26 La Mantina, F.P., 1993. *Recycling of Plastic Materials*. ChemTech Publishing. ISBN: 978-3-86630-650-9.
- 27 Labaki, M., Jeguirim, M., 2017. Thermochemical conversion of waste tyres—a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 9962-9992.
- 28 Martinez, J.D., Puy, N., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M.V., Mastral, A.M., 2013. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 23, 179-213.
- 29 Levendis, Y.A., Atal, A., Carlson, J., Dunayevskiy, Y., Vouros, P., 1996. Comparative study on the combustion and emissions of waste tire crumb and pulverized coal. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2742-2754.
- 30 Shojaei, A., Yousefian, H., Saharkhiz, S., 2007. Performance characterization of composite materials based on recycled high-density polyethylene and ground tire rubber reinforced with short glass fibers for structural applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 104, 1-8.
- 31 Jubinville, D., Esmizadeh, E., Saikrishnan, S., Tzoganakis, C., Mekonnen, T., 2020. A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications. *SM & T.* 25, e00188.
- 32 [https://www.plasticseurope.org/application/files/1115/7236/4388/FINAL\\_web\\_version\\_Plastics\\_the\\_facts2019\\_14102019.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/1115/7236/4388/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf) (utolsó megtekintés dátuma: 2020.12.07.)
- 33 Rorrer, J.E., Beckham, G.T., Roman-Leshkov, Y., 2020. Conversion of Polyolefin Waste to Liquid Alkanes with Ru-Based Catalysts under Mild Conditions.
- 34 Esmizadeh, E., Naderi, G., Bakhshandeh, G.R., Fasaie, M.R., Ahmadi, S., 2017. Reactively compatibilized and dynamically vulcanized thermoplastic elastomers based on high-density polyethylene and reclaimed rubber. *Polym. Sci. Ser. B.* 59, 362-361.
- 35 Zedler, L., Przybysz, M., Klein, M., Saeb, M.R., 2017. Processing, physico-mechanical and thermal properties of reclaimed GTR and NBR/reclaimed GTR blends as function of various additives. *Polym. Degrad. Stab.* 143, 186-195.
- 36 Movahed, S.O., Ansaifar, A., Karbalaee, S., Far, S.A., 2015. Devulcanization and recycling of waste automotive EPDM rubber powder by using shearing action and chemical additive. *Prog. Rubber. Plast. Re.* 31, 87-117.
- 37 Hassan, M.M., Badway, N.A., Elnaggar, M.Y., Hegayz, E.S.A., 2014. Effects of peroxide and gamma radiation on properties of devulcanized rubber/polypropylene/ethylene propylene diene monomer formulation. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, 40611-40620.
- 38 Garcia, P.S., de Sousa, F.D.B. de Lima, J.A., Cruz, S.A., Scuracchio, C.H., 2015. Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times. *Express Polym. Lett.* 9, 1015-1026.
- 39 Mali, M.N., Arakh, A.A., Dubey, K.A., Mhaske, S.T., 2017. Influence of triallyl cyanurate as co-agent on gamma irradiation cured high density polyethylene/reclaimed tire rubber blend. *Radiat. Phys. Chem.* 131, 66-72.

- 40 Molanorouzi, M., Mohaved, S.O., 2016. Reclaiming waste tire rubber by an irradiation technique. *Polym. Degrad. Stab.* 128, 115-125.
- 41 Hejna, A., Klein, M., Saeb, M.R., Formela, K., 2019. Towards understanding the role of peroxide initiators on compatibilization efficiency of thermoplastic elastomers highly filled with reclaimed GTR. *Polym. Test.* 73, 143-151.
- 42 Dung, N.T., Hanh, L.T.M., Lan, P.T., Minh, V.X., Bien, T.V., 2018. Properties of polymer blends based on devulcanized waste rubber powder (d-WRP)/EPDM/P. *Vietnam J. Chem.* 56, 237-243.
- 43 Xu, H., Detweiler, L., 2017. Using micronized recycled tire rubbers in thermoplastic polyolefins as a value-enhanced solution to sustainability. ANTEC 2017 – Anaheim, Canada, 2405-2410.
- 44 de Sousa, F.D.B., Scuracchio, C.H., Hu, G.H., Hoppe, S., 2017. Devulcanization of waste tire rubber by microwaves. *Polym. Deg. Stab.* 138, 169-181.
- 45 Karger-Kocsis, J., Mészáros, L., Bárány, T., 2013. Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *J. Mater. Sci.* 48, 1-38.
- 46 Forrest, M., 2014. Recycling and Re-use of Waste Rubber. Smithers Rapra Technology Ltd. ISBN: 978-184735-682-6.
- 47 Oliphant, K., Baker, W.E., 1993. The use of cryogenically ground rubber tires as a filler in polyolefin blends. *Polym. Eng. Sci.* 33, 166-174.
- 48 Adhikari, B., De, D., Maiti, S., 2000. Reclamation and recycling of waste rubber. *Prog. Polym. Sci.* 25, 909-948.
- 49 Chatziaras, N., Psomopoulos, C.S., Themelis, N.J., 2016. Use of waste derived fuels in cement industry: a review. *Environ. Qual. Manag.* 27, 178-193.
- 50 Rahimi, S.R., Nikbin, I.M., Allahyari, H., Habibi, S.T., 2016. Sustainable approach for recycling waste tire rubber and polyethylene terephthalate (PET) to produce green concrete with resistance against sulfuric acid attack. *J. Clean. Prod.* 126, 166-177.
- 51 Formela, K., Cysewska, M., Efficiency of thermomechanical reclaiming of ground tire rubber conducted in counter-rotating and co-rotating twin screw extruder. *Polimery.* 2014. 3, 231-238.
- 52 Formela, K., Hejna, A., Zedler, L., Colom, X., Canavate, J., 2019. Microwave treatment in waste rubber recycling – recent advances and limitations. *Express Polym. Lett.* 6, 565-588.
- 53 Si, H., Chen, T., Zhang, Y., 2012. Effects of High shear stress on the devulcanization of ground tire rubber in a twin-screw extruder. *J. Appl. Polym. Sci.* 128, 2307-2318.
- 54 Hong, C.K., Isayev, A.I., 2001. Continuous ultrasonic devulcanization of carbon black-filled NR vulcanizates. *J. Appl. Polym. Sci.* 79, 2340-2348.
- 55 Isayev, A.I., Liang, T., Lewis, T.M., 2014. Effect of particle size on ultrasonic devulcanization of tire rubber in twin-screw extruder. *Rubber Chem. Technol.* 87, 86-102.
- 56 Nicodeme, T., Berchem, T., Jacquet, N., Richel, A., 2018. Thermochemical conversion of sugar industry by-products to biofuels. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 88, 151-159.
- 57 Lewandowski, W.M., Januszewicz, K., Kosakowski, W., 2019. Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type - A review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 140, 25-53.
- 58 Molanorouzi, M., Mohaved, S. O., 2016. Reclaiming waste tire rubber by an irradiation technique. *Polym. Degrad. Stab.* 128, 115-125.
- 59 Ghorai, S., Bhunai, S., Roy, M., De, D., 2016. Mechanochemical devulcanization of natural rubber vulcanizate by dual function disulfide chemicals. *Polym. Degrad. Stab.* 129, 34-46.

- 60 Ghosh, J., Ghorai, S., Bhunai, S., Roy, M., De, D., 2017. The role of devulcanizing agent for mechanochemical devulcanization of styrene butadiene rubber vulcanizate. *Polym. Eng. Sci.* 58, 74-85.
- 61 Jiang, K., Shi, J., Ge, Y., Zou, R., Yao, X., Li, X., Zhang, L., 2012. Complete devulcanization of sulfur-cured butyl rubber by using supercritical carbon dioxide. *J. Appl. Polym. Sci.* 127, 2397-2406.
- 62 Wang, X., Shi, C., Zhang, L., Zhang, Y., 2013. Effects of shear stress and subcritical water on devulcanization of styrene-butadiene rubber based ground tire rubber in a twin-screw extruder. *J. Appl. Polym. Sci.* 130, 1845-1854.
- 63 Alhassan, Y., Kumar, N., Bugaje, I., 2016. Catalytic upgrading of waste tire pyrolysis oil via supercritical esterification with deep eutectic solvents (green solvents and catalysts). *J. Energy Inst.* 89, 683-693.
- 64 Seghar, S., Hocine, N.A., Mittal, V., Azem, S., Al-Zohbi, F., Schmaltz, B., Poirot, N., 2015. Devulcanization of styrene butadiene rubber by microwave energy: Effect of the presence of ionic liquid. *Express. Polym. Lett.* 9, 1076-1086.
- 65 Brown, D.A., Watson, W.F., 2000. Novel concepts in environmentally friendly rubber recycling. *International Rubber Forum 2000*. Antwerpen.
- 66 Kim, J.K., Saha, P., Thomas, S., Haponiuk, J.T., Aswathi, M.K., 2019. *Rubber Recycling: Challenges and Developments*. The Royal Society of Chemistry. ISBN: 978-1-78801-084-9.
- 67 Kakroodi, A.R., Rodrigue, D., 2013. Highly filled thermoplastic elastomers from ground tire rubber, maleated polyethylene and high density polyethylene. *Plast. Rubber Compos.* 42, 115-122.
- 68 Marin, R., Moulton-Patterson, L., Mulé, R., Paparian, M., Peace, C., Washington, C., Leary, M., 2004. Evaluation of waste tire devulcanization technologies. Produced under contract by CalRecovery Inc. Report.
- 69 [http://www.phoenixindustries.com/tire\\_recycling\\_plants.html](http://www.phoenixindustries.com/tire_recycling_plants.html) (utolsó megtekintés dátuma: 2020.12.07.)
- 70 Hu, Y., Kang, Y., Wang, X.C., Li, X.H., Long, X.P., Zhai, G.Y., Huang, M., 2014. Mechanism and experimental investigation of ultra high pressure water jet on rubber cutting. *Int. J. Pr. Eng. Man-Gt.* 15, 1973-1978.
- 71 Bhowmick, A.K., 2008. *Current Topics in Elastomers Reserach*. CRC Press. ISBN: 978-0-8493-7317-6.
- 72 Presti, D.L., 2013. Recycled tyre rubber modified bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Constr. Build. Mater.* 49, 863-881.
- 73 Mark, J.E., Erman, B., Eirich, F.R., 2005. *The Science and Technology of Rubber*. Elsevier Academic Press. ISBN: 0-12-464786-3.
- 74 Kim, J.K., Lee, S.H., Balasubramanian, M., 2006. A comparative study of effect of compatibilization agent on untreated and ultrasonically treated waste ground rubber tire and polyolefin blends. *Polimeros.* 16, 263-268.
- 75 Khait, K., Carr, S.H., Mack, M.H., 2001. *Solid-State Shear Pulverization*. CRC Press. ISBN: 978-1566768030.
- 76 Rhodes, M.J., 1991. *Principles of Powder Technology*. Wiley. ISBN: 978-0-471-92422-7.
- 77 <https://fadepofatelep.hu/termek/gumiorlemanyek/> (utolsó megtekintés dátuma: 2020.12.07.)
- 78 Liu, S., Cao, W., Fang, J., Shang, S., 2009. Variance analysis and performance evaluation of different crumb rubber modified (CRM) asphalt. *Constr. Build. Mater.* 23, 2701-2708.
- 79 Oliphant, K., Baker, W.E., 1993. The use of cryogenically ground rubber tires as a filler in polyolefin blends. *Polym. Eng. Sci.* 33, 166-174.

- 80 Duhaime, J.R.M., Baker, W.E., 1991. Reactive blending of polyethylene and scrap rubber. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*. 15, 87-93.
- 81 Pramanik, P.K., Baker, W.E., 1995. Toughening of ground rubber tire filled thermoplastic compounds using different compatibilizer system. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*. 24, 229-237.
- 82 Rajalingam, P., Sharpe, J., Baker, W.E., 1993. Ground rubber tire/thermoplastic composites: effect of different ground rubber tires. *Rubber Chem Technol.*, 66, 664-677.
- 83 Rajalingam, P., Baker, W.E., 1992. The role of functional polymers in ground rubber tire-polyethylene composite. *Rubber Chem. Technol.* 65, 908-916.
- 84 Hong, C.K., Isayev, A.I., 2001. Plastic/rubber blends of ultrasonically devulcanized GRT with HDPE. *J. Elastom. Plast.* 33, 47-71.
- 85 Isayev, A.I., 2002. Continuous mixing and compounding of polymer filler and polymer-polymer mixtures with the aid of ultrasound. 162<sup>nd</sup> Technical Meeting. Pittsburgh.
- 86 Tantayanon, S., Juikham, S., 2004. Enhanced toughening of poly(propylene) with reclaimed-tire rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 510-515.
- 87 Punnarak, P.P., Tantayanon, S., Tangspasuthadol, V., 2006. Dynamic vulcanization of reclaimed tire rubber and high density polyethylene blends. *Polym. Deg. Stab.* 91, 3456-3462.
- 88 Marín-Genescá, M., García-Amorós, J., Mujal-Rosas, R., Vidal, L.M., Fajula, X.C., 2020. Microparticle size and quantities effect on the mechanical features of end of life tires in thermoplastic composites. *Materials*. 15, 5561-5579.
- 89 Sonnier, R., Leroy, E., Clerc, L., Bergeret, A., Lopez-Cuesta, J.M., 2007. Polyethylene/ground tyre rubber blends: Influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties. *Polym. Test.* 26, 274-281.
- 90 Goncharuk, G.P., Knunyants, M.I., Kryuchkov, A.N., Obolonkova, E.S., 1998. Effect of the specific surface area and the shape of rubber crumb on the mechanical properties of rubber-filled plastics. *Polym. Sci. Ser. B.* 40, 166-169.
- 91 Mujal-Rosas, R. Marín-Genescá, M., Orrit-Prat, J., Rahhali, A., Colom-Fajula, X., 2011. Dielectric, mechanical, and thermal characterization of high-density polyethylene composites with ground tire rubber. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 25, 537-559.
- 92 Colom, X., Canavate, J., Carillo, F., Sunol, J.J., 2009. Effect of the particle size and acid pretreatments on compatibility and properties of recycled HDPE plastic bottles filled with ground tyre powder. *J. Appl. Polym. Sci.* 112, 1882-1890.
- 93 Hrdlicka, Z., Cebria, P.M.M., Stefan, V., Kuta, A., 2016. Thermoplastic Elastomeric blends based on waste tires and polyethylene: the role of rubber particle size. *Prog. Rubber. Plast. Re.* 32, 129-142.
- 94 Soriano-Corral, F., Hernández-Gámez, J.F., Durón-Sánchez, L.H.I., Ramos-deValle, L.F., Lozano-Estrada, M., Soto-Lara, Y.A., 2018. Polymer foams based on low density polyethylene/ethylene vinyl acetate/ground tire rubber (LDPE/EVA/GTR): Influence of the GTR particle size and content on the cellular morphology and density of the final foamed compounds. *Key Eng. Mater.* 779, 64-70.
- 95 Bucknall, C.B., 1977. Toughened plastics. Applied Science Publishers. ISBN: 978-94-017-5349-4.
- 96 Panda, B.P., Mohanty, S., Nayak, S.K., 2015. Mechanism of toughening in rubber toughened polyolefin - A review. *Polym-Plast. Technol.* 54, 462-473.
- 97 Ren, Q., Fan, J.F., Zhang, Q., Yi, J., Feng, J., 2016. Toughened polypropylene random copolymer with olefin block copolymer. *Mater. Des.* 107, 295-301.
- 98 Wang, J., Zhang, X., Jiang, L., Qiao, J., 2019. Advances in toughened polymer materials by structured rubber particles. *Prog. Polym. Sci.* 98, 101160-101188.

- 99 Ismail, H., Awang, M., Hazizan, A., 2006. Effect of waste tire dust (WTD) size on the mechanical and morphological properties of polypropylene/waste tire dust (PP/WTD) blends. *Polymer Plast. Technol. Eng.* 45, 463-468.
- 100 da Costa, H.M., Ramos, V.D., Rocha, M.C.G., 2006. Analysis of thermal properties and impact strength of PP/SRT, PP/EPDM and PP/SRT/EPDM mixtures in single screw extruder. *Polym. Test.* 25, 498-503.
- 101 Choudhary, V., Varma, H.S., Varma, I.K., 1991. Effect of EPDM rubber on melt rheology, morphology and mechanical properties of polypropylene/HDPE (90/10) blend. 2. *Polymer.* 32, 2541-2545.
- 102 Stehling, F.C., Huff, T., Speed, C.S., Wissler, G., 1981. Structure and properties of rubber-modified polypropylene impact blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 2693-2711.
- 103 Elenien, K.F.A., Abdel-Wahab, A., ElGamsy, R., Abdellatif, M.H., 2018. Assessment of the properties of PP composite with addition of recycled tire rubber. *Ain Shams Eng. J.* 9, 3271-3276.
- 104 Montagna, L.S., Santana, R.M.C., 2012. Influence of rubber particle size on properties of recycled thermoplastics containing rubber tyre waste. *Plast. Rubber Compos.* 41, 256-262.
- 105 Ciro, E., Parra, J., Zapata, M., Murillo, E.A., 2015. Effect of the recycled rubber on the properties of recycled rubber/recycled polypropylene blends. *Ingeniería y Ciencia.* 11, 173-188.
- 106 Kollár, M., 2012. Polimer keverékek készítésének elmélete. *Anyagmérnöki Tudományok.* 37, 211-218.
- 107 Kollár, M., Zsoldos, G., Kállai, I., 2013. Heterogén polimerrendszerek elméleti jellemzése és összeférhetőségének vizsgálata termoanalitikai módszerekkel. *Műanyagipari Szemle.* 1, 1-18.
- 108 Kollár, M., 2010. PVC-alapú polimer keverékek előállítása és vizsgálata (Poláris-apoláris polimer keverékek előállítása és vizsgálata). PhD értekezés. Miskolci Egyetem.
- 109 Asaletha, R., Kumaran, M.G., Thomas, S., 1998. Thermal behaviour of natural rubber/polystyrene blends: thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis. *Polym. Deg. Stab.* 61, 431-439.
- 110 Noolandi, J., Hong, K.M., 1984. Effect of block copolymers at a demixed homopolymer interface. *Macromolecules.* 17, 1531-1537.
- 111 Riess, G., Kohler, J. Tournut, C., Banderet, A., 1967. Über die Vertraglichkeit von Copolymeren mit den entsprechenden Homopolymeren. *Die Makromolekulare Chemie.* 101, 58-73.
- 112 Fayt, R., Jerome, R., Teyssié, P.H., 1987. Characterization and control of interfaces in emulsified incompatible polymer blends. *Polym. Eng. Sci.* 27, 328-334.
- 113 Boudreau, K.A., 1991. A recycling concept: Evaluation of functional components as compatibilizing agents. ANTEC 91. Konferencia kötet. ISBN: 978-0877628446.
- 114 Rodriguez, E.L., 1988. The effect of cryogenically ground rubber on some mechanical properties of an unsaturated polyester resin. *Polym. Eng. Sci.* 28, 1455-1461.
- 115 Adam, G., Sebenik, A., Osredar, U., Ranogajec, F., Veksli, Z., 1991. The possibility of using grafted waste rubber. *Rubber Chem. technol.* 64, 133-138.
- 116 Burlett, D.J., Lindt, T., 1993. Reactive processing of rubbers. *Rubber Chem. Technol.* 66, 411-434.
- 117 Chung, O., Coran, A.Y. 1997. The morphology of rubber/plastic blends. *Rubber Chem. Technol.* 70, 781-797.
- 118 Coran, A.Y., Patel, R. 1983. Rubber-thermoplastic compositions. Part VIII. Nitrile rubber polyolefin blends with technological compatibilization. *Rubber Chem. Technol.* 56, 1045-1060.



- 119 Bigili, E., Arastoopour, H., Bernstein, B., 2000. Analysis of rubber particles produced by the solid state shear extrusion pulverization process. *Rubber Chem. Technol.* 73, 340-355.
- 120 Pukánszky, B., 2002. Műanyag szerkezeti anyagok. *Magyar Tudomány.* 7, 897-902.
- 121 Isayev, A.I., Hong, C.K., 2002. Novel ultrasonic process for in situ copolymer formation and compatibilization of immiscible polymers. ANTEC 02. Konferencia kötet. ISBN: 978-0971643505.
- 122 Formela, M., Haponiuk, Jasinka-Walc, L., Formela, K., 2014. Compatibilization of polymeric composition filled with ground tire rubber - short review. *Chem. Chem. Technol.* 4, 445-450.
- 123 Canavate, J., Casas, P., Colom, X., Sunol, J.J., 2010. The use of waxes and wetting additives to improve compatibility between HDPE and ground tyre rubber. *J. Compos. Mater.* 44, 1233-1245.
- 124 He, M., Li, Y., Qiao, B., Ma, X., Song, J., Wang, M., 2015. Effect of dicumyl peroxide and phenolic resin as a mixed curing system on the mechanical properties and morphology of TPVs based on HDPE/ground tire rubber. *Polym. Composite.* 36, 1907-1916.
- 125 Colom, X., Canavate, J., Carrillo, F., Vealsco, J.I., Pages, P., Mujal, R., Nogues, F., 2006. Structural and mechanical studies on modified reused tyres composites. *Eur. Polym. J.* 42, 2369-2378.
- 126 Canavate, J., Casas, P., Colom, X., Nogues, F., 2011. Formulations for thermoplastic vulcanizates based on high density polyethylene, ethylene-propylene-diene monomer, and ground tyre rubber. *J. Compos. Mater.* 45, 1189-1200.
- 127 Li, Y., Zhang, Y., Zhang, Y.X., 2003. Structure and mechanical properties of SRP/HDPE/POE(EPR or EPDM) composites. *Polym. Test.* 22, 859-865.
- 128 Zeid, M.M.A., Rabie, S.T., Nada, A.A., Khalil, A.M., Hilal, R.H., 2008. Effect of gamma irradiation on ethylene propylene diene terpolymer rubber composites. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* 266, 111-116.
- 129 Zeid, M.M.A., Rabie, S.T., Nada, A.A., Khalil, A.M., Hilal, R.H., 2008. Effect of gamma and UV radiation on properties of EPDM/GTR/HDPE blends. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 47, 567-575.
- 130 Li, Y., Zhang, Y., Zhang, Y., 2004. Morphology and mechanical properties of HDPE/SRP/elastomer composites: effect of elastomer polarity. *Polym. Test.* 23, 83-90.
- 131 Naskar, A.K., De, S.K., Bhowmick, A.K., 2002. Thermoplastic elastomeric composition based on maleic anhydride-grafted ground rubber tire. *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 370-378.
- 132 Rajeev, R.S., De, S.K., 2004. Thermoplastic elastomers based on waste rubber and plastics. *Rubber Chem. Technol.* 77, 569-578.
- 133 Naskar, A.K., Bhowmick, A.K., De, S.K., 2001. Thermoplastic elastomeric composition based on ground rubber tire. *Polym. Eng. Sci.*, 41, 1087-1098.
- 134 Grigoryeva, O., Fainleib, A., Grenet, J., Saiter, J.M., 2008. Reactive compatibilization of recycled polyethylenes and scrap rubber in thermoplastic elastomers: Chemical and radiation-chemical approach. *Rubber Chem. Technol.* 81, 737-752.
- 135 Guo, B., Cao, Y., Jia, D., Qiu, Q., 2004. Thermoplastic elastomers derived from scrap rubber powder/LLDPE blend with LLDPE-graft-(epoxidized natural rubber) dual compatibilizer *Macromol. Mater. Eng.* 289, 360-367.
- 136 Zhang, Z.X., Zhang, S.L., Kim, J.K., 2008. Evaluation of mechanical, morphological and thermal properties of waste rubber tire powder/LLDPE blends. *e-Polymers.* 8, 061.

- 137 Abadachi, M.R., Arani, A.J., Nazockdast, H., 2009. Partial Replacement of NR by GTR in thermoplastic elastomer based on LLDPE/NR through using reactive blending: Its effects on morphology, rheological, and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 115, 2416-2422.
- 138 Razmjooei, F., Naderi, G., Bakhshandeh, G., 2012. Preparation of dynamically vulcanized thermoplastic elastomer nanocomposites based on LLDPE/reclaimed rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 124, 4864-4873.
- 139 Radheshkumar, C., Karger-Kocsis, J., 2002. Thermoplastic dynamic vulcanisates containing LDPE, rubber, and thermochemically reclaimed ground tyre rubber. *Plast. Rubber Compos.* 31, 99-105.
- 140 Kumar, C.R., Fuhrmann, I., Karger-Kocsis, J., 2002. LDPE-based thermoplastic elastomers containing ground tire rubber with and without dynamic curing. *Polym. Degrad. Stabil.* 76, 137-144.
- 141 Hrdlicka, Z., Kuta, A., Hajek, J., 2010. Thermoplastic elastomer blends based on waste rubber and low-density polyethylene. *Polimery.* 55, 832-838.
- 142 Lievana, E., Karger-Kocsis, J., 2004. Use of ground tyre rubber (GTR) in thermoplastic polyolefin elastomer compositions. *Prog. Rubber Plast. Re.* 20, 1-10.
- 143 Zhang, X., Lu, C., Liang, M., 2011. Preparation of thermoplastic vulcanizates based on waste crosslinked polyethylene and ground tire rubber through dynamic vulcanization. *J. Appl. Polym. Sci.* 122, 2110-2120.
- 144 Datta, J., Wloch, M., 2015. Morphology and properties of recycled polyethylene/ground tyre rubber/thermoplastic poly(ester-urethane) blends. *Macromol. Res.* 23, 1117-1125.
- 145 Lee, S.H., Zhang, Z.X., Xu, D., Chung, D., Oh, G.J., Kim, J.K., 2009. Dynamic reaction involving surface modified waste ground rubber tire powder/polypropylene. *Polym. Eng. Sci.* 49, 168-176.
- 146 Hernandez, E.H., Gamez, J.F.H., Cepeda, L.F., Munoz, E.J.C., Corral, F.S., Rosales, S.G.S., Velázquez, G.N., Morones, P.G., Martinez, D.I.S., 2017. Sulfuric acid treatment of ground tire rubber and its effect on the mechanical and thermal properties of polypropylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 134, 44864-44870.
- 147 Xin, Z.X., Zhang, Z.X., Pal, K., Kim, K.J., Kang, D.J., Kim, J.K., 2009. Microcellular structure of PP/waste rubber powder blends with supercritical CO<sub>2</sub> by foam extrusion process. *J. Cell. Plast.* 45, 499-514.
- 148 Xin, Z.X., Zhang, Z.X., Pal, K., Byeon, J.U., Lee, S.H., Kim, J.K., 2010. Study of microcellular injection-molded polypropylene/waste ground rubber tire powder blend. *Mater. Des.* 31, 589-593.
- 149 Jacob, C., De, P.P., Bhowmick, A.K., De, S.K., 2001. Recycling of EPDM waste. II. replacement of virgin rubber by ground EPDM vulcanizate in EPDM/PP thermoplastic elastomeric composition. *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 3304-3312.
- 150 Zhu, S.H., Tzoganakis, C., 2010. Effect of interfacial strengthening in blends of reclaimed rubber and polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 118, 1051-1059.
- 151 Lee, S.H., Balasubramanian, M., Kim, J.K., 2007. dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder. I. Truck tire model material/polypropylene blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 3193-3208.
- 152 Mahallati, P., Hassanabadi, H.M., Wilhelm, M., Rodrigue, D., 2016. Rheological characterization of thermoplastic elastomers (TPE) based on PP and recycled EPDM. *Appl. Rheol.* 26, 33503-33509.

- 153 Zhang, S.L., Xin, Z.X., Zhang, Z.X., Kim, J.K., 2009. Characterization of the properties of thermoplastic elastomers containing waste rubber tire powder. *Waste Manag.* 29, 1480-1485.
- 154 Magioli, M., Sirqueira, A.S., Soares, B.G., 2010. The effect of dynamic vulcanization on the mechanical, dynamic mechanical and fatigue properties of TPV based on polypropylene and ground tire rubber. *Polym. Test.* 29, 840-848.
- 155 Dementienko, O.V., Kuznetsova, O.P., Tikhonov, A.P., Prut, E.V., 2007. The effect of dynamic vulcanization on the properties of polymer–elastomer blends containing crumb rubber. *Polym. Sci. Ser. A.* 49, 1218-1225.
- 156 Zhang, S.L., Zhang, Z.X., Kang, D.J., Bang, D.S., Kim, J.K., 2008. Preparation and characterization of thermoplastic elastomers (TPEs) based on waste polypropylene and waste ground rubber tire powder. *e-Polymers.* 8, 160.
- 157 Zhang, S.H., Zhang, Z.X., Xin, Z.X., Pal, K., Kim, J.K., 2010. Prediction of mechanical properties of polypropylene/waste ground rubber tire powder treated by bitumen composites via uniform design and artificial neural networks. *Mater. Des.* 31, 1900-1905.
- 158 Zhang, S.L., Zhang, Z.X., Pal, K., Xin, Z.X., Suh, J., Kim, J.K., 2010. Prediction of mechanical properties of waste polypropylene/waste ground rubber tire powder blends using artificial neural networks. *Mater. Des.* 31, 3624-3629.
- 159 Grigoryeva, O.P., Fainleib, A.M., Tolstov, A.L., Starostenko, O.M., Lievana, E., Karger-Kocsis, J., 2005. Thermoplastic elastomers based on recycled high-density polyethylene, ethylene–propylene–diene monomer rubber, and ground tire rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 95, 659-671.
- 160 Entezam, M., Aghjeh, M.K.R., Ghaffari, M., 2017. Electron beam irradiation induced compatibilization of immiscible polyethylene/ethylene vinyl acetate (PE/EVA) blends: Mechanical properties and morphology stability. *Radiat. Phys. Chem.* 131, 22-27.
- 161 Hamim, F.A.R., Ghani, S.A., Zainudin, S.A., 2016. Properties of recycled high density polyethylene (RHDPE)/ ethylene vinyl acetate (EVA) blends: the effect of blends composition and compatibilisers. *J. Phys. Sci.* 27, 23-39.
- 162 Chen, Y., Zou, H., Liang, M., 2014. Thermal, rheological, morphological and mechanical properties of high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE/EVA) blends. *Polym. Sci. Ser. A+.* 56, 465-471.
- 163 Iannaccone, A., Amitrano, S., Pantani, R., 2013. Rheological and mechanical behavior of ethyl vinyl acetate/low density polyethylene blends for injection molding. *J. Appl. Polym. Sci.* 127, 1157-1163.
- 164 Faker, M., Aghjeh, M.K.R., Ghaffari, M., Seyyedi, S.A., 2008. Rheology, morphology and mechanical properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (PE/EVA) blends. *Eur. Polym. J.* 44, 1834-1842.
- 165 Alothman, O.Y., 2012. Processing and characterization of high density polyethylene/ethylene vinyl acetate blends with different VA contents. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2012, 1-10.
- 166 Paul, D.R., 1978. *Polymer Blends.* Academic Press. ISBN: 978-0-32314-977-8.
- 167 Dufaure, N., Carreau, P.J., Heuzey, M.C., Michel, A., 2005. Phase inversion in immiscible blends of PE and reactive EVA. *J. Polym. Eng.* 25, 187-216.
- 168 Hemmati, F., Garmabi, H., Modarress, H., 2015. Phase behaviour of polyethylene/ethylene vinyl acetate blends: Studies on miscibility window, composition dependency of interfacial interactions, and enhanced toughness. *J. Plast. Film Sheet.* 0, 1-19.

- 169 Abdeldaym, A., Magida, M.M., Elnahas, H.H., 2019. Titanium dioxide and gamma irradiation induced changes in the structural, morphology, and mechanical behavior of ethylene vinyl acetate copolymer. *J. Vinyl Addit. Technol.* 26, 224-235.
- 170 Olongal, M., Nainar, M.A.M., Marakkattupurathe, M., Asharaf, S.M.V., Athiyanathil, S., 2019. Effect of poly(ethylene-co-vinyl acetate) additive on mechanical properties of maleic anhydride-grafted acrylonitrile butadiene styrene for coating applications. *J Vinyl Addit. Technol.* 25, 287-295.
- 171 Raksaksri, L., Chuayjuljit, S., Chaiwutthian, P., Boonmahitthisud, A., 2019. Vinyl acetate ethylene copolymer and nanosilica reinforced epoxidized natural rubber: Effects of sulfur curing systems on cure characteristics, tensile properties, thermal stability, dynamic mechanical properties and oil resistance. *J. Vinyl Addit. Technol.* 25, 28-38.
- 172 Takidis, G., Bikiaris, D.N., Papageorgiou, G.Z., Achilias, D.S., Sideridou, I., 2003. Compatibility of low-density polyethylene/poly(ethylene-co-vinyl acetate) binary blends prepared by melt mixing. *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 841-852.
- 173 Mészáros, L., Fejős, M., Bárány, T., 2012. Mechanical properties of recycled LDPE/EVA/ground tyre rubber blends: Effects of EVA content and postirradiation. *J. Appl. Polym. Sci.* 125, 512-519.
- 174 Mészáros, L., Tábi, T. Kovács, J.G., Bárány, T., 2008. The effect of EVA content on the processing parameters and the mechanical properties of LDPE/ground tyre rubber blends. *Polym. Eng. Sci.* 48, 868-874.
- 175 Subramanian, M.N. 2017. *Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology.* Scrivener Publishing. ISBN: 978-1-118-11889-4.
- 176 Varga, Cs., 2010. *Műanyag kompozitokhoz alkalmazható kompatibilizáló adalékok előállítása és vizsgálata.* PhD értekezés. Pannon Egyetem.
- 177 Kőkuti, Z., 2015. *Szilikonolaj nemlineáris viszkoelasztikus tulajdonságainak mérése és modellezése.* PhD értekezés. Szegedi Tudományegyetem.
- 178 Mezger, T.G., 2014. *The Rheology Handbook.* Vicentz Network. ISBN: 978-3-86630-650-9.
- 179 Dessi, C., Tsibidis, G.D., Vlassopoulos, D., Corato, M.D., Trofa, M., D'Avino, G., Maffettone, P.L., Coppola, S., 2016. Analysis of dynamic mechanical response in torsion. *J. Rheol.* 2, 275-287.
- 180 Nagy, P., 2007. *Polimerek időfüggő mechanikai jellemzői, összefüggéseik elméleti és kísérleti elemzése.* PhD értekezés. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem.
- 181 ISO 6721-10:2015. *Plastics - Determination of dynamic mechanical properties.*
- 182 Kontopoulou, M., 2012. *Applied Polymer Rheology. Polymeric Fluids with Industrial Applications.* John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 978-0-470-41670-9.
- 183 Chrissopoulou, K., Anastasiadis, S.H., 2011. Polyolefin/layered silicate nanocomposites with functional compatibilizers. *Eur. Polym. J.* 47, 600-613.
- 184 Huang, H.X., Zhang, J.J., 2009. Effects of filler–filler and polymer–filler interactions on rheological and mechanical properties of HDPE–wood composites *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 2806-2812.
- 185 Li, Y., He, H., Ma, Y., Geng, Y., Tan, J., 2019. Rheological and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/high density polyethylene/polyethylene glycol blends. *Adv. Indust. Polym. Eng. Res.* 2, 51-60.
- 186 Salehiyan, R., Malwela, T., Ray, S.S., 2017. Thermo-oxidative degradation study of melt-processed polyethylene and its blend with polyamide using time-resolved rheometry. *Polym. Degrad. Stab.* 139, 130-137.

- 187 Hoang, E.M., Allen, N.S., Liauw, C.M., Fontan, E., Lafuente, P., 2006. The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes: Part 2: Thermal oxidation in the melt state. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 1363-1372.
- 188 Simon-Stöger, L., Varga, Cs., 2020. Valorization of waste polyethylene by blending with ethylene-vinyl acetate and incorporating a new type of compatibilizer. *J. Vinyl Addit. Technol.* 1-15.
- 189 Rajan, A., Upadhyaya, P., Chand, N., Kumar, V., 2014. Effect of nanoclay on the thermal properties of compatibilized ethylene-vinyl acetate copolymer/high-density polyethylene blends. *J. Thermoplast. Compos.* 27, 650-662.
- 190 Moly, K.A., Oommen, Z., Bhagawan, S.S., Groeninckx, G., Thomas, S., 2002. Melt rheology and morphology of LLDPE/EVA blends: Effect of blend ratio, compatibilization, and dynamic crosslinking. *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 3210-3225.
- 191 John, B., Varughese, K.T., Oomen, Z., Pötschke, P., Thomas, S., 2003. Dynamic mechanical behaviour of high-density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends: The effects of blend ratio, reactive compatibilization, and dynamic compatibilization. *J. Appl. Polym. Sci.* 98, 2083-2099.
- 192 Zhao, B., Brittain, W.J., 2000. Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. *Prog. Polym. Sci.* 25, 677-710.
- 193 Zhao, L., Song, P., Cao, Z., Fang, Z., Guo, Z., 2012. Thermal stability and rheological behaviors of high-density polyethylene/fullerene nanocomposites. *J. Nanomater.* 2012, 340962-340968.
- 194 Hinsken, H., Moss, S., Pauquet, J.R., Zweifel, H., 1991. Degradation of polyolefins during melt processing. *Polym. Degrad. Stab.* 34, 279-293.
- 195 Alakrach, A.M., Osman, A.F., Noriman, N.Z., Betar, B.O., Dahham, O.S., 2016. Thermal properties of ethyl vinyl acetate (EVA)/montmorillonite (MMT) nanocomposites for biomedical applications. *MATEC Web of Conferences.* 78, 01074. Phuket, Thailand.
- 196 Kurusu, R.S., Helal, E., Moghimian, N., David, E., Demarquette, N., 2018. The role of selectively located commercial graphene nanoplatelets in the electrical properties, morphology, and stability of EVA/LLDPE blends. 303, 1800187.
- 197 Chen, Y., 2014. Investigations of environmental stress cracking resistance of HDPE/EVA and LDPE/EVA blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, 39880-39887.
- 198 Shenoy, A.V., Saini, D.R., 1986. Melt flow index: More than just a quality control rheological parameter. Part I. *Adv. Polym. Tech.* 6, 1-158.
- 199 Shenoy, A.V., Saini, D.R., 1986. Melt flow index: More than just a quality control rheological parameter. Part II. *Adv. Polym. Tech.* 6, 125-145.
- 200 Simon-Stöger, L., Varga, Cs., Greczula, E., Nagy, B., 2019. A journey into recycling of waste elastomers via a novel type of compatibilizing additives. *Express Polym. Lett.* 13, 443-455.
- 201 Tóth, B., Varga, Cs., Bartha, L., 2015. Olefin–maleic-anhydride copolymer based additives: A novel approach for compatibilizing blends of waste polyethylene and crumb rubber. *Waste Manag.* 38, 65-71.
- 202 Shenoy, A.V., 1999. *Rheology of Filled Polymer Systems.* Kluwer Academic Publishers. ISBN: 978-90-481-4029-9.
- 203 Ayyer, R., Rosenmayer, T., Schreiber, W., Colton, J., 2013. Effects of micronized rubber powders on structure and properties of polypropylene composites. *Waste Biomass Valor.* 4, 65-71.
- 204 Shen, J., Amirkhanian, S., Xiao, F., Tang, B., 2009. Influence of surface area and size of crumb rubber on high temperature properties of crumb rubber modified binders. *Constr. Build. Mater.* 23, 304-310.

- 205 Simon-Stöger, L., 2016. Kompatibilizáló adalékok hatása elasztomer típusú hulladék őrlemények alkalmazhatóságának vizsgálata során. Diplomamunka. Pannon Egyetem.
- 206 Simon-Stöger, L., Varga, Cs., 2021. PE-contaminated industrial waste ground tire rubber: How to transform a handicapped resource to a valuable one. *Waste Manag.* 119, 111-121.
- 207 Zhou, Y., Wang, Y., Fan, M., 2019. Incorporation of tyre rubber into wood plastic composites to develop novel multifunctional composites: Interface and bonding mechanisms. *Ind. Crops Prod.* 141, 111788-111798.
- 208 Soltaninezhad, S., Salavati, H., Goharrizi, A.S., 2019. Ductile fracture assessment of high-density polyethylene (HDPE-PE100) weakened by an inclined double keyhole notch. 2019. 104, 102349-102357.
- 209 Rezaeian, I., Zahedi, P., Rezaeian, A., 2012. Rubber adhesion to different substrates and its importance in industrial applications: A review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 26, 721-744.
- 210 El-hadi, A.M., 2017. Increase the elongation at break of poly (lactic acid) composites for use in food packaging films. *Sci. Rep.* 7, 4676-4780.
- 211 White, J.R., De, S.K., 2001. *Rubber Technologist's Handbook*. Smithers Rapra Technology Ltd. ISBN: 978-1859574409.
- 212 Greczula, E., 2017. Kompatibilizáló adalékok alkalmazhatóságának vizsgálata elasztomer típusú hulladék őrleményt tartalmazó PP blendekben. Diplomamunka. Pannon Egyetem.

## ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK (TÉZISEK)

1. Polimerek hagyományos mechanikai vizsgálati módszereit kibővítve korszerű oszcillációs reológiai, SEM és FT-IR vizsgálatokkal hengerszéken feldolgozott hulladék HDPE esetén megállapítottam, hogy a tulajdonságmódosító hatás befolyásolható az olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékok félészter funkciós csoportjának arányával, valamint 29% alatti félészter funkciós csoport arány esetén azonos.
  - a) Az oszcillációs reológiával meghatározott keresztvezési körfrekvenciákban, a funkciós csoportokra jellemző rezgések FT-IR területarányaiban és a szakadási nyúlásban mért azonos mértékű eltolódással mutattam ki az adalékok azonos tulajdonságmódosító hatását.
  - b) A jellemző rezgésekhez tartozó integrált FT-IR területarányok alapján arra a következésre jutottam, hogy az olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékok közvetett antioxidáns hatást fejtettek ki a hulladék HDPE-ben, valószínűleg a degradációs folyamatok korlátozása révén.
2. Különböző összetételű hulladék HDPE/EVA blendek izoterm vizsgálati eredményei alapján megállapítottam, hogy a tárolási modulusz időbeli változásának követésével becsülhetők a feldolgozás során lejátszódó reakciók és az eltérő hőmérsékleten feldolgozott blendek jellemzőinek változása kapcsolatba hozható a kezdeti tárolási modulusz 5%-os változásához tartozó időpont és az ebben az időpontban mért tárolási modulusz értékével.
3. A különböző szemcseméretű EPDM hatásának vizsgálata során hat különböző frakciót (0,00-0,25 mm; 0,25-0,40 mm; 0,40-0,63 mm; 0,63-1,00 mm; 1,00-1,25 mm és 0,00-1,25 mm) tartalmazó 70/30 hulladék HDPE/EPDM blendek összetétele, mechanikai, szerkezeti és reológiai jellemzői között összefüggéseket állapítottam meg.
  - a) Kimutattam, hogy a blendek lineáris viszkoelasztikus tartományának határa megnövelhető a teljes (0,00-1,25 mm) szemcseméret tartományú őrlemény bekeverésével a nagyobb (0,40-0,63 mm; 0,63-1,00 mm és 1,00-1,25 mm) szemcseméret tartományú őrlemény alkalmazásához képest.
  - b) A hulladék EPDM őrleményt tartalmazó polimerek keresztvezési körfrekvencia adatai alapján bevezettem a „látszólagos molekulatömeg” fogalmát, és megállapítottam, hogy a különböző blendek látszólagos molekulatömege egymáshoz képest becsülhető a keresztvezési körfrekvenciák szerint.

- c) Megállapítottam, hogy a keresztezési körfrekvencia és a szemcsék diszpergáltságára jellemző homogenitás között kapcsolat állítható fel. Kimutattam, hogy az a blend rendelkezik a legkisebb látszólagos molekulatömeggel, ezzel együtt a legjobb diszpergáltsággal a mátrix anyagban, amelynek a legnagyobb a keresztezési körfrekvenciája. A látszólagos molekulatömegek és SEM felvételek alapján megállapítottam, hogy a legkisebb (0,00-0,25 mm) vizsgált szemcseméret tartományú őrleményt tartalmazó polimer rendelkezett a legnagyobb látszólagos molekulatömeggel és a legnagyobb hajlamot mutatta az agglomerálódásra.
- d) Megállapítottam, hogy egy adott hulladék elasztomer frakció szemcseméret eloszlásának ismeretében becsülhető a blend keresztezési körfrekvenciája, az adott hulladék elasztomer frakciót alkotó kisebb szemcseméret tartományokat tartalmazó polimerek oszcillációs reológiával meghatározott keresztezési körfrekvenciái alapján.
4. Olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékok hatását maximum 0,2% koncentrációban vizsgáltam különböző összetételű blendekben.
- a) Megállapítottam, hogy 70/15/15 összetételű hulladék HDPE/GTR/EPDM blendekre a 3./b) altézisponban megfogalmazott „látszólagos molekulatömeg” nem érvényes, mert ezekben a keresztezési körfrekvencia értékét a hulladék elasztomer szemcsemérete és annak eloszlása mellett az adalék is befolyásolja.
- b) Kimutattam, hogy az adalékokat alkotó funkciós csoportok aránya nem értelmezhető additívan két olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalék együttes bekeverése során 70/15/15 hulladék HDPE/GTR/EPDM blendben, mert nem az eredeti két adalékkal ugyanabban a koncentrációban külön-külön érvényesülő, összesített mechanikai, ömledék reológiai és molekulaszervezeti kölcsönhatások összeadódását eredményezi a blendben, feltételezésem szerint azok utóreakcióiból adódóan.
- c) Megállapítottam, hogy a vizsgált adalékok esetén a hasonló félészter csoport arány és 0,1% adalékkoncentráció hasonló keresztezési körfrekvenciát eredményeztek a 70/15/15 hulladék HDPE/GTR/EPDM blendben. Ugyanezen adalékok koncentráció növelésének hatására a keresztezési körfrekvenciákban bekövetkezett eltolódás fordítottan arányos volt a szakadási nyúlás eltolódásával. Különböző félészter csoport arányú adalék és 0,2% adalékkoncentráció hatására azonos keresztezési körfrekvenciákat mértem, amely alapján kimutattam, hogy nem volt összefüggés az



adalékok szerkezete, a blend keresztezési körfrekvenciái és a mechanikai jellemzői között.

- d) Megállapítottam, hogy 70/30 hulladék HDPE/PEGTR20 blendek esetében, amennyiben az adalék nem rendelkezett félészter-tartalommal, azonban a nitrogén-tartalmú csoportok dominánsak voltak, a mechanikai tulajdonságok vagy csökkentek, vagy pedig változatlanok maradtak az adalék nélküli mintához képest. A félészter-tartalom erőteljes megnövelése (29% fölé) a nitrogéntartalmú csoportok arányának párhuzamos csökkenésével a szakadási nyúlás növekedését eredményezte. Kimutattam, hogy a funkciós csoportok kiegyensúlyozott aránya mellett a Charpy-féle ütőszilárdság javítható volt.
- e) 70/30 hulladék HDPE/PEGTR5 és 90/5/5 c-PP/GTR/EPDM blendek esetében a keresztezési körfrekvenciák elhelyezkedése alapján megállapítottam, hogy a vizsgált adalékok eltérő szerkezetének hatása nem érvényesült.

## **NEW SCIENTIFIC RESULTS (THESES)**

1. Based on extending classical mechanical measurements of polymers with up-to-date ones such as oscillatory rheometry, SEM and FT-IR analysis in waste HDPE processed by two-roll mill property modifying effect of the olefin-maleic-anhydride copolymer based additives has been stated to be influenced by the ratio of half-ester functional group and the effect was the same under the 29% ratio of half-ester functional group.
  - a) The same property modifying effect of the additives has been demonstrated by the same extent of shifting in crossover frequencies measured by oscillatory rheometry, in FT-IR area ratios of characteristic vibration of functional groups and in elongation at break.
  - b) Based on ratios of the integrated FT-IR areas belonging to the characteristic vibrations of olefin-maleic-anhydride copolymer based additives have been found to have an indirect antioxidant effect in waste HDPE presumably by hindering the degradation reactions.
2. Based on the results of isothermal test of waste HDPE/EVA blends with different composition it has been found that reactions taking place during processing can be estimated by monitoring changes in storage modulus as a function of time. Furthermore, changes in properties of the blends processed at different temperatures can be connected with the time-point belonging to the 5% change of the initial storage modulus and with the value of storage modulus measured in that time-point.
3. Relationships have been found among composition, mechanical, structural and rheological properties of the blends studying waste HDPE/EPDM 70/30 containing EPDM particles with six different fractions (0.00-0.25 mm; 0.25-0.40 mm; 0.40-0.63 mm; 0.63-1.00 mm; 1.00-1.25 mm and 0.00-1.25 mm).
  - a) Linear viscoelastic range of the blends has been shown to be extended by addition of the whole fraction of EPDM particles (0.00-1.25 mm) compared to that of the fractions containing larger particles such as 0.40-0.63 mm; 0.63- 1.00 mm and 1.00-1.25 mm.
  - b) Concept of 'apparent molecular weight' has been introduced based on the data of crossover frequencies belonging to waste EPDM filler containing polymers, furthermore, the apparent molecular weight of different blends has been found to be estimated compared to each other based on the crossover frequencies.
  - c) Relationship between the crossover frequency and homogeneity from dispersion of the particles has been found to exist. The blend having the highest crossover

frequency has been demonstrated to have the lowest apparent molecular weight parallelly with the best particle dispersion in the matrix material. Blend containing particles with the smallest particle size (0.00-0.25 mm) possessed the highest apparent molecular weight and showed the greatest tendency to agglomerate based on the apparent molecular weights and SEM micrographs.

- d) It has been found that the crossover frequency of a blend can be estimated from the particle size distribution of a given waste elastomer fraction based on the crossover frequencies of the blends containing fractions of smaller particle domains measured by oscillatory rheology.
4. Effect of olefin-maleic-anhydride copolymer based additives has been examined at a maximum concentration of 0.2% in blends with different compositions.
- a) The concept of 'apparent molecular weight' formulated in the sub-thesis 3./b) has been found not to be valid for the blends of 70/15/15 waste HDPE/GTR/EPDM because the crossover frequencies of those blends are influenced by the additive either besides the particle size and distribution of the waste elastomer.
  - b) Functional groups of the additives have been demonstrated not to be additive if two olefin-maleic-anhydride copolymer based additives are combined in the blend of 70/15/15 waste HDPE/GTR/EPDM since that did not result in summarized mechanical and melt rheological properties and molecular interactions prevailed by addition of the same additives separately in the same concentration presumably related to the postreactions of the additives.
  - c) It has been found that the similar half-ester ratio of the examined additives applied at the concentration of 0.1% caused similar crossover frequencies in the blends of 70/15/15 waste HDPE/GTR/EPDM. Increasing concentration of the same additives resulted in an inverse shift between crossover frequencies and values of elongation at break. Application of additives at 0.2% and with different contents of half-ester functional group caused the same crossover frequencies, therefore it has been demonstrated that no correlation between additive structures and the crossover frequencies and mechanical properties of the blends exists.
  - d) Mechanical properties of 70/30 waste HDPE/PEGTR20 blends have been found to decrease or remain unchanged compared to the additive-free blend if the additive did not possess half-ester content but the nitrogen containing functional groups were dominant. Significant increase of half-ester content (above 29%) in parallel with decrease the ratio of nitrogen containing functional groups resulted in the increment

of elongation at break. Charpy impact strength has been demonstrated to improve with balanced ratio of the functional groups.

- e) Based on location of the crossover frequencies effects originated from structural differences of the examined additives have been found not to prevail in 70/30 waste HDPE/PEGTR5 and 90/5/5 c-PP/GTR/EPDM blends.

## MELLÉKLETEK

### 1. Melléklet

#### 1. -M A lejárt élettartamú gumiabroncsokra összpontosító hulladékgazdálkodási rendszer felépítése. Saját készítésű ábra.



#### 2. -M Egyes EU tagállamok PRO szervezeteinek száma (EPR – Kiterjesztett gyártói felelősség; PRO – Gyártói felelősségvállalási szervezet [2]).

	Egy PRO szervezet		Több PRO szervezet (azok száma)	Állami szerveződéssel PRO szervezet
Tagállamok	Belgium	Hollandia	Bulgária (?)	Horvátország
	Csehország	Portugália	Franciaország (2)	Magyarország
	Észtország	Románia	Olaszország (37)	
	Finnország	Szlovákia	Lengyelország (?)	
	Görögország	Szlovénia	Spanyolország (2)	
	Írország	Svédország		
	Litvánia			

(?) Több PRO szervezet, de nem érhető el adat a pontos számra vonatkozólag

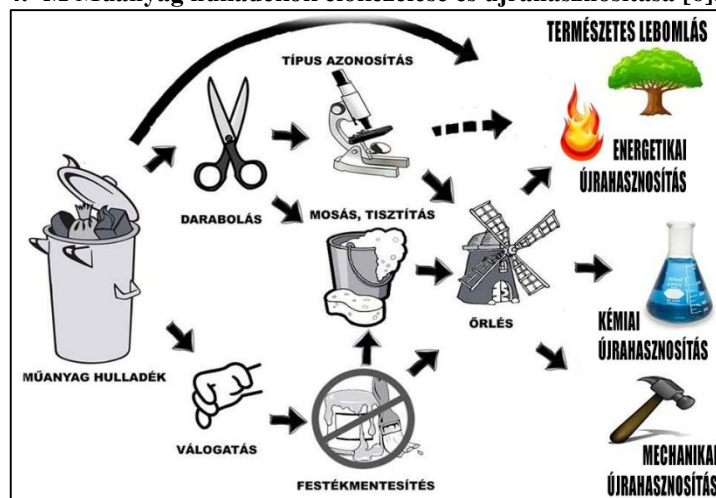
#### 3. -M Gumiabroncsból képződött hulladékok 2020. évi gyűjtési és hasznosítási terve [3].

2020. évi összes kibocsátás terv, kg	84 258 000
2020. évi kollektív kibocsátás terv, kg	28 385 503
2020. évi egyéni kibocsátás terv, kg	55 872 497
Ktdt. 3. melléklet szerinti átlagos begyűjtési arány	0,75
Ktdt. 3. melléklet szerinti átlagos hasznosítási arány	1,00
Gyűjtés és őrlés útján történő tervezett hasznosítás kollektív kibocsátók tekintetében, kg	15 000 000
Maximális egységár, Ft/kg	23
Gyűjtés és őrlés útján történő hasznosítás után kifizetett szolgáltatási díj, nettó Ft	<b>345 000 000</b>
Gyűjtés és pirolízis útján történő tervezett hasznosítás kollektív kibocsátók tekintetében, kg	3 000 000
Maximális egységár, Ft/kg	22
Gyűjtés és pirolízis útján történő hasznosítás után kifizetett szolgáltatási díj, nettó Ft	<b>66 000 000</b>
Összes gyűjtés és hasznosítás, kollektív teljesítők tekintetében, kg	<b>18 000 000</b>
Összes kifizetett szolgáltatási díj, nettó Ft	411 000 000
Összes gyűjtés és hasznosítás, egyéni teljesítők tekintetében, kg	<b>46 115 843</b>
Összes gyűjtés és hasznosítás, független hulladékgazdálkodók tekintetében, kg	<b>2 300 000</b>
Összes gyűjtés és hasznosítás mennyisége, kg	66 415 843

79%

## 2. Melléklet

## 4. -M Műanyag hulladékok előkezelése és újrahasznosítása [6].



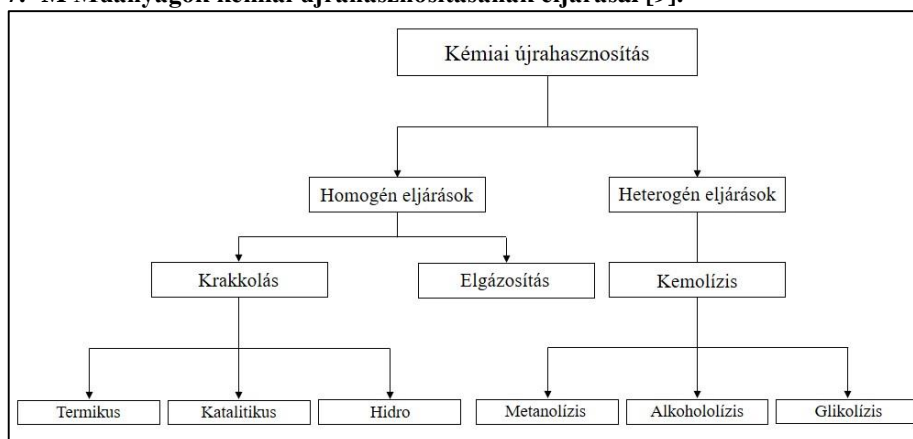
## 5. -M Különböző típusú gumiabroncsok jellemző összetétele [7].

Komponens	Személygépjármű abroncs	Tehergépjármű abroncs	Nem közúti célú (off-road) gumiabroncs
Gumi/elasztomer	47%	45%	47%
Korom	21,5%	22%	22%
Fém	16,5%	25%	12%
Cink-oxid	1%	2%	2%
Kén	1%	1%	1%
Adalékanyag	7,5%	5%	6%
Összes széntartalom	74%	67%	76%

## 6. -M Hulladék gumiabroncsok pirolízistermékei [24].

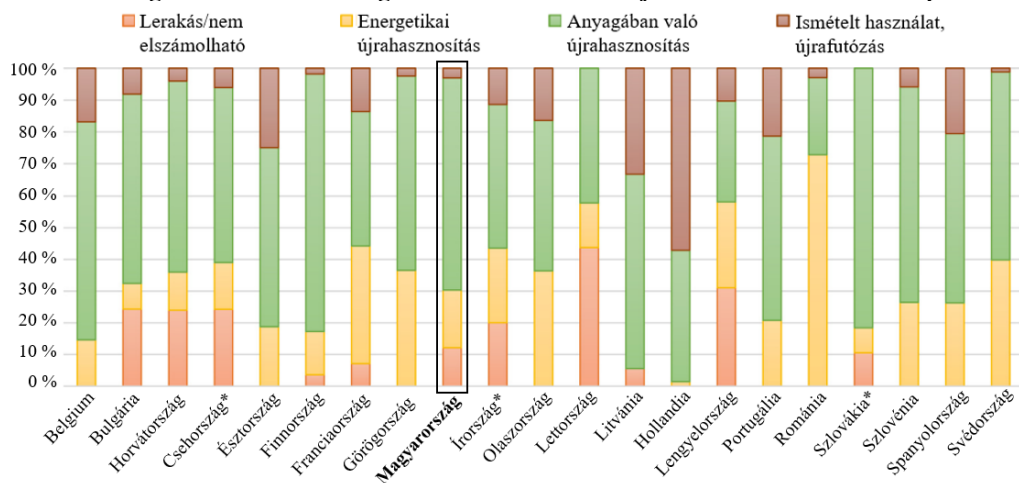
Elsődleges termékek	m/m%	Komponensek	Az elsődleges termékekből nyerhető termék
Gáz	10-30	Hidrogén, szén-dioxid, szén-monoxid, metán, etán, propán, propén, bután, kén, egyéb szénhidrogének	
Olaj	38-55	Aromások (nagy kéntartalom: 0,3-1,0%), alkánok, alkének, ketonok, aldehidek	Korom
Kocsz	33-38	>15% hamu (ZnO), 3-5% kén	Aktív szén

## 7. -M Műanyagok kémiai újrahasznosításának eljárásai [9].

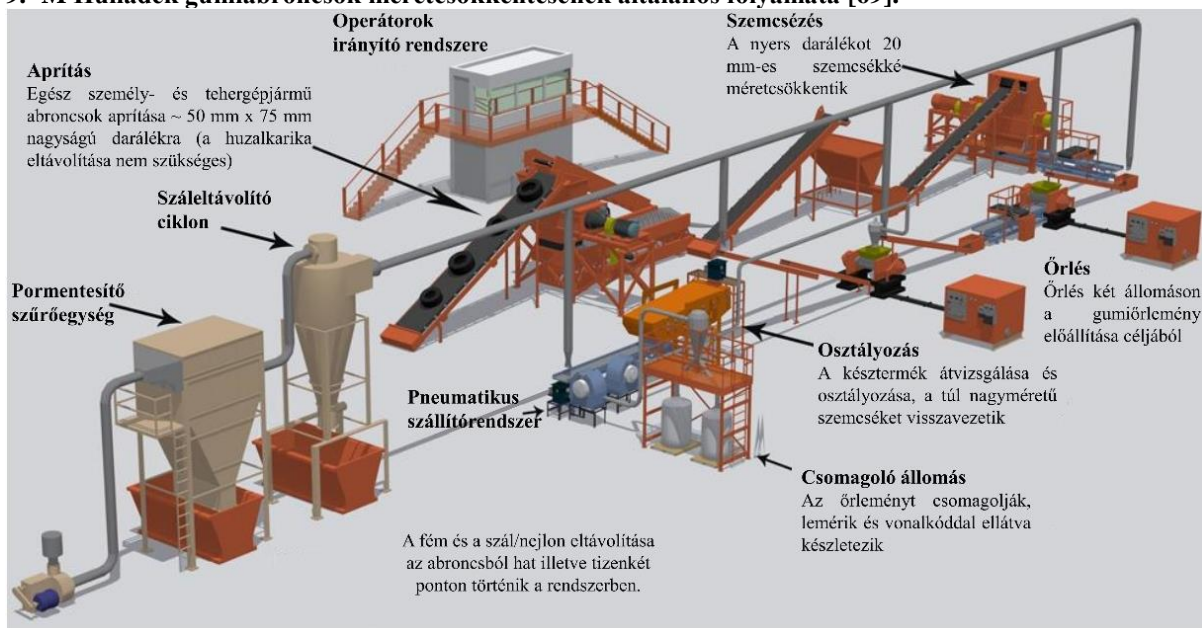


### 3. Melléklet

8. -M A kiterjesztett gyártói felelősség keretein belül kezelt hulladék gumiabroncsok újrahasznosítási módszereinek megoszlása az EU-ban 2015-ben. A \*-gal jelölt országok 2015-ben még nem rendelkeztek gumiabroncsokra kiterjesztett EPR rendszerrel [2].



9. -M Hulladék gumiabroncsok méretcsökkentésének általános folyamata [69].



10. -M Gumi- és SBR örlemény ára a szemcseméret függvényében a 2000-es években és 2020-ban [68, 77].

Gumiörlemény átlagos szemcsemérete, µm	ezer HUF/t				SBR örlemény szemcse méret tartománya, µm	ezer HUF/t 2020
	2002	2001	2000	1999		
2000	86	81	80	78	0-500	150
841	96	96	98	94	0-1000	100
595	112	111	114	112	500-1500	100
400	135	135	141	132	0-2000	100
177	199	199	198	187	1000-3000	100
					2000-4000	100

## 4. Melléklet

11. -M Különböző típusú abroncsokból származó őrlemény ára  
2009-ben [78].

Típusa	Átlagos szemcseméret, $\mu\text{m}$	ezer HUF/t
Nehéz tehergépjármű abroncs	250	131
	177	140
Könnyű tehergépjármű abroncs	250	123
	177	131
Mezőgazdasági gépjármű abroncs	250	114
	177	123
Futózott gépjármű abroncs	250	136
	177	144

## 12. -M Kereskedelmi forgalomban elérhető poliolefin alapú adalékok műanyag/gumi blendék kompatibilizálására.

Kompatibilizáló adalék	Gyártó	Márkanév		
Maleinsav-anhidriddel ojtott	HDPE	Addivant (SI Group)	Polybond 3309	
		AddComp (Altana Group)	Priex	
		Arkema	Orevac 18507	
		DKSH	Fine-Blend CMG5804	
		Dow	Amplify GR 205	
		DuPont	Fusabond MB 100D	
		Graft Polymer	Graftabond UHHD-MAH 00020 IM	
		IruChem	Irubond 500	
		Pluss Polymers	Optim E-156	
		Polyalloy	PoLinker PL3000	
		The Compound Company	Yparex 0H07	
		LLDPE	Addivant (SI Group)	Polybond 3249/3349
			Arkema	Orevac 18341
			Byk (Altana Group)	Scona TSPE 1112
			Dow Chemical	Amplify GR 207
			DuPont	Fusabond MB 110/MB 226D
			Graft Polymer	Graftabond LL-MAH 02030
			IruChem	Irubond 450 ML
			Polyalloy	PoLinker PL 3410/PL 3430
			The Compound Company	Yparex 10603/10403
		PP	Addivant (SI Group)	Polybond 3000/3150/3200/7200
			AddComp (Altana Group)	Priex 20097/25093/25097
			A.H.A	Mp21/Mp22
			Byk (Altana Group)	Scona TPPP 2003 FB/TPPP 9112 FA
			Clairant AG	Licomont AR 504
			DKSH	Fine-Blend CMG9801
			Eastman Chemical	G-3003/G-3015/G-3216
			Graft Polymer	Graftabond PPH-MAH 70025 CA
			Guangzhou Lushan New Materials	Lushan PR-3/PR-5
			IruChem	Irubond 100
			Pluss Polymers	Optim P-406/P-408/P-425
			Polyalloy	PoLinker PL 1010/PL 1030
			Saco AEI Polymers	Linxidan LX4434/LX4435
		Westlake Chemicals	Epolene E-25/E-43/E-43P	



## 5. Melléklet

**13. -M Kereskedelmi forgalomban elérhető adalékok műanyag/gumi blendék kompatibilizálására.**

Kompatibilizáló adalék	Gyártó	Márkanév	
EAA	Dow Chemical DuPont Exxon Chemical	Primacor 5986 Nucrel 3990/30707; Surlyn 1702-1 Escor 5000/5050/5070/5100/5110	
Maleinsav-anhidriddel öjtött	BR	Cray Valley (Total Group)	Ricobond 1031/1731/1756/2031
	EOC	Byk (Altana Group)	Scona TSPOE 1003 GBL
		Dow Chemical	Paraloid EXL-3808
		DuPont	Fusabond MN 493D
	EPDM	Addivant (SI Group)	Royaltuf 485/498
		DuPont	Fusabond MF 274D
		Graft Polymer	Graftabond EP-MAH 07110 IM
		Pluss Polymers	Optim P-635
		Polyalloy	PoLinker PL5110
	EVA	Arkema	Orevac T9318
		DuPont	Fusabond MG 423D
		Pluss Polymer	Optim B-523
		Polyalloy	PoLinker PL3200
	SEBS	Byk (Altana Group)	Scona TSKD 9103
		Graft Polymer	Graftabond SEBS-MAH 02015 IM
Kraton Corporation		Kraton FG1901X	
Polyalloy		PoLinker PL6522/PL6000/PL6010	

## 6. Melléklet

### 14.-M Poliolefin/hulladék elasztomer blendék kísérleti eredményei

Blend (szemcseméret)	Összetétel	Kompatibilizálás	H, MPa	Sz, %	M, MPa	Megjegyzés	Feldolgozás	Hiv.			
HDPE/GTR  (50- 850 µm, átlagos szemcseméret: 300 µm)	10/90	5 m/m% MA-g-PE (Epolene C-26)	3,6 (1,8)	143 (44)	9,2 (6,0)	MA-g-PE bekeverésével sikerült termoplasztikus elasztomert előállítani. A szerzők kiemelik a devulkanizáció magas költségeit (vulkanizátum képzés, kén, peroxidok, iniciátorok stb.)	Ikercsigás extruder (170°C), L/D=40), majd préselés (200°C, 6 perc, 3 t).	[67]			
	70/30		6,1 (4,2)	109 (64)	36,1 (26,7)						
HDPE/GTR  (szemcseméret: n.a.)	50/50	GTR fázis cseréje 10 m%-ban MA-g-PE-vel	7,35 (6,36)	13 (10)	-	A szerzők a habosított polimer/GTR blendeket érdekes alternatívaként vetik fel. A porózus polimer szerkezet kiküszöböli a gyenge határfelületi kölcsönhatás problémáját, továbbá csökkenti az előállítási költséget. A GTR göcképző ágensként viselkedik, csökkenti a cellaméretet a tiszta polimerhez képest, a megnövekedett viszkozitás eredményeképpen.	Nem adták meg a feldolgozás módját.	[122]			
HDPE/GTR  (400-600 µm)	60/40	Nedvesítő adalék (3%)	8,4	13,9	427	A nedvesítő adalék hozzákapcsolódik a GTR felületéhez, míg az apoláros része a HDPE mátrixhoz. A waxok működési mechanizmusát a szerzők a GTR-ben lévő cink-származékok felületre való migrációs aktivitásukkal társították. A cinket, amely alapvetően gyenge adhéziót okoz a GTR és a HDPE között a waxok képesek beoldani a mátrixba feldolgozás során.	Hengerszék (155°C, 11 perc), majd préselés (170°C, 10 perc, 100 kN).	[123]			
		PE-wax (5%)	9,3	8,7	15,0				12,0	421	370
A szerzők waxok (PE, PP és észter) és nedvesítő-, diszpergáló adalékok hatását tanulmányozták. A 60/40 összetételben fejtették ki hatásukat leginkább, ezért számszerűsítve azokat az eredményeket mutatom be. A kompatibilizáló adalékok működési mechanizmusát tekintve a szerzők a bázikus csoportokat tartalmazó nedvesítő adalék hatását a GTR-ben lévő koromhoz kötik, amely kis mennyiségben bázikus oxidokat tartalmaz a felületén.			8,3	11,8	405						
HDPE/RTR  (szemcseméret: n.a.)	90/10	3,5% MA-g-PE	19,5	17,2	20,3	18,7	356	293	A szerzők célja a dinamikus vulkanizáció (peroxid) és a reaktív kompatibilizálás (MA-g-PE) hatásának összehasonlítása volt. Adott összetétel esetében a peroxidos vulkanizálás hatékonyabbnak bizonyult. A blend kristályossága peroxid, illetve kompatibilizáló adalék hatására egyaránt csökkent.	Belső keverő (180°C, 14 perc, 150 rpm), majd préselés (180°C, 5 perc, 27 MPa).	[34]
	70/30	0,2% peroxid	20,2	25,3	496						
			12,2	11,0	45,1	31,5	218	167			
			13,5		58		347				
HDPE/GTR  (250 µm)	40/60	DCP (0,3 phr) és fenolgyanta (4-20 phr) külön-külön, és együttesen.	Nincsenek konkrét értékek megadva. A egyes vulkanizálórendszerrel (0,3 phr DCP és 4 phr fenolgyanta) érték el a legjobb mechanikai tulajdonságokat. DCP hozzáadásának hatásra kereszt-kötések jöttek létre a GTR szemcsék között, valamint a GTR és a HDPE között is. 4 phr feletti fenolgyanta koncentráció túlzott térhálósodást okozott, amely a mechanikai jellemzők leromlásában nyilvánult meg, ezt a blend szol/gél arányának vizsgálata is megerősítette. A legjobb mechanikai jellemzőkkel rendelkező blend esetében tapasztalták a szerzők a GTR legjobb diszpergáltságát.			Belső keverő (180°C, 60 rpm), majd préselés (175°C, 7 perc).		[124]			
HDPE/GTR  (2000 µm)	20/80	MA-g-PP	Nincsenek konkrét értékek megadva.			Belső keverő (150°C, 80 rpm, 11 perc).		[84]			
	40/60	Exxelor PO1015	A szerzők a GTR-t ultrahangos módszerrel először devulkanizálták. A blendeket dinamikus vulkanizációval állították elő. A kompatibilizáló adalékok hatása csekély volt. Összehasonlították a HDPE/GTR, HDPE/devulkanizált gumi (DGTR) és a HDPE/DGTR újravulkanizál blend (HDPE/RGTR) mechanikai jellemzőit. A legjobb mechanikai jellemzőket a HDPE/RGTR blend esetében kapták, mivel a szerzők állítása szerint a másik két blendben csak fizikai kapcsolódás alakult ki a komponensek között.			Ikercsigás extruder (140°C-160°C, 150 rpm)					
	60/40	klórozott (24,9%) PE				Préselés (160°C, 13,8 MPa, 5 perc).					
	80/20	Tyryn 725									
		klórozott (42,1%) PE									
		Tyryn 4211									
		10 phr									

H: húzószilárdság; Sz: szakadási nyúlás; M: húzómodulus.  
( ) referencia érték, amennyiben rendelkezésre állt.

## 7. Melléklet

## 14.-M Poliolefin/hulladék elasztomer blendék kísérleti eredményei (folytatás)

Blend (szemcseméret)	Összetétel	Kompatibilizálás	H, MPa	Sz, %	M, MPa	Megjegyzés	Feldolgozás	Hiv.
HDPE/GTR (400-600 µm)	95/5 90/10 80/20 60/40	GTR kezelése: -kénsavval -klórral -szilánnal (Silane A 147)	Nincsenek konkrét értékek megadva.			A mechanikai jellemzők közül elsőként a húzószilárdságot említve a szerzők megállapították, hogy a GTR klórozásának hatására, bármely GTR koncentrációnál kisebb értéket kaptak a kezeletlen GTR-tartalmú blendéknél is. A GTR szilános és kénsavas kezelése csak 20% GTR koncentrációig bizonyult hatékonyak. A szakadási nyúlásban drasztikus csökkenés volt tapasztalható már 5% GTR bekeverésének hatására is. A szakadási nyúlás javításában a szilán kapcsoló ágensek voltak a leghatékonyabbak. A klóros kezelés miatti gyenge mechanikai jellemzőket a szerzők a GTR morfológiájának megváltozásával magyarázták. A klór-származékok miatt poláros csoportok keletkeztek, amely megnövelte a felületi energiát így csökkentve a HDPE-vel való adhéziót. A GTR kénsavas kezelésével a húzómodulusz és –szilárdság is javítható volt, a szerzők állítása szerint a diszpergált fázis és a mátrix között hatékony összekapcsolódás miatt, amely a megnövekedett a porozitásnak és felületi érdességnek volt köszönhető.	Hengerszék (153°C, 10 perc), majd préselés (170°C, 15 per, 100 kN)	[125]
HDPE/RTR (500-600 µm)	70/30 60/40 50/50 40/60 30/70	Kénes vulkanizáló rsz., peroxidos vulkanizáló rsz., vegyes vulkanizáló rsz. (kénes + peroxidos), vagy MA-g-PE (10 phr)	Nincsenek konkrét értékek megadva.			Az ütőszilárdság bármely vulkanizáló rsz. és MA-g-PE hatására is csak 50% RTR tartalomig volt növelhető, utána drasztikusan csökken. A hirtelen csökkenést az RTR-ben lévő korom-tartalomnak tulajdonították a szerzők, melyek nagy RTR koncentráció esetében a blend rétegeinek egymáson való elcsúszását idézi elő, ezzel utat biztosítva a repedésterjedésnek. A MA-g-PE hozzáadásával kapták a legnagyobb ütőszilárdságot (~120 kg-cm/cm). Peroxidos vulkanizáló rsz. alkalmazásával még a vulkanizálatlan blendnél is alacsonyabb ütőszilárdságot kaptak minden összetétel esetében, melynek oka, hogy a peroxid makrogököket képez és ez nem csak a térhálósodást segíti, hanem a HDPE lánchasadását is gyorsítja. A húzószilárdság az RTR taralom növelésével fokozatosan csökkent, melyet egyik vulkanizáló rsz. és a MA-g-PE sem tudott kompenzálni. Ezt a szerzők magyarázták a szerzők, hogy egyrészt az RTR ún. „hibahelyként” jelenik meg a HDPE-ben, valamint ezt is a korom-tartalomhoz kötötték. A korom ugyanis akadályozza mind a HDPE, mind az RTR orientációját és mobilitását. Oszcillációs reológiai vizsgálatok alapján megállapították, hogy a térháló képződés „lassítja” a folyási jellemzőket, nagyobb komplex viszkozitást eredményezve, de nem gátolja a vulkanizált blend folyását.	Hengerszék (140°C, összesen 12 perc), majd préselés (190°C, 5 perc, ~ 40 MPa)	[87]
w-HDPE/GTR (< 200 µm, 200-500 µm, és >500 µm)	95/5 10/90 80/20 60/40	GTR kezelése: -kénsavval -salétromsavval -ezek 1:1 arányú elegyével	Nincsenek konkrét értékek megadva.			A GTR bekeverése a w-HDPE csökkentette annak húzószilárdságát, amely a komponensek közötti gyenge határfelületi adhézió miatt volt köszönhető. A húzószilárdság a GTR-tartalom növekedésével csökkent. A savas kezelés minden esetben növelni tudta a húzószilárdságot, amennyiben a szemcseméret 500 µm alatt volt, amely a gumi felület beáradásához volt köthető, mivel így mikropórusos GTR felület alakult ki, amely már képes adhézió kialakítására. A savakkal, illetve azok elegyével hasonló eredmények voltak elérhetők, de a saveleggyel voltak elérhetőek a legjobb mechanikai jellemzők a legkisebb szemcseméret és a legnagyobb GTR koncentráció esetében. 500 µm-es szemcseméret felett drasztikus csökkenés jellemezte a mechanikai jellemzőket minden esetben. A savas kezelés alapvetően merevebbé teszi a gumiszemcséket a lágyítók, oligomerek, egyéb adalékok kioldódása miatt, ezért a húzómodulusz minden esetben növelhető volt, amennyiben a szemcseméret 500 µm alatt volt. A húzómodulusz növekedése pedig a szívósság és a szakadási nyúlás csökkenését vonta maga után.	Hengerszék (153°C, 3 perc), majd préselés (170°C, 15 per, 100 kN)	[92]

H: húzószilárdság; Sz: szakadási nyúlás; M: húzómodulusz.

() referencia érték, amennyiben rendelkezésre állt.

## 8. Melléklet

## 14.-M Poliolefin/hulladék elasztomer blendék kísérleti eredményei (folytatás)

Blend (szemcseméret)	Összetétel	Kompatibilizálás	H, MPa	Sz, %	M, MPa	Megjegyzés	Feldolgozás	Hiv.
HDPE/GTR/EPDM 400-600 µm	40/30/30	0,1% TGX 1% TGX 3% TGX	5,1 5,8 6,5	145 268 153 228	116 126 98 130	A szerzők a táblázatban bemutatott vizsgálatokon kívül (a hőmérséklet hatását (170-210°C) is tanulmányozták (állandó blend összetétel 40/30/30 HDPE/GTR/EPDM és állandó peroxid koncentráció és összetétel (0,5% TGX és 0,1% DCP). Továbbá a csökkenő elasztomer koncentráció hatását is vizsgálták (állandó 1:1 elasztomer arány, az EPDM-re vonatkoztatott peroxid mennyiség (1 phr/100 phr EPDM mellett). A 40/30/30 HDPE/GTR/EPDM blendék kiegyensúlyozott mechanikai jellemzőket mutattak 0,5% TGX és 0,1% DCP mellett. A feldolgozási hőmérséklet jelentős hatást gyakorolt a mechanikai jellemzőkre. A peroxidok elege alapvetően szinergikus hatást fejtett ki, a túl nagy koncentráció negatívan befolyásolta térhálósodást, mivel a mátrix termooxidatív degradációt szenvedett.	Hengerszék (150-155°C, 15 perc + peroxid 5 perc), majd préselés (190°C, 100 kN, 10 perc)	[126]
	40/60/0		14,2	751	41			
	40/50/10		10,9	592	65			
	40/40/20		7,2	417	89			
	40/30/30	0,5% TGX és 0,1% DCP	7,0	297	97			
	40/20/40		6,1	121	132			
	40/10/50		6,2	33	161			
	40/0/60		6,3	25	172			
	Trigonox – TGX (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepán) DCP – dikumil-peroxid							
HDPE/GTR/elasztomer	50/50/0	-	9,5	20				
• HDPE/GTR/EOC			8,0	6,0	225 73			
• HDPE/GTR/EP	50/25/25	0,5% DCP	5,8	4,8	199 117			
• HDPE/GTR/EPDM			4,4	2,9	121 53			
(150 µm)								
HDPE/GTR/EPDM	0/0/100 50/0/100 50/25/75 50/50/50	γ-besugárzás (50-250 kGy) Előtte: EPDM: dinamikus vulkanizálás, cink és sztearinsav	Nincsenek konkrét értékek megadva. A GTR-t tartalmazó vulkanizált blendék nagyobb termikus stabilitással rendelkeztek, mint a HDPE/EPDM a GTR oxidatív degradációja miatt, mivel a képződött karbonil csoportok disszociációs energiája nagyobb, mint a CH csoportoké. A 150 kGy besugárzással kezelt 50/25/75 HDPE/GTR/EPDM összetétel bizonyult optimálisnak, mivel a legjobb mechanikai és termikus jellemzőkkel bírt.			Hengerszék, majd préselés (paraméterek: n.a.).	[128]	
HDPE/GTR/EPDM	50/25/70	UV-besugárzás (0 perc) UV-besugárzás (30 perc) UV-besugárzás (60 perc)	5,6 5,9 6,2	588 561 519	2,7 <sup>100</sup> 2,9 <sup>100</sup> 3,1 <sup>100</sup>	A szerzők elsősorban a γ-besugárzás (0-250 kGy) hatását vizsgálták különböző összetételű blendékre (100% EPDM, HDPE/EPDM 50/100, HDPE/EPDM/GTR 50/75/25, 50/66/33 és 50/50/50). A legjobb mechanikai jellemzőket 150 kGy besugárzásnál az 50/75/25 összetételben érték el (különösen húzószilárdság, azonban az még így sem éri el a 8 MPa-t). Ezért az UV hatását a mechanikai jellemzőkre már csak az 50/75/25 összetételre vizsgálták. A blendék Shore A keménysége a besugárzástól, annak időtartamától is függetlennek bizonyult, értéke 82 maradt.	Szakasos keverő, hengerszék, majd préselés (paraméterek: n.a.).	[129]
w-HDPE/EPDM/ (GTR:bitumen)		Kénes vulkanizáló rendszer. GTR visszanyerése bitumennel.						

**H:** húzószilárdság; **Sz:** szakadási nyúlás; **M:** húzómodulus.

( ) referencia érték, amennyiben rendelkezésre állt.

<sup>100</sup> 100%-os szakadási nyúláshoz tartozó húzómodulus.

## 9. Melléklet

## 14.-M Poliolefin/hulladék elasztomer blendék kísérleti eredményei

Blend (szemcseméret)	Összetétel	Kompatibilizálás	H, MPa	Sz. %	M, MPa	Megjegyzés	Feldolgozás	Hiv.
HDPE/GTR			12,1	33		A kutatás célja, hogy a HDPE/GTR-hez hozzákevert elasztomer polaritásának hatását vizsgálják a mechanikai jellemzőkre és a morfológiára az apoláros EOC és poláros EVA komponenseken keresztül. A GTR és az elasztomerek között EVA esetében szeparált, míg EOC esetében az elasztomer által kapszulázott fázisstruktúra alakult ki, amely sokkal jobb szívósságot, nagyobb ütőszilárdságot biztosít. Az EVA Tg-jét nem befolyásolta a GTR hozzáadása, míg az EOC Tg-je 20°C-kal nőtt, azaz a GTR akadályozta az EOC molekulaláncok mozgását.	HDPE+ elasztomer és HDPE+GTR: Szakaszos keverő (180°C, 60 rpm, 6 perc). HDPE+elasztomer+GTR: Szakaszos keverő (180°C, 2 perc +4 perc).	[130]
HDPE/EVA	60/40		13,7	736				
HDPE/EOC			14,8	890				
HDPE/GTR/EVA			11,8	50				
HDPE/GTR/EOC	60/30/10	-	12,3	66	-			
HDPE/GTR/EVA			11,2	82				
HDPE/GTR/EOC	60/20/20		12,1	129				
HDPE/GTR/EVA			10,9	508				
HDPE/GTR/EOC	60/10/30		12,0	610				
(150 µm)								
a-HDPE/GTR/EPDM	50/50/50	5 phr MA és 0,2 phr DCP	9,0 (7,1)	190 (203)	37,2 (22,3)	Az XPS és FT-IR eredmények alapján az MA főként ionos formában van jelen az ojtott GTR-ben, a GTR-ben lévő reagálatlan ZnO és a módosított GTR savanhidridje közötti reakcióban képződött só miatt. Az MA-val való ojtás következtében a GTR hidrofilitása és felületi energiája nőtt. Az acetonnal extrahálható rész eltávolítása növeli a húzószilárdságot és a moduluszt, viszont csökkenti a szakadási nyúlást és az ütőszilárdságot.	Szakaszos keverő, hengersizék (160°C), majd préselés (170°C, 2 perc, 6 MPa).	[131]
a-HDPE/m-GTR/EPDM	40/68/30	100 phr szénhidrogén-tartalmú GTR-hez.	10,3 (8,2)	158 (190)	41,2 (36,6)			
(160-205 µm)								
a-HDPE: akrilsavval ojtott HDPE								
m-GTR: maleinsav-anhidriddel ojtott GTR								
a-HDPE/GTR/EPDM	40/0/60	-	(3,5)	(200)	(3,2 <sup>100</sup> )	A 40/60 a-HDPE/gumi blendék nagyrészt termoplasztikus elasztomerek jellemzőit mutatták. Az EPDM 50%-a helyettesíthető GTR-rel a mechanikai jellemzők jelentős leromlása nélkül, valamint a kedvező feldolgozhatóság megőrzése céljából. A termoplasztikus elasztomerként azonosítható blendékben az a-HDPE folytonos fázist képezett a TEM felvételek alapján, az EPDM félfolyamos fázisként jelent meg a rendszerben bekapcsolva a GTR szemcséket.	Szakaszos keverő (160°C, 30 rpm, 2 perc – a-HDPE; 160°C, 60 rpm, 2,5 perc – gumik; + DCP, 1,5 perc), majd hengersizék és préselés (170°C, 2 perc, 6 MPa).	[132,
(400-700 µm)	40/0/60		8,5	388	6,9 <sup>M100</sup>			133]
	40/10/50		6,5	260	5,8 <sup>M100</sup>			
	40/20/40		7,2	247	6,1 <sup>M100</sup>			
	40/30/30	1 phr DCP	7,1	203	6,2 <sup>M100</sup>			
	40/40/20		6,5	155	6,4 <sup>M100</sup>			
	40/50/10		5,7	85	- <sup>100</sup>			
	40/60/0		5,2	43	- <sup>100</sup>			
w-HDPE/GTR/EPDM	40/25/35	0,5 phr DCP, 10 phr MA és AAm ojtása GTR-re és PE-re is $\gamma$ -besugárással (10 kGy) vagy kémiai módszerrel.	Nincsenek konkrét értékek megadva. A DMTA és DSC mérések egyértelműen alátámasztották a határfelületi adhézió növekedését a blendékben a funkció csoportok GTR-re és PE-re való ráojtódásának eredményeképpen. Az akril-amiddal funkcionizált w-HDPE/GTR/EPDM blendék szakadási nyúlása és húzószilárdsága 145%-kal és 186%-kal javult kémiai módszerrel végzett ojtás esetében, míg a javulás mértéke $\gamma$ -sugárzás hatására 283% és 216% voltak.			Szakaszos keverő (160°C, 80 rpm, 10 perc).	[134]	

H: húzószilárdság; Sz: szakadási nyúlás; M: húzómodulusz.

() referencia érték, amennyiben rendelkezésre állt.

<sup>100</sup> 100%-os szakadási nyúláshoz tartozó húzómodulusz.

## 10. Melléklet

## 14. -M Poliolefin/hulladék elasztomer blendék kísérleti eredményei (folytatás)

Blend (szemcseméret)	Összetétel	Kompatibilizálás	H, MPa	Sz, %	M, MPa	Megjegyzés	Feldolgozás	Hiv.		
w-HDPE/RTR/SBS ( $< 800 \mu\text{m}$ )	25/50/25	2 phr DCP 2 phr BP 2 phr DB BP: benzoi-peroxid DB:(di-terc-butil-peroxid) Az üvegesedési hőmérséklet megváltozása az SBS fázishoz volt köthető. Ezek az Más és más peroxid alkalmazása volt optimális a húzószilárdság, szakadási nyúlás és szívósság javítása céljából.	8,4 4,7 6,3	111 216 239	-	A különböző peroxidok teljesen eltérő hatást gyakoroltak a TPE-k mechanikai jellemzőire. A DCP például 80%-kal megnövelte a húzószilárdságot a szakadási nyúlás több mint 50%-kal való csökkenése mellett, amelyet a duzzadási vizsgálat által igazolt térhálósűrűség növekedésének volt köszönhető. DCP esetében keresztkötések alakultak ki a két elasztomer fázis között is DB hozzáadása következtében a húzószilárdság 35%-kal, a szívósság pedig 30%-kal nőtt, a nyomószilárdságban pedig 45%-os javulás volt tapasztalható, az alacsonyabb térhálósűrűség miatt.	GTR-t SBS-sel módosított bitumennel keverték (100:1) hengerekben 15 percig. A blendet belső keverőben (180°C, 80 rpm, 8 perc), majd préseléssel (180°C, 4,9 MPa, 1 perc és szobahőmérséklet 5 perc) állították elő.	[41]		
LLDPE/GTR						Nincsenek konkrét értékek megadva a kompatibilizált blendekre. A szerzők az LLDPE/GTR blendben a polimer/gumi arányt 30/70 értéken tartották, a GTR fázist részlegesen ENR-rel helyettesítették (2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; és 15%), és az ojtott LLDPE-t pedig állandó értéken, 5%-on tartották. 7,5% ENR tartalom fölött a mechanikai jellemzők már nem javultak, feltételezhetően a határfelületek telítődtek. A szemcseméret hatását 7,5% ENR tartalom mellett vizsgálták, és megállapították, hogy a mechanikai tulajdonságokat elsődlegesen a határfelületi kölcsönhatások, és nem a szemcseméret határozza meg. Kompatibilizálás hatására az MFI csökkent, mivel a blend molekulatömege megnőtt ENR bekeverésének hatására.	Hengerek (120°C, 6 perc), majd préselés (170°C, 5 perc és szobahőmérséklet 10 perc).	[135]		
840 $\mu\text{m}$ 420 $\mu\text{m}$ 250 $\mu\text{m}$ 177 $\mu\text{m}$	30/70	Kompatibilizátor nélkül.  Maleinsav-anhidriddel, metil-metakriláttal és butil-akriláttal ojtott LLDPE és ENR.	6,7 9 8,5 8,8	140 295 280 265	-					
LLDPE/GTR (297 $\mu\text{m}$ )	40/60	3% DCP, 10% MA-g-SEBS				Nincsenek konkrét értékek megadva. A szerzők csak a feltüntetett összetételt vizsgálták, de először csak MA-g-SEBS-et vagy csak DCP-t adtak a rendszerhez, majd a kettő kombinációját. Utóbbival érték el a legkedvezőbb húzómechanikai jellemzőket, mivel a kompatibilizáló adalék kis mértékben kompatibilis az LLDPE-vel, de a MA-g-SEBS maleinsav-anhidridje is reakcióba léphet a GTR-ben található korom fenolos hidroxil csoportjával az FT-IR felvételek szerint. Az 1710 $\text{cm}^{-1}$ -nél lévő MA-hoz tartozó $\text{C}=\text{O}$ vegyértékrezgésből származó csúcs eltűnt és 1741 $\text{cm}^{-1}$ -nél egy új észter képződést jelző $\text{C}=\text{O}$ csúcs jelent meg, mivel a SEBS-g-MA reagált a GTR-ben lévő korom hidroxil csoportjával.	Hengerek (175°C), majd préselés.	[136]		
LLDPE/GTR/NR ( $< 400 \mu\text{m}$ )	60/0/40 60/5/35 60/10/30 60/20/20 60/40/0	5% DCP, 3% MA	7,5 6,2 5,4 6,1 10,6	(4,6) (3,4) (2,8) (3,0) (5,0)	239 232 228 201 168	(62) (51) (44) (35) (41)	-	A GTR MA-val történő módosítása DCP jelenlétében vulkanizációhoz vezet, amely drasztikus növekedést okoz a mechanikai jellemzőkben. A GTR-ben található ZnO reakcióba léphet a maleinsav-anhidriddel, amely során só képződik, hozzájárulva a húzószilárdság növekedéséhez. Az NR/GTR/MA mesterkeverék olvadáskállapotú feldolgozása során makrogökök keletkeznek, amely a GTR ráajtódását inicializálja az NR főláncára.	Szakaszos keverő (150°C, 60 rpm), majd préselés (160°C, 70 bar).	[137]

H: húzószilárdság; Sz: szakadási nyúlás; M: húzómodulusz.

## 11. Melléklet

## 14.-M Poliolefin/hulladék elasztomer blendék kísérleti eredményei (folytatás)

Blend (szemcseméret)	Összetétel	Kompatibilizálás	H, MPa	Sz. %	M, MPa	Megjegyzés	Feldolgozás	Hiv.								
LLDPE/RTR  (szemcseméret: n.a.)	90/10	MA-g-PE : filloszilikát	3:1	11,5	82	127	Az XRD felvételek alapján megállapítható az interkalált szerkezet kialakulása, melynek mértéke látványosan csökkent az RTR-tartalom növekedésével. A SEM felvételek alapján látható, hogy a gumi szemcsék mérete csökkent a szilikát és a kompatibilizáló adalék bevezetésének hatására. Az interkalált szerkezet a kristályosodási hőmérséklet növekedését okozta, mivel a diszpergált szilikát, mint göcképző ágens van jelen a rendszerben. A mechanikai jellemzők közül a húzómodulusz emelhető ki, ennek növekedését a poláros anhidrid csoport jelenléte okozta, mely fokozta a dipól kölcsönhatást és/vagy hidrogén kötéseket a MA-g-PE és a szilikát között, javítva a diszperziót, interkalációt, és az adhéziót. A szilikát és a polimer mátrix között kialakult erős kölcsönhatás csökkentette a polimer láncok mobilitását, így a szakadási nyúlás csökkent.	Szakaszos keverő (170°C, 80 rpm, 16 perc; préselés (170°C, 14,7 MPa, 10 perc – LLDPE+ PE-g-MA 2 perc, + filloszilikát 4 perc + RTR + AO 10 perc).	[138]							
			9:3	11,0	13	80				85	131	111				
			15:5	10,6		78					138					
			21:7	7,5		126					75					
			9:3	6,9	8	100				132	87	67				
			15:5	6,5		98					90					
	70/30	MA-g-PE : filloszilikát	21:7	5,6		590					53					
			9:3	5,0	5,6	560				698	55	43				
			15:5	5,0		250					57					
	50/50															
	50/25/25															
	LDPE/GTR/SBR  LDPE/GTR/NR  LDPE/GTR/EPDM	(400-700 µm)	Vulkanizáló rendszer	Kénés	4,3					18	A szerzők termokémiai módszerrel visszanyert GTR-t használtak fel alapanyagként. A húzószilárdságban látványos javulás figyelhető meg a dinamikus vulkanizáció hatására. A GTR szemcsék és az elasztomer-LDPE mátrix között kereszt-kötések jöttek létre. A legjobb eredmények EPDM-tartalmú rendszerek esetében születtek, hiszen az EPDM etilén szegmense az LDPE-vel kompatibilis, míg a részleges degradációt szenvedett GTR mindkét szegmenssel összeférhető lehet, amely jobb határfelületi adhéziót eredményez a GTR szemcsék és a mátrix között.	Szakaszos keverő (130°C, 60 rpm, 10 perc), majd préselés (135°C).	[139]			
Peroxidos				5,0		37										
Fenolos				4,8		30										
Kénés				4,4		17										
Peroxidos				4,5		25										
Fenolos				4,5		36										
Kénés				4,5		53										
Peroxidos				5,0		70										
Fenolos				7,2		63										
A blendék törésmechanikája is eltérő volt a SEM felvételek alapján. A fennal vulkanizált EPDM-tartalmú blendékben a töréspontok és repedések magában a GTR-ben keletkeztek, amely következtében a minta elszakadt, míg fenolos SBR-tartalmú blendékben a szemcsék elváltak a felülettől, amely a rossz nedvesítést jelzi. A kereskedelmi elasztomerek hatékonysága LDPE/GTR blendékben: EPDM > SBR > NR.																
LDPE/GTR <sup>M</sup> /SBR/  LDPE/GTR <sup>M</sup> /NR  LDPE/GTR <sup>M</sup> /EPDM				(400-700 µm)	Vulkanizáló rendszer	Kénés	4,7	3,4	26	12				A szerzők a GTR-t először mechanikai degradációval devulkanizálták hengerekben (GTR <sup>M</sup> ) (10 min, 60°C), ennek az eredményeit mutatom be a táblázatban. Ezen kívül végeztek olyan kísérletet is, ahol a GTR-t paraffinos technológiai olajban előkezelték (GTR <sup>PM</sup> ) a degradációt megelőzően. A mechanikai degradáció sikeres volt, mivel a Tg csökkent, amely jelezte a nagyobb lánc flexibilitást.	Szakaszos keverő (130°C, 60 rpm, 10 perc), majd préselés (135°C).	[140]
						Peroxidos	4,1		33							
	Kénés	5,3	3,5			35	15									
	Peroxidos	5,0				41										
	Kénés	5,6	3,5			52	33									
	Peroxidos	5,1				61										
Továbbá nőtt az acetonnal extrahálható rész aránya a GTR-ben, amely jelzi a térháló részleges felhasadását. A legjobb húzómechanikai jellemzőket EPDM-tartalmú blendékkel érték el, DCP esetén azért gyengébbek a tulajdonságok, mert a határfelületen nem történt térhálósodás, ellenben a kénés módszerrel, ahol a GTR az elasztomerek kettős kötéseivel is térhálót alakított ki, valamint a GTR <sup>M</sup> -et a kén újravulkanizálta. A kereskedelmi elasztomerek hatékonysága LDPE/GTR blendékben: EPDM > SBR > NR. A TPE előállítás kulcsparamétere a GTR hatékony degradációja, devulkanizációja.																
H: húzószilárdság; Sz: szakadási nyúlás; M: húzómodulusz.																

## 12. Melléklet

## 14. -M Poliolefin/hulladék elasztomer blendék kísérleti eredményei (folytatás)

Blend (szemcseméret)	Összetétel	Kompatibilizálás	H, MPa	Sz, %	M, MPa	Megjegyzés	Feldolgozás	Hiv.	
LDPE/GTR	50/50		5,2 4,2	15 15		A szerzők masztikálták a GTR-t (m-GTR) a gumis térháló részleges degradációja céljából (hengerszékkel, szobahőmérsékleten 10-15 percre, amíg kompakt anyagot nem kaptak), amely már önmagában javulást eredményezett a mechanikai jellemzőkben. A mechanikai tulajdonságok további fokozása érdekében az m-GTR-t részlegesen EPDM-re cserélték, amely optimális tulajdonságokhoz vezetett (húzószilárdság: 8,8 MPa, szakadási nyúlás: 310%).	Szakasos keverő (180°C-150°C, 40 rpm-20 rpm), majd préselés (150°C, 10 MPa, 2 perc előfűtés, 3 perc préselés).	[141]	
LDPE/GTR/EPDM	50/25/25	Kénes vulkanizáló rendszer	4,6 6,2	65 180					
LDPE/mGTR	50/50		6,1 6,5	15 80					
LDPE/mGTR/EPDM	50/25/25		5,9 8,8	150 310					
LDPE/GTR	50/50		5,8 4,2	15 15					
LDPE/GTR/EPDM	50/25/25	Peroxidos vulkanizáló rendszer	5,5 6,2	80 180					
LDPE/mGTR	50/50		5,7 6,5	25 80					
LDPE/mGTR/EPDM	50/25/25		6,2 8,8	130 310					
A szerzők kénes és peroxidos vulkanizációs rendszerrel próbálták részleges térhálósodást elérni a blend komponensek között, de csak az LDPE/GTR blend tulajdonságait tudták javítani, utóbbi esetben a peroxiddal kezelt blend közel kétszeresére nőtt (8,3 MPa) a kezeletlenhez képest. A peroxidok reaktív gyököket generálnak, amelyek reakcióba léphetnek a GTR láncjaival, amely sokkal több reaktív helyet tartalmaz az LDPE-hez képest.									
w-LDPE/GTR/EPDM (400-700 µm)	40/25/35	Vulkanizáció DCP-vel, MA és AAm ojtása GTR-re és PE-re is γ-besugárzással vagy kémiai módszerrel. Kapcsoló ágens: p-feniléndiamin vagy PA szálak (1 phr) LDPE esetében.	A DMTA és DSC mérések egyértelműen alátámasztották a határfelületi adhézió növekedését a blendekben a funkciócsoportok GTR-re és PE-re való ráójtásának eredményeképpen. A maleinsav-anhidriddel, kémiai módszerrel funkcionizált w-LDPE-alapú blendek esetében a húzószilárdság és a szakadási nyúlás 220%-kal és 120%-kal nőttek 1 phr poliamid-szál tartalom mellett, míg a javulás mértéke 150% és 120% voltak 1 phr p-feniléndiamin mellett. A javulás mértéke a kompatibilizálatlan, addicionális funkciócsoportot nem tartalmazó blendekhez viszonyítva értendő.			Szakasos keverő (160°C, 80 rpm, 10 perc), majd préselés.	[134]		
w-LDPE/EPDM/ (GTR:bitumen)  (400-700 µm vagy 400 µm alatti)	40-50/15- 35/(45-15)	-	Nincsenek konkrét értékek megadva. A bitumenes kezelés rendkívül előnyös, a GTR olvadék bitumenben, magasabb hőmérsékleten bekövetkező bomlásával együtt (a és b). A GTR homogenizálás + bitumen + EPDM masztikálás tovább javította a szakítószilárdságot és a szakadási nyúlást. A szerzők célja a GTR-tartalom növelése a kereskedelmi EPDM csökkentésével párhuzamosan, a mechanikai teljesítmény megtartása mellett. A szerzők megállapították, hogy a bitumen alkalmas a GTR visszanyerésére, mivel az kompatibilizátorként van jelen a rendszerben (LDPE+EPDM+GTR), továbbá lágyító hatást is kifejt. Ez valójában azt jelenti, hogy a bitumen kiextrahálja a GTR kéntartalmát, a kénes térháló felhasad mechanikus behatás eredményeképpen (duzzadás vagy nyírás). Az „extrakció” során a bitumen komponensei keresztkötéseket létesítenek a GTR-el vagy önmaguk térhálósodnak. A „megosztott térhálósodás” fogalmát támasztja alá, hogy a GTR-t és bitumént tartalmazó aszfaltkeverékek kén hozzáadásának hatására jobb mechanikai jellemzőket mutatnak. A GTR térhálósága csökken és képes lesz molekuláris gombolyagok kialakítására, melynek eredménye a GTR szemcse és a körülötte lévő mátrix közti jó adhézió egy viszonylag vastag határfelület létrejöttén keresztül. A bitumen hatékonyságát a tárolási hőmérséklet és idő, valamint a kompaundálás paraméterei határozzák meg. Kisebb GTR szemcsemérettel jobb mechanikai jellemzőket mértek a TPE-ben.			Ikercsigás extruder (1.GTR, 90/110/120/140°C, 80 rpm; 2. GTR+bitumen 80/90/100/110°C, 3. GTR+bitumen +LDPE 125/153/145/155°C).	[142]		
H: húzószilárdság; Sz: szakadási nyúlás; M: húzómodulus.									



## 13. Melléklet

## 14.-M Poliolefin/hulladék elasztomer blendek kísérleti eredményei (folytatás)

Blend (szemcseméret)	Összetétel	Kompatibilizálás	H, MPa	Sz, %	M, MPa	Megjegyzés	Feldolgozás	Hiv.
(40-500 µm; átlagosan: 340 µm)	50/50	0, 25 phr DCP	4,6	82	153	-	Szakaszos keverő (160°C, 80 rpm, 10 perc), majd préselés (180°C, 10 MPa, 5 perc előfűtés és 8 perc préselés).	[247]
		0,5 phr DCP	3,7	40				
		0,75 phr DCP	3,1	20				
		1 phr DCP	3,3	26				
		Kénes vulkanizáló rsz.	8,1	189				
w-PE:GTR:TPU (GTR:hosszúkás szemcsék)	-	1:1:2	2,0	13,5	27,6	A TPU hozzáadásnak célja eredetileg a feldolgozhatóság megkönnyítése volt (TPU: dupla MFR a w-PE-hez képest). SEM felvételek alapján fázisszeparáció figyelhető meg, az összes mechanikai jellemző jelentősen lecsökken TPU hozzáadásának hatására, azonban a célnak megfelelően, a kapott blendek feldolgozhatóságára irányuló vizsgálat nem történt.	Belsőkeverő (180°C, 10 perc, 100 rpm), majd préselés (190°C, 5 MPa, 10 perc).	[20]
		1:1:1	2,1	15,5	28,2			
		1:1:0,5	2,7	21,6	38,5			
		1:1:0	3,3	33,3	46,8			

H: húzószilárdság; Sz: szakadási nyúlás; M: húzómodulusz.

## 14. Melléklet

### 14.-M Poliolefin/hulladék elasztomer blendék kísérleti eredményei (folytatás)

Blend (szemcseméret)	Összetétel	Kompatibilizálás	H, MPa	Sz, %	M, MPa	Megjegyzés	Feldolgozás	Hiv.
PP/GTR  (módosítatlan: 2-200 µm; módosított: 2-100 µm)	nincs adat	PP/GTR PP/GTR/MA-g-SEBS PP/GTR/MA-g-PP PP/GTR/MA-g-SEBS/ MA-g-PP	9,7 (8,9) 10,3 (9,3) 8,6 (8,2) 10,2 (9,8)	62 (58) 165 (80) 190 (200) 440 (330)	- - - -	A szemcseméret tartományban való eltérést az okozta, hogy az UV sugárzással a GTR felületére ojtott allil-amin csökkenti a szemcsék közötti kölcsönhatást, ezáltal akadályozza az agglomerátumok kialakulását. A GTR szemcsékre 100 grammonként 30 perc UV besugárzással ojtottak 1,25 mol allil-amin, fotoiniciátorként benzofenont alkalmaztak. A zárójelben a módosítás nélküli értékek vannak feltüntetve. A szemcsék felületi energetikáját tekintve elmondható, hogy a módosítás következtében a diszperzív komponens energiája csökken, míg a poláros komponensé nő, így a teljes felületi energia növekszik, ami a megnövekedett felületi aktivitást jelzi. A N/C arány 300%-kal nőtt, az allil-aminos módosítást követően.	Ikercsigás extruder (60/190/220/220/235/220/200°C), majd fröccsöntés (235°C, 2000-2400 psi).	[145]
PP/GTR  (2000 µm alatt)	90/10 70/30	Kénsavas kezelés (95%-os H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5 perc)	27,4 (25,0) 21,1 (16,6)	7,29 (16,5) 2,6 (27,1)	1089 (1488) 2013 (923)	A kristályosodási hőmérséklet növekszik a GTR koncentráció. növelésével, azonban a szakadási nyúlásban drasztikus csökkenés különösen a H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -val kezelt minták esetében.	Belső keverő (200°C, 15 perc), majd préselés (200°C, 0,245 MPa, 5 perc).	[146]
PP/GTR (30-50 µm)	100/0 75/25 50/50	Fizikai habosítás (CO <sub>2</sub> – 1%, 3%, 5%), MA-g-SEBS GTR-hez viszonyítva.	Nincsenek konkrét értékek megadva. A szerzők regressziós modelleket hoztak létre, hogy a habosított PP/GTR szerkezete, a feldolgozási paraméterek és a GTR tartalom közötti összefüggéseket tanulmányozzák egy három faktoros centrál kompozit terv (CCD) segítségével. A regressziós modellt alkalmazó felületdiagram lehetővé tette a megfelelő feldolgozási paraméterek gyors szelekcióját, hogy a kívánt sűrűségű morfológiájú mikrocellás PP/GTR blendeket kapják. A szerszám hőmérséklete határozta meg elsődlegesen a cellaméretet és a szabadtérfogati hányadot, míg a CO <sub>2</sub> koncentráció volt a legfontosabb tényező a cellasűrűség szempontjából. A 25% GTR-tartalmú blendek kedvező cella morfológiával rendelkeztek, kisebb volt a cellaméretük, azok egységesebbek voltak, és a cellasűrűségük is nagyobb volt. 40% GTR-tartalom felett azonban a cella morfológia minősége leromlott. A cellasűrűség és a szabadtérfogati hányad a CO <sub>2</sub> mennyiségével arányosan nőtt. Minél alacsonyabb volt a szerszám hőmérséklete, annál kisebb volta a cellaméret, nagyobb a cellasűrűség és a szabad térfogati hányad.				Ikercsigás extruder (200/210/220/230 °C, 100 rpm), Extruder CO <sub>2</sub> injektálással (180/200/190°C).	[147]
PP/GTR (300 µm)	60/40	Kémiai habosítás (AZDC:ZnO 5:1) 10% MA-g-SEBS	A GTR jelenléte és a fröccsöntés paraméterei nagy befolyással bírnak a cella szerkezetre, előbbi elősegíti a kisebb méretű cellák kialakulását és a nagyobb cellasűrűséget. A négy vizsgált paraméter közül (kémiai habosító ágens koncentrációja, egy ciklus során maximálisan injektálható ömledék (shot size), olvadék hőmérséklete, bőrreteg vastagsága) a kémiai habosító ágens koncentrációja a legmeghatározóbb a mikrocellás szerkezetű blend cellaméretre, a cellasűrűségére és ezáltal a húzószilárdságára nézve. Minél nagyobb volt a bőrreteg vastagsága (habosítatlan réteg vastagsága a habosított mintán belül) annál nagyobb volt a húzószilárdság.				Ikercsigás extruder (200/210/220/230 °C, 100 rpm), majd fröccsöntés.	[148]
PP/EPDM  Kereskedelmi és hulladék EPDM (w-EPDM) (szemcseméret: n.a.)	30/70	1,2 phr DCP EPDM : w- EPDM arány	0:100 4,83	220	3,51 <sup>100</sup>	Az EPDM w-EPDM-mel való részleges cseréje a mechanikai jellemzőkben csökkenést okoz, ám nagyobb w-EPDM koncentráció esetében javult tulajdonságokkal rendelkező termoplasztikus elasztomer nyerhető. 45% w-EPDM tartalom még nem befolyásolta a blend feldolgozhatóságát és a fizikai jellemzőit, azonban 45% hulladék örlemény koncentráció felett sikertelen volt a keverés.	Szakaszos keverő, hengerek (180°C), majd préselés (200°C, 5 MPa)	[149]

H: húzószilárdság; Sz: szakadási nyúlás; M: húzómodulusz.

() referencia érték, amennyiben rendelkezésre állt.

<sup>100</sup> 100%-os szakadási nyúláshoz tartozó húzómodulusz

## 15. Melléklet

## 14.-M Poliolefin/hulladék elasztomer blendék kísérleti eredményei (folytatás)

Blend (szemcseméret)	Összetétel	Kompatibilizálás	H, MPa	Sz, %	M, MPa	Megjegyzés	Feldolgozás	Hiv.				
PP/GTR /kompatibilizátor (180 µm)	40/50/10	Hidroszilezett PP	12,7	24	33	Első lépésként a PP-t DCP hozzáadásával degradálták. A gumi szemcséken a kompatibilizátorok határfelületi réteget képeztek, amelyek jelenléte a szakítógörbe kezdeti szakaszának látványos megtörését eredményezte (1-2%-os megnyúlás, 3-3,5 MPa húzófeszültség). A szerzők állítása szerint erről a jelenségről korábban még semmilyen tanulmány nem számolt be, amely a blendben lévő gumi szemcsék határfelületi rétegében található mozgásban lévő molekulák áramlásához kapcsolódik.	Szakaszos keverő (20 min), majd préselés (180-190°C).	[150]				
		Hidroszilezett PP-g-SBR	11,0	33	33							
		Hidroszilezett PP-g-SBR+kénes vulkanizáló rsz.	9,6	26	25							
		Hidroszilezés: (PDMS, Pt katalizátor, kokatalizátor). Dinamikus vulkanizáló rsz.: (kén, ZnO, MBTS, sztearinsav, TMTD).	9,6	14	37							
PP/gumiszerű modell alapanyag	65/35	i-PP	10% SEBS	10	11,2	150	109	9,2 <sup>100</sup>	11,1 <sup>100</sup>	Jelentősebb javulás a PP-g-MA alapú blendekben, a gumis modell alapanyag fenolos -OH csoportja és a PP-g-MA közötti reakció miatt. A DMA mérésekkel kapott két csúc (fázis szeparáció: elasztomer és polimer) egymáshoz közelebb esett kompatibilizálás hatására PP-g-MA blendekben, ahol a diszpergált fázis domén mérete sokkal kisebb volt, mint az i-PP-ben, mivel a fázisnövekedést a kompatibilizálás visszatartotta a fentiekben leírt reakció által.	Ikercsigás extruder, 60-235°C, L/D= 40; majd fröccsöntés 235°C.	[151]
			10% MA-g-SEBS	10,6	180	9,2 <sup>100</sup>						
		MA-g-PP	10% SEBS	10,4	10,5	359	219	6,9 <sup>100</sup>	8,3 <sup>100</sup>			
			10% MA-g-SEBS	11,3	430	6,6 <sup>100</sup>	8,3 <sup>100</sup>					
PP/w-EPDM (480 µm)	100/0 garatadagoló	-	32,3	792	412	A szerzők a blendék oszcillációs reológiai jellemzőit mérték elsősorban. a PP/w-EPDM blendék G' és G'' értékei nagyobbak voltak, mint a tiszta PP-é egyrészt a diszpergált fázis jelenléte, másrészt a fázisok közötti határfelület jelenléte miatt. A η* értékek EPDM bekeverésének hatására növekedtek a mivel az részben térhálós szerkezetű volt.	Ikercsigás extruder, 180°C, L/D = 40.	[152]				
			50/50 garat-/oldaladagoló	15,8	85				149			
			50/50 oldadagoló	14,5	154				147			
			50/50 oldadagoló	14,5	154				147			
PP/(GTR:bitumen: kompatibilizátor) (297 µm)	40/60	GTR : bitumen : kompatibilizátor	1:0:0	9,8	51	A szerzők először a gumit extrudálták (a kénhidak felbomlanak mechanikai feszültség hatására), majd másodsorra a gumival a bitument (a bitumen komponensei reakcióba lépnek a GTR-ben található kénnel). A bitumen devulkanizálószer és lágyító hatással is bír. A szakadási nyúlás a különböző kompatibilizáló szerek hozzáadásának hatására az következők szerint nőtt: adalék nélkül < EPDM-g-MA < SEBS-g-MA < SEBS.	Ikercsigás extuder, 140-210°C, L/D= 40; majd fröccsöntés 230-250°C.	[153]				
			1:1:0 (Referencia)	9,5	134							
			2:0:1 (MA-g-SEBS)	9,0	190							
			6:4:5 (MA-g-SEBS)	8,6	220							
			1:1:1 (MA-g-SEBS)	8,4	305							
			1:1:1 (MA-g-EPDM)	7,6	182							
PP/SBR/GTR (450 µm)	30/40/30	BMI és DCP vulkanizáló rendszerek arányának vizsgálata	1:1	11*	175	83	A szerzők összehasonlították a keverés során fellépő nyomatékokat a BMI/DCP arány függvényében. A DCP azonos értéken való tartása és a BMI növelése mellett nagyobb nyomatékok tapasztaltak, melyről megállapították, hogy BMI kompatibilizáló hatásából adódik, a reakció a BMI kettős kötésén keresztül valósul meg mikor a peroxid reakcióba lép a GTR, valamint a PP szabad gyökeivel. A BMI csökkentette a PP degradációjának mértékét és növelte a térhálósűrűséget.	1.Belső keverő: 185°C PP (2min) + GTR és SBR (3 min) + BMI és DCP (2 min) 2. Fröccsöntés: 240°C, 300 bar.	[154]			
			1:2	10*	269	52						
			3:1	11*	225	63						
			6:1	11*	201	68						
	1:1		12*	88	73							
	1:2		12*	81	71							
	3:1		13*	104	72							
	6:1		14*	117	12							

H: húzószilárdság; Sz: szakadási nyúlás; M: húzómodulus.

<sup>100</sup> 100%-os szakadási nyúláshoz tartozó húzómodulus.

\* Szakítószilárdság

## 16. Melléklet

## 14.-M Poliolefin/hulladék elasztomer blendék kísérleti eredményei (folytatás)

Blend (szemcseméret)	Összetétel	Kompatibilizálás	H, MPa	Sz, %	M, MPa	Megjegyzés	Feldolgozás	Hiv.
PP/EPDMGTR GTR nélkül		Kénes dinamikus vulkanizáló rendszer (1 phr kén, 1,1 phr tetrametil-tiurám-diszulfid, 0,38 phr di(2-benzotiazol)diszulfid, 2,5 phr cink-oxid, 1,1 phr sztearinsav.	32,0 (15,6)	620 (580)	250 (205)	A szerzők két típusú EPDM-et vizsgáltak, egy extender olaj nélküli típust és egy extender olajat tartalmazót. Mivel az előbbivel összességében jobb eredmények születtek, így azt mutattam be a táblázatban. Az eltérő mérettartományba eső, eltérően kezelt GTR mechanikai jellemzőkre gyakorolt hatásának összevetése irreleváns, mivel az eltérő behatások meghatározzák a szemcsék felületi energiáját. A szerzők a 30/52,5/17,5 PP/EPDM/GTR összetételt is tanulmányozták.	Szakaszos keverő (190°C, 10 perc, 100 rpm), majd préselés (190°C, 10 perc, 10 MPa)	[155]
< 0,1 mm kriogén kezelés		20,1 (16,7)	460(450)	430 (400)				
< 0,4 mm ultrahangos kezelés		11,8 (10,0)	185 (60)	330 (350)				
0,4-0,7 mm ultrahangos kezelés	50/37,5/12,5		10,2 (9,4)	100 (35)	300 (320)			
0,4-0,63 mm rotációs diszpergátor, 150-155°C, 5 perc, 1 ciklus			10,0 (1,0)	100 (45)	310 (380)			
0,4-0,63 mm rotációs diszpergátor, 150-155°C, 5 min, 4 ciklus			9,8 (10,9)	60 (120)	350 (300)			
w-PP/GTR (szemcseméret: n.a.)		5% SEBS	11,7	134		A szerzők fő célja 100% EB meghaladás, azaz hulladék alapú TPE előállítás. Az EB növelése sikeres volt, azonban a húzószilárdság minden esetben csökken, amely a GTR fenolos OH csoportja és a PP-g-MA MA csoportja közötti reakcióból adódó kompatibilizálás eredménye, lágyító hatás formájában.	Ikercsigás extruder, 160-225°C, L/D=40; majd fröccsöntés 230-250°C.	[156]
		10% SEBS	10,7	177				
	50/50	20% SEBS	10,1	238	96			
		20% MA-g-SEBS	11,1	200				
			1,9					
w-PP/PP-g-MA/GTR (szemcseméret: n.a.)	25/25/50	20% SEBS	9,2	299				
		20% MA-g-SEBS	10,3	270	126			
w-PP/GTR/bitumen (PP/GTR/bitumen)	65/21,5/13,5	MA-g-SEBS (phr)	6,7	12,1 (12,3)	189 (380)	A szerzők kísérlettervezést végeztek egy hibrid módszer segítségével: a mesterséges neurális hálózat (artificial neural network: ANN) - genetikai algoritmus (genetic algorithm: GA) optimalizálásával. A kísérlettervezés eredményeképpen a táblázatban feltüntetett MA-g-SEBS koncentrációk mutatkoztak ideálisnak, a legjobb szakadási nyúlás és húzószilárdság elérése céljából. Például w-PP/GTR/bitumen 50/25/25 és 20 phr MA-g-SEBS bekeverése esetében a prognosztizált értékek húzószilárdságra és szakadási nyúlásra 9,2 MPa és 507% voltak, míg a valós kísérleti értékek 8,9 MPa és 462% értékeknek adódtak. Ugyanezek az értékek ugyanezen összetételnél, csak originális PP mátrix esetében tervezéskor 9,4 MPa és 500% voltak, a valóságban pedig 9,3 MPa és 535%. A kísérlettervezés pontossága nagyobbak bizonyult, kereskedelmi mátrix alkalmazásakor.	GTR devulkanizálás (extruder:110/120/140°C, 40 rpm) GTR+bitumen (ikercsigás extruder: 90/100/110°C, 20 rpm) Blend (fröccsöntés: 220/230/240/250°C)	[157, 158]
	35/47/18		10	8,9 (7,8)	256 (339)			
	60/40/0		13,3	12,6 (11,5)	157 (139)			
(300 µm)	40/55,5/4,5		3,3	11,6 (10,4)	131 (166)			
	50/41/9		20	11,2 (10,3)	208 (342)			
	55/22,5/22,5		0	10,6 (10,7)	239 (300)			
	45/27/27		16,7	8,7 (8,9)	393 (506)			

H: húzószilárdság; Sz: szakadási nyúlás; M: húzómodulus.

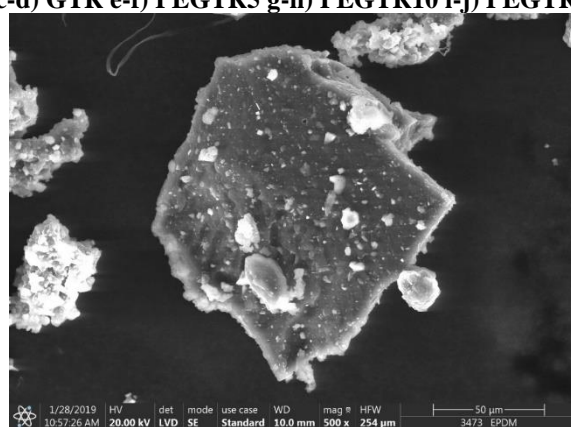
() referencia érték, amennyiben rendelkezésre állt.

## 17.Melléklet

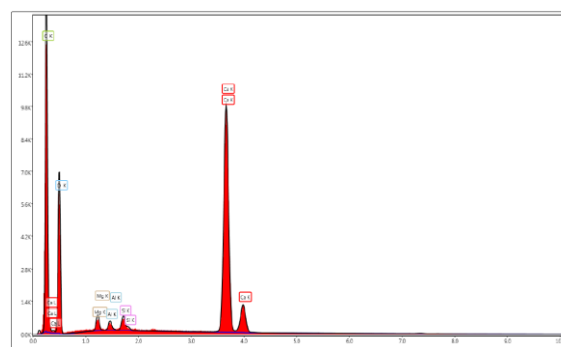
## 15. -M Hulladék elasztomer őrlemények néhány fizikai jellemzője.

Tulajdonság	EPDM	GTR	Gumiőrlemények PE-tartalma			
			5%	10%	15%	20%
Tapadónedvesség, m/m%	-	0,3	-	-	-	-
Acetonnal extrahálható rész, m/m%	-	5,7	6,9	7,2	7,4	7,5
Kloroformmal extrahálható rész, m/m%	-	0,6	-	-	-	-
Összes kaucsuk, m/m%	-	59	-	-	-	-
Poliizoprén tartalom, m/m%	-	43,8	-	-	-	-
Koromtartalom, m/m%	-	29,8	-	-	-	-
Hamutartalom, m/m%	-	4,6	-	-	-	-

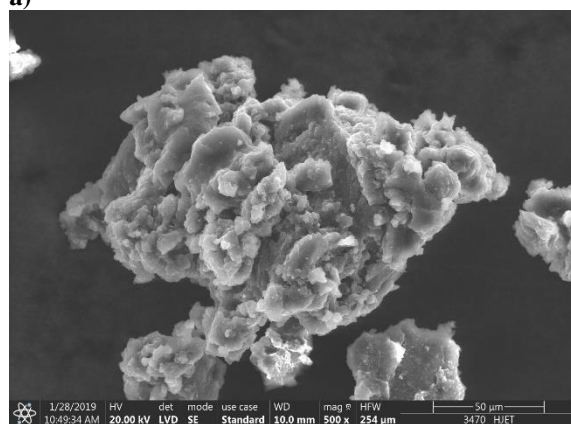
## 16. -M Hulladék elasztomer őrlemények SEM felvétele és elemanalízissel kapott összetétele a-b) EPDM c-d) GTR e-f) PEGTR5 g-h) PEGTR10 i-j) PEGTR15 k-l) PEGTR20.



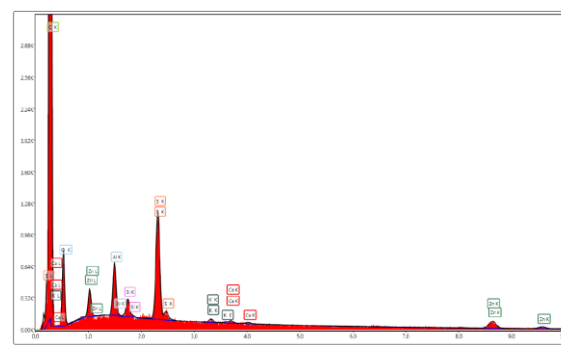
a)



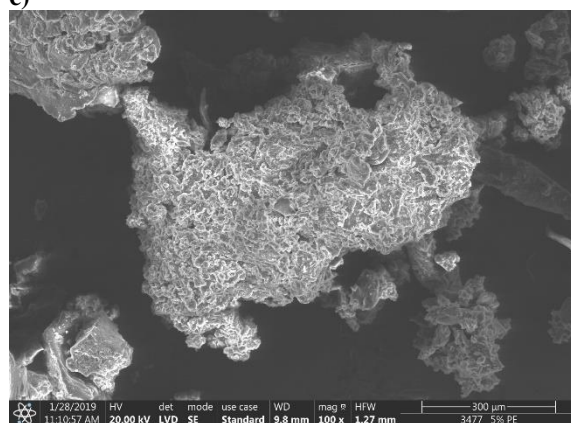
b)



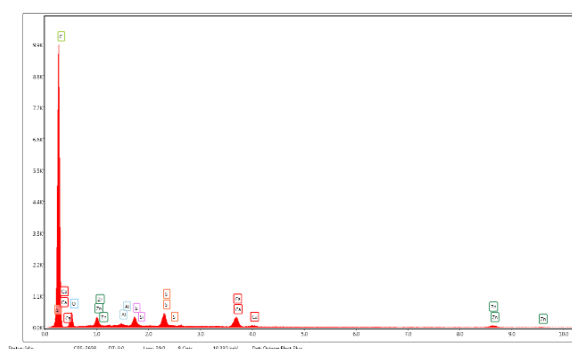
c)



d)



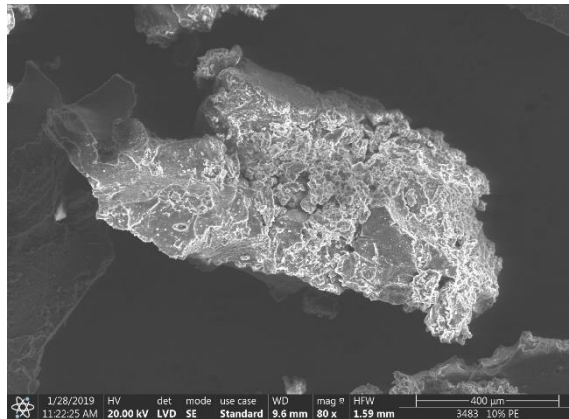
e)



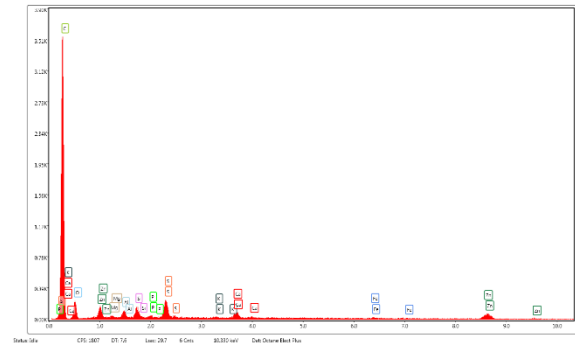
f)

## 18.Melléklet

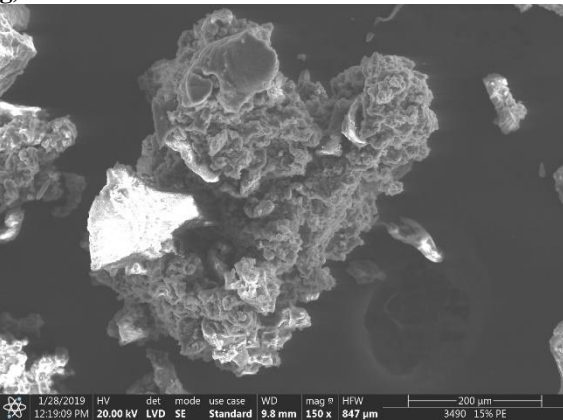
## 16. -M (folytatás)



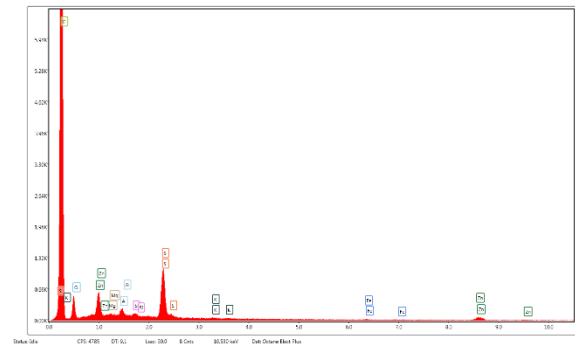
g)



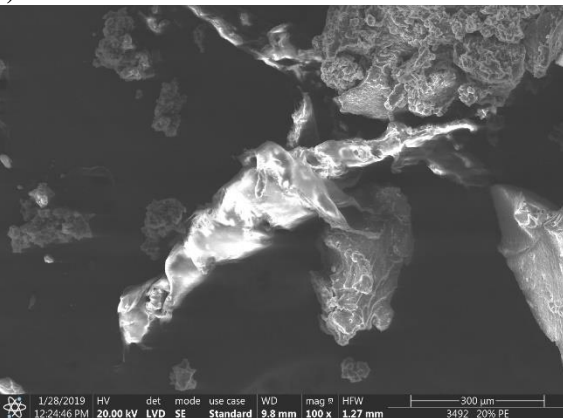
h)



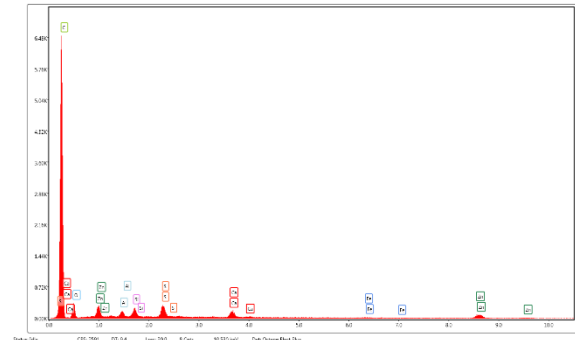
i)



j)



k)



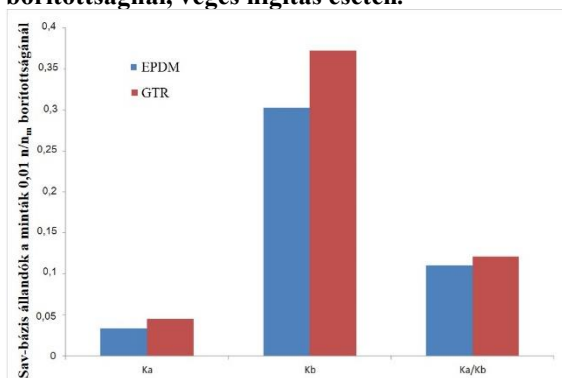
l)

## 17. -M IGC mérések körülményei.

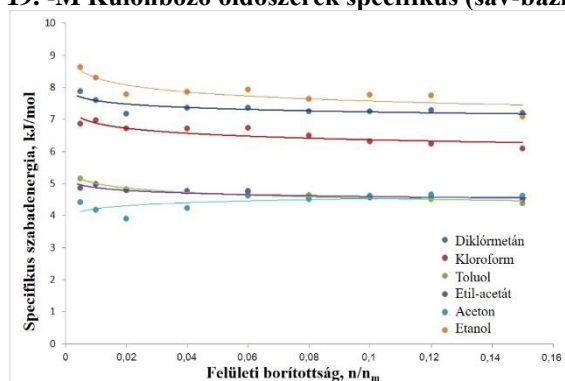
Kolonna típusa	Szilanzált üveg
Kísérleti molekulák	Alkánok és poláros molekulák
Minta mennyisége, mg	100
Kondicionálás	Időtartam, óra 2
	Hőmérséklet, °C 250/300
	Hélium vívógáz áramlási sebessége, ml/perc 10
Mérés	Hőmérséklet, °C 30
	Hélium vívógáz áramlási sebessége, ml/perc 10
	A holtterefogat korrekciójára metánt alkalmaztak.

## 19. Melléklet

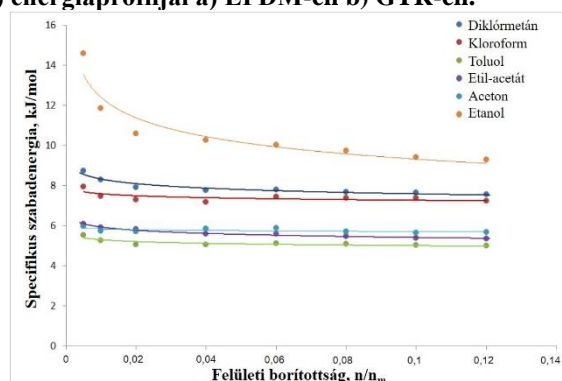
### 18. -M Hulladék őrlemények (EPDM és GTR) Gutmann-féle sav-bázis állandói $n/n_m$ borítottságnál, véges hígítás esetén.



### 19. -M Különböző oldószerek specifikus (sav-bázis) energiaprofiljai a) EPDM-en b) GTR-en.

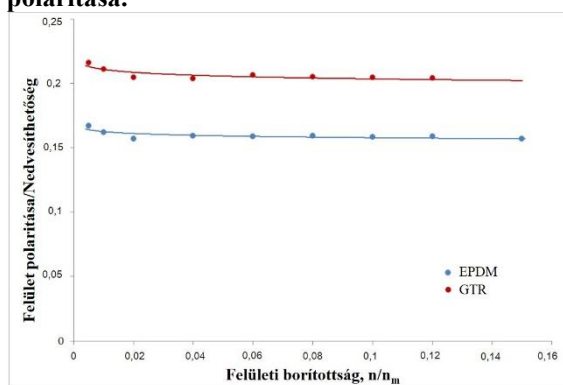


a)



b)

### 20. -M Hulladék őrlemények (EPDM és GTR) polaritása.



Mátrix/Polimer1	Töltőanyag/Polimer2	Összetétel	Adalék	Vizsgálatok						Egyéb megjegyzés/vizsgálat	
				Feldolgozási idő/hőmérséklet	Mechanikai	FT-IR	SEM	MFR	Oscillációs reológia		
w-HDPE	-	100/0	-	x	x	x	x	x	x	5,10,15,20 perces feldolgozási idő vizsgálata	
			AD-1	-	x	x	x	x	x	Adalék cc.: 0,2 %	
			AD-2	-	x	x	x	x	x	Adalék cc.: 0,2 %	
			AD-3	-	x	x	-	x	x	Adalék cc.: 0,2 %	
			PB	-	x	x	-	x	x	Adalék cc.: 0,2 %	
	EVA	90/10	80/20	-	x	x	-	-	x	x	-
				-	x	x	-	-	-	-	-
		70/30	-	x	x	x	x	x	x	x	-
			AD-2	x	x	x	x	x	x	x	Adalék cc.: 0,2 %
			AD-4	x	x	x	x	x	x	x	Adalék cc.: 0,2 %
			PB	x	x	x	x	x	x	x	Adalék cc.: 0,2 %
		60/40	-	x	x	x	-	x	x	-	
	50/50	-	x	x	-	-	x	x	-		
	GTR	90/10	80/20	-	-	x	-	-	-	-	-
				-	-	x	-	-	-	-	-
		70/30	-	-	x	-	x	*	-	-	-
-			-	x	-	-	-	-	-	-	
-			-	x	-	-	-	-	-	-	
90/10	-	-	x	-	-	-	-	-	-		
PEGTR5	70/30	-	-	x	-	x	*	*	x	Eltérő szemcseméret tartományok (0,00-0,25 mm; 0,25-0,40 mm; 0,40-0,63 mm; 0,63-1,00 mm; 1,00-1,25 mm; 0-1,25 mm) és 2+3, 3+2, 4+1 perces feldolgozási idő vizsgálata	
		AD-1	-	x	-	*	-	-	-	Adalék cc.: 0,2 %	
		AD-2	-	x	-	-	-	-	-	Adalék cc.: 0,2 %	
		AD-3	-	x	-	*	-	-	x	Adalék cc.: 0,2 %	
		PB	-	x	-	-	-	-	x	Adalék cc.: 0,2 %	
		LAR	-	x	-	-	-	-	-	Adalék cc.: 0,2 %	
	PEGTR10	70/30	-	-	*	-	-	-	-	-	
	PEGTR15	70/30	-	-	*	-	-	-	-	-	
	PEGTR20	70/30	90/10	-	-	x	-	-	-	-	-
			-	-	x	-	x	*	*	x	Eltérő szemcseméret tartományok (0,00-0,25 mm; 0,25-0,40 mm; 0,40-0,63 mm; 0,63-1,00 mm; 1,00-1,25 mm; 0-1,25 mm) és 2+3, 3+2, 4+1 perces feldolgozási idő vizsgálata
			AD-1	-	x	-	*	*	-	-	Adalék cc.: 0,2 %
AD-2			-	x	-	-	*	-	-	Adalék cc.: 0,2 %	
AD-3			-	x	-	*	*	x	-	Adalék cc.: 0,2 %	
PB			-	x	-	-	*	x	x	Adalék cc.: 0,2 %	
LAR	-	x	-	-	*	x	x	Adalék cc.: 0,2 %			

\*A mérési eredmények a dolgozat alapját képező publikációkban találhatóak.



## 21. Melléklet

## 21. - M Kísérleti polimerrek/blendek összetétele és elvégzett vizsgálatok (folytatás)

Mátrix/Polimer1	Töltőanyag/Polimer2	Összetétel	Adalék	Vizsgálatok						Egyéb megjegyzés/vizsgálat	
				Feldolgozási idő/hőmérséklet	Mechanika i	FT-IR	SEM	MFR	Oszillációs reológia		
w-HDPE	EPDM	90/10	-	-	x	-	-	-	-	-	
		70/30	-	x	x	-	x	-	x	Eltérő szemcseméret tartományok (0,00-0,25 mm; 0,25-0,40 mm; 0,40-0,63 mm; 0,63-1,00 mm; 1,00-1,25 mm; 0-1,25 mm) és 2+3, 3+2, 4+1 perces feldolgozási idő vizsgálata	
	GTR:EPDM (1:1)	70/30	90/10	-	-	x	-	-	-	-	-
			AD-2	-	-	x	-	-	-	x	Adalék cc.: 0,2 %
			AD-4	-	-	x	-	x	-	x	Adalék cc.: 0,1 és 0,2 %
			AD-5	-	-	x	-	-	-	x	Adalék cc.: 0,1 és 0,2 %
			AD-6	-	-	x	-	-	-	x	Adalék cc.: 0,2 %
			AD-7	-	-	x	-	-	-	-	Adalék cc.: 0,1 %
			AD-8	-	-	x	-	-	-	-	Adalék cc.: 0,1 %
			AD-9	-	-	x	-	x	-	x	Adalék cc.: 0,1 %
			AD-10	-	-	x	-	-	-	-	Adalék cc.: 0,1 %
			AD-11	-	-	x	-	-	-	-	Adalék cc.: 0,1 %
			PB	-	-	x	-	x	-	x	Adalék cc.: 0,1 és 0,2 %
			AD-2+	-	-	x	-	-	-	-	Adalék cc.: 0,2 %
			AD-7	-	-	x	-	-	-	-	Adalék cc.: 0,2 %
			AD-2+	-	-	x	-	x	-	x	Adalék cc.: 0,2 %
			AD-4	-	-	x	-	x	-	x	Adalék cc.: 0,2 %
			AD-4+	-	-	x	-	x	-	x	Adalék cc.: 0,2 %
			AD-6	-	-	x	-	-	-	-	Adalék cc.: 0,2 %
			AD-4+	-	-	x	-	-	-	-	Adalék cc.: 0,2 %
PB	-	-	x	-	-	-	-	Adalék cc.: 0,2 %			
GTR:EPDM (1:3)	70/30	-	-	x	x	x	-	-	-		
GTR:EPDM (3:1)	70/30	-	-	x	x	x	-	-	-		
c-HDPE	-	100/0	-	x	x	x	x	x	x	5,10,15,20 perces feldolgozási idő vizsgálata	
			AD-1	-	x	x	x	x	x	Adalék cc.: 0,2 %	
			AD-2	-	x	x	x	x	x	Adalék cc.: 0,2 %	
			AD-3	-	x	x	-	x	x	Adalék cc.: 0,2 %	
			PB	-	x	x	-	x	x	Adalék cc.: 0,2 %	
c-PP	-	100/0	-	-	*	*	-	x	-		
	GTR	90/10	-	-	*	-	-	-	-		
	EPDM	90/10	-	-	*	-	-	-	-		

\*A mérési eredmények a dolgozat alapját képező publikációkban találhatóak.

## 22. Melléklet

## 21. -M Kísérleti polimerrek/blendek összetétele és elvégzett vizsgálatok (folytatás)

Mátrix/Polimer1	Töltőanyag/Polimer2	Összetétel	Adalék	Vizsgálatok						Egyéb megjegyzés/vizsgálat
				Feldolgozási idő/hőmérséklet	Mechanikai	FT-IR	SEM	MFR	Oscillációs reológia	
c-PP	GTR:EPDM (1:1)	90/10	-	-	X	-	-	-	X	-
			AD-2	-	X	-	*	-	X	Adalék cc.: 0,1 %
			AD-5	-	X	-	*	-	-	Adalék cc.: 0,1 %
			AD-9	-	X	-	-	-	X	Adalék cc.: 0,1 %
			AD-10	-	X	-	*	-	-	Adalék cc.: 0,1 %
			AD-11	-	X	-	-	-	-	Adalék cc.: 0,1 %
		LAR	-	X	-	*	-	X	Adalék cc.: 0,1 %	
		80/20	-	-	*	*	-	-	-	
		70/30	-	-	*	*	-	-	-	
		60/40	-	-	*	*	-	-	-	
		50/50	-	-	*	*	-	-	-	
	GTR:EPDM (1:3)	90/10	-	-	*	-	*	-	-	
	GTR:EPDM (3:1)	90/10	-	-	*	-	*	-	-	

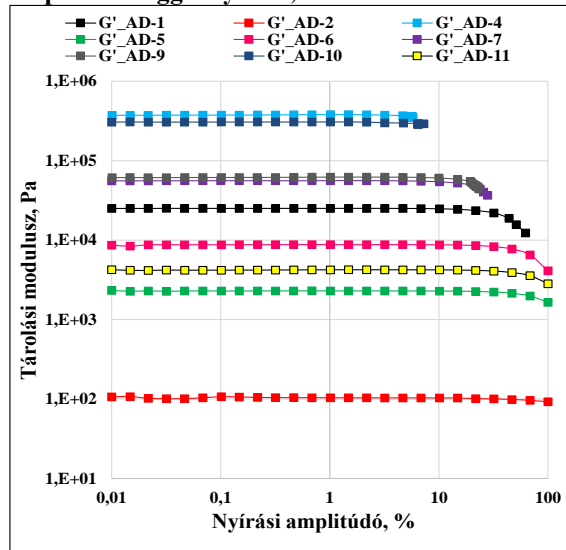
\*A mérési eredmények a dolgozat alapját képező publikációkban található.

## 23. Melléklet

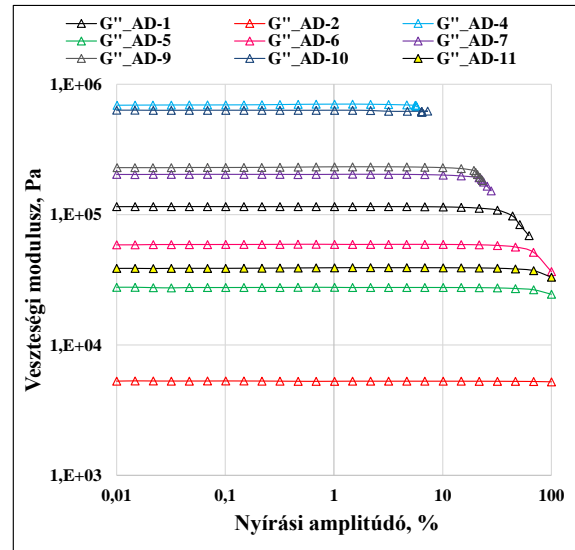
22. -M Az adalékok molekulatömegének meghatározása során alkalmazott gélkromatográfias oszlopok főbb jellemzői.

Oszlop	Azonosító	Névleges töltetátmérő	Molekulatömeg tartomány, Da	Pórusátmérő, Å
A	5 $\mu$ 24424	100	< 4000	24,1
B	5 $\mu$ 364B58	1000	500-60000	106,4
C	5 $\mu$ 48836	10000	10000-60000024,1	376,6

23. -M Kísérleti adalékok a) tárolási modulusza és b) veszteségi modulusza 25°C-on a nyírási amplitúdó függvényében,  $\omega = 10$  rad/s.

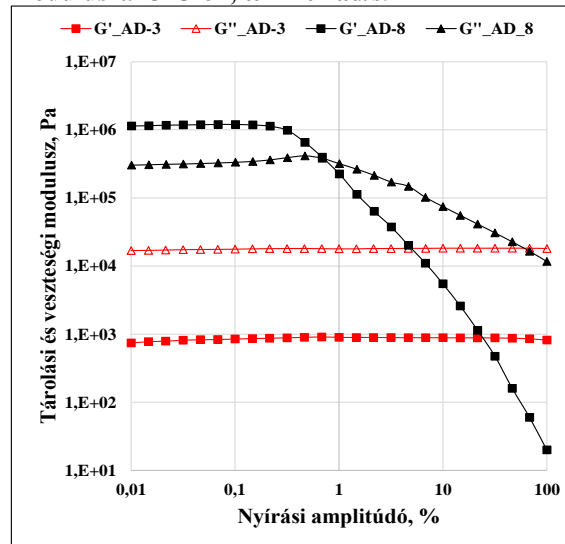


a)



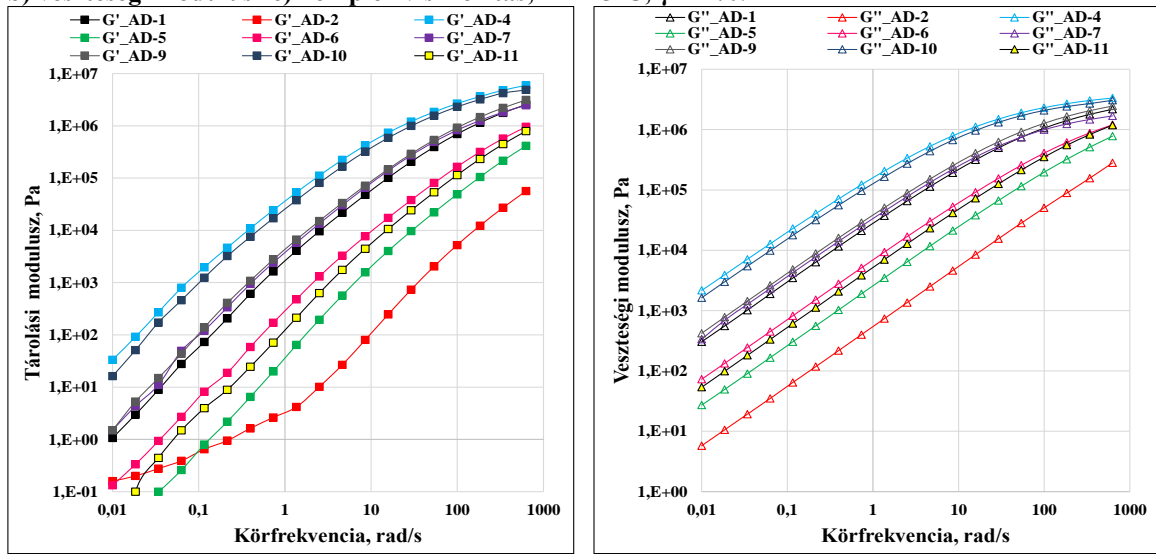
b)

24. -M Kísérleti adalékok tárolási és veszteségi modulusza -5°C-on,  $\omega = 10$  rad/s.



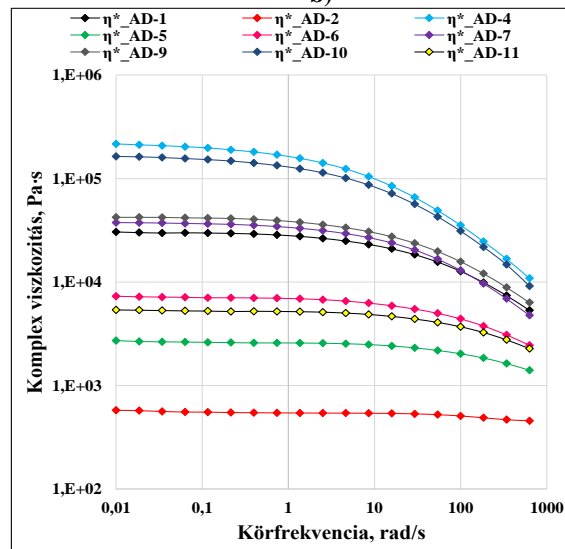
## 24.Melléklet

25. -M Kísérleti adalékok reogramjai a körfrekvencia függvényében, a) tárolási modulusz b) veszteségi modulusz c) komplex viszkozitás;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma = 1\%$ .



a)

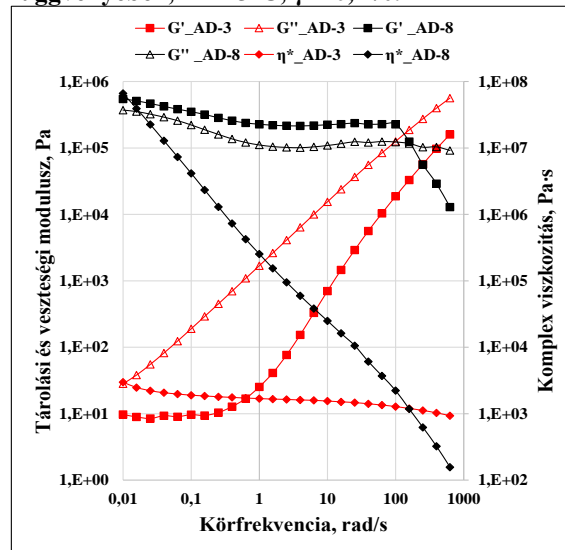
b)



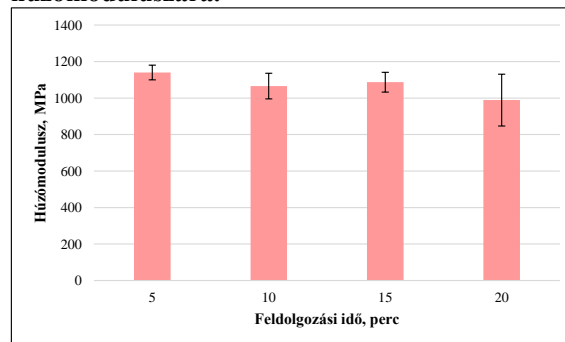
c)

## 25.Melléklet

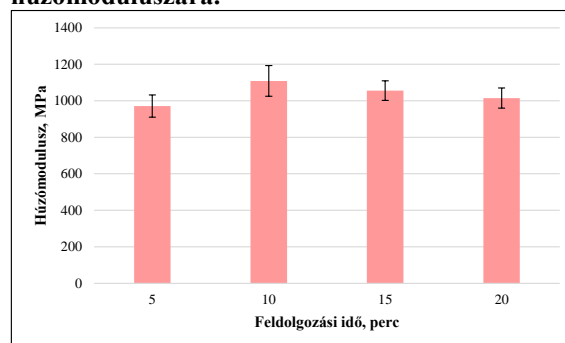
26. -M Kísérleti adalékok tárolási és veszteségi modulusza, komplex viszkozitása a körfrekvencia függvényében,  $T = -5^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma = 0,1\%$ .



27. -M Feldolgozási idő hatása a w-HDPE húzómoduluszára.



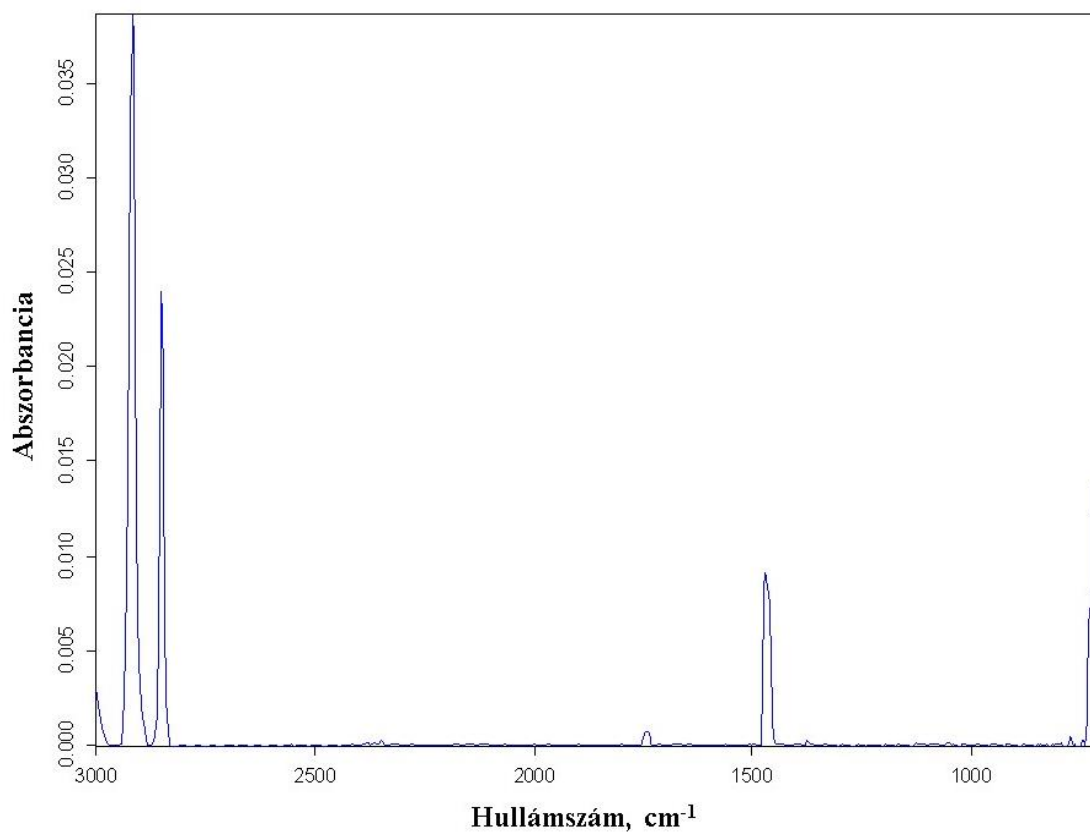
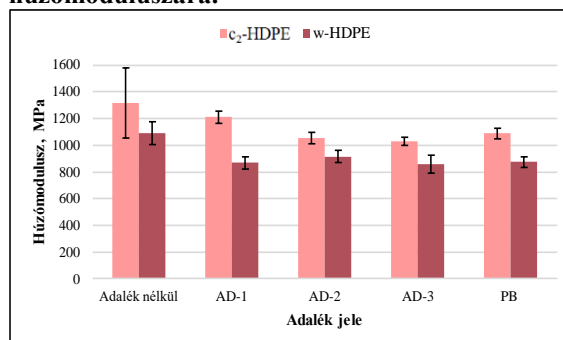
28. -M Feldolgozási idő hatása a c1-HDPE húzómoduluszára.



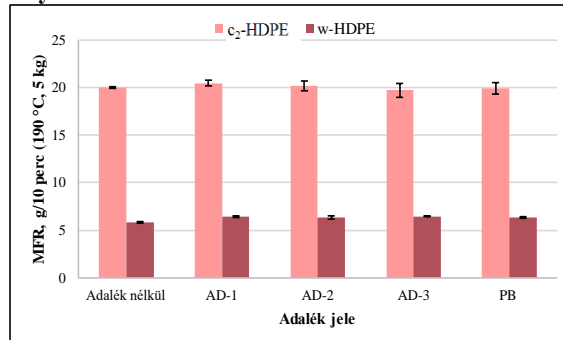
## 26.Melléklet

29. -M w-HDPE és c<sub>1</sub>-HDPE adott csúcaihoz tartozó integrált FT-IR területek aránya.

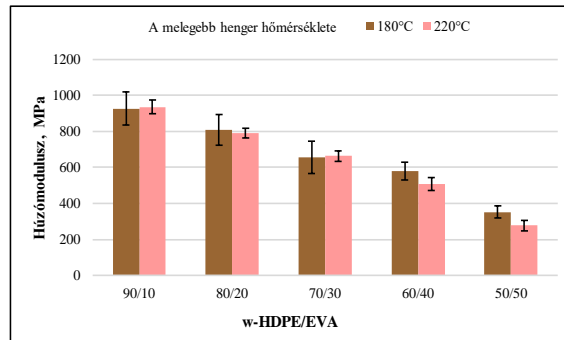
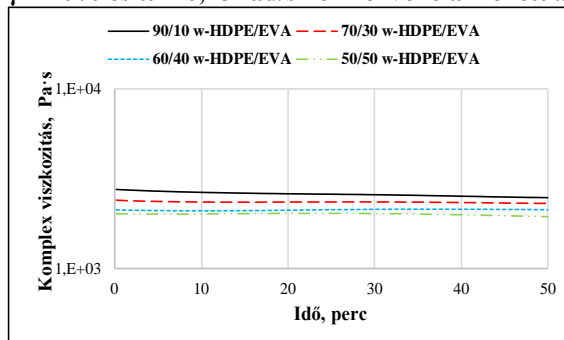
Alapanyag típusa	Feldolgozás időtartama	Integrált területek aránya, %	
		C	
		1260 cm <sup>-1</sup>	2920 cm <sup>-1</sup>
w-HDPE	5 perc	2,25	97,75
	20 perc	3,59	96,41
c <sub>1</sub> -HDPE	5 perc	2,73	97,75
	20 perc	3,14	96,86

30. -M 20 perces feldolgozási idejű w-HDPE spektruma 3000 cm<sup>-1</sup>-700 cm<sup>-1</sup> hullámszám tartományban.31. -M Adalékolás hatása a c<sub>2</sub>-HDPE és w-HDPE húzómoduluszára.

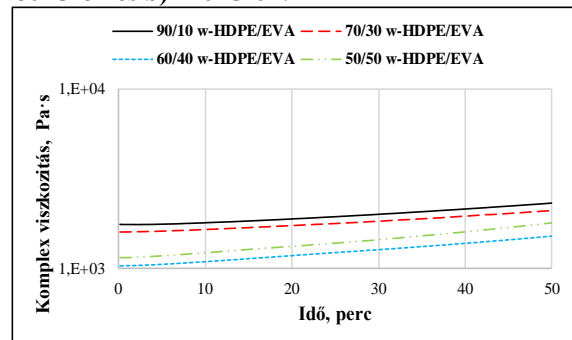
## 27.Melléklet

32. -M Adalékolás hatása a c<sub>2</sub>-HDPE és w-HDPE folyásindexére.

## 33. -M w-HDPE/EVA blend összetételének és feldolgozási hőmérsékletének hatása a húzómodulusra.

34. -M Különböző összetételű w-HDPE/EVA blendek izoterm vizsgálata konstans nyírási amplitúdó  $\gamma = 10\%$  és  $\omega = 6,28$  rad/s körfrekvencia mellett a) 180°C-on és b) 220°C-on.

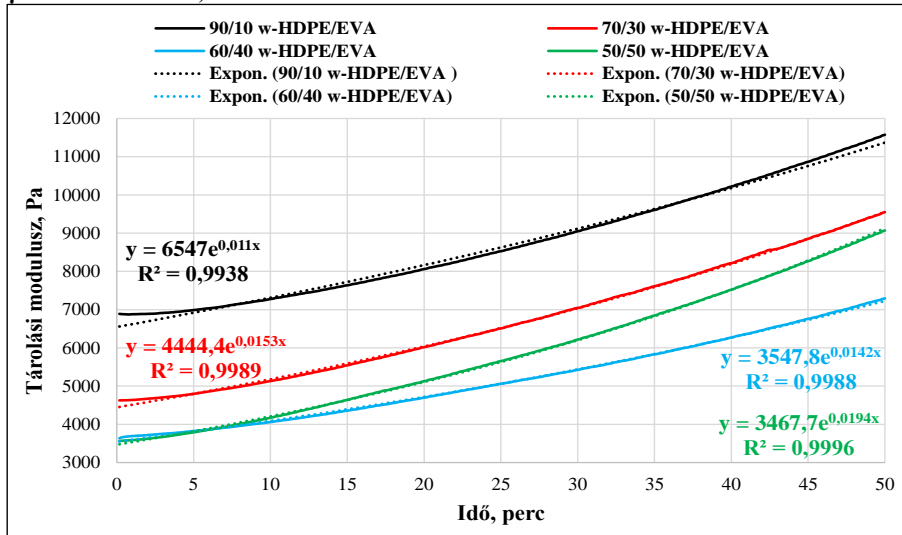
a)



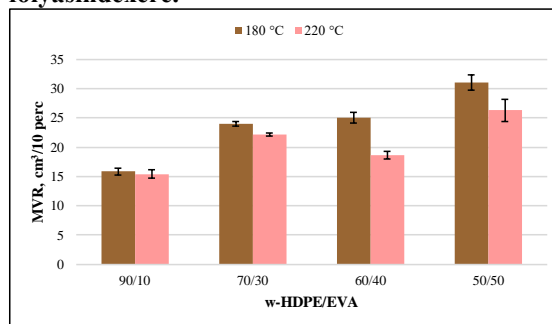
b)

## 28.Melléklet

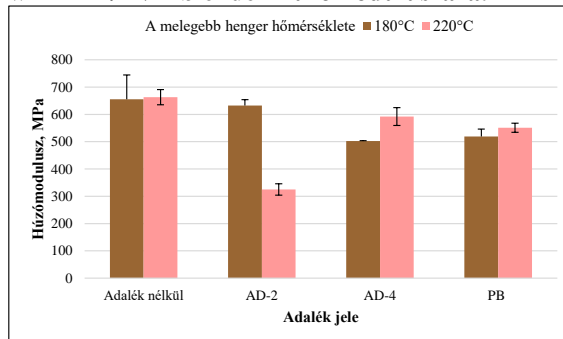
35. -M Különböző összetételű w-HDPE/EVA blendek izoterm vizsgálatával kapott görbéire illesztett exponenciális egyenletek konstans nyírési amplitúdó  $\gamma = 10\%$  és  $\omega = 6,28$  rad/s körfrekvencia mellett  $220^\circ\text{C}$ -on.



36. -M Eltérő feldolozási hőmérséklet és összetétel hatása a w-HDPE/EVA blendek folyásindexére.



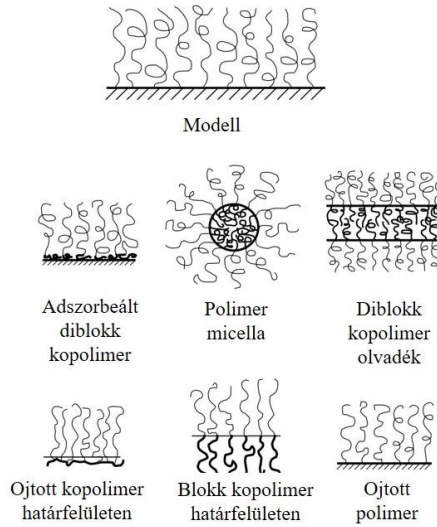
37. -M Kompatibilizáló adalékok hatása a 70/30 w-HDPE/EVA blendek húzómoduluszára.



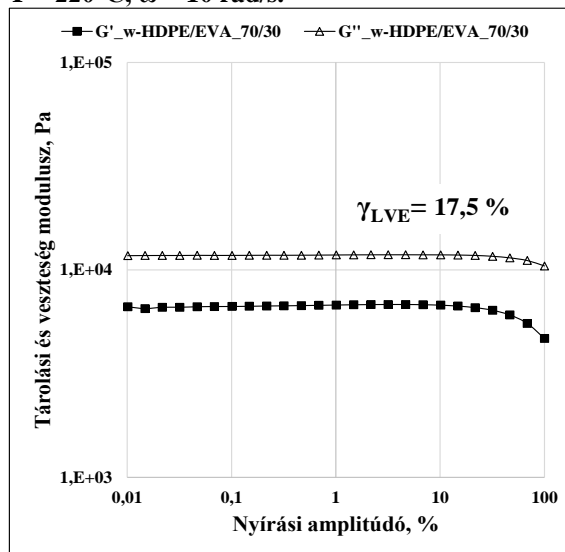


29.Melléklet

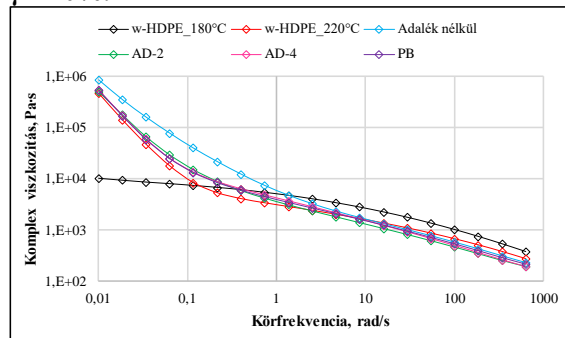
38. -M Ecetszerű szerkezettel rendelkező polimer rendszerek [192].



39. -M 70/30 w-HDPE/EVA tárolási és veszteségi modulusza a nyírási amplitúdó függvényében; T = 220°C,  $\omega = 10$  rad/s.

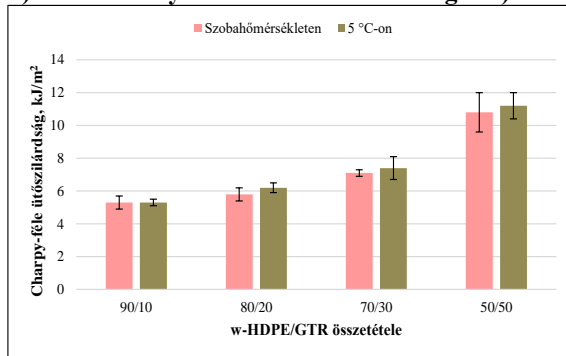


40. -M 180°C-on feldolgozott és mért w-HDPE, valamint 220°C-on feldolgozott és mért w-HDPE és 70/30 w-HDPE/EVA blend komplex viszkozitása a körfrekvencia függvényében;  $\gamma = 10\%$ .

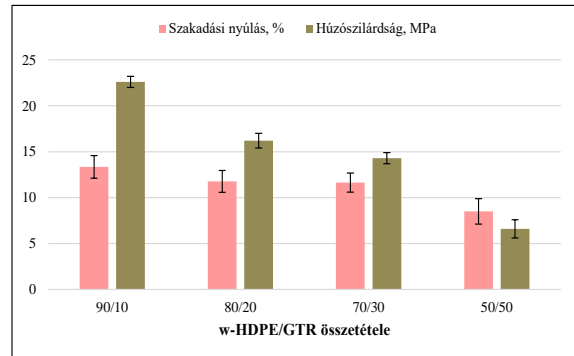


## 30.Melléklet

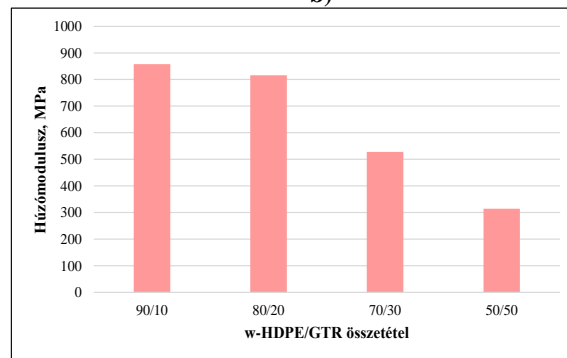
41. -M GTR koncentráció növelésnek hatása w-HDPE-ben a) Charpy-féle ütőszilárdságra b) szakadási nyúlásra és húzószilárdságra c) húzómoduluszra.



a)



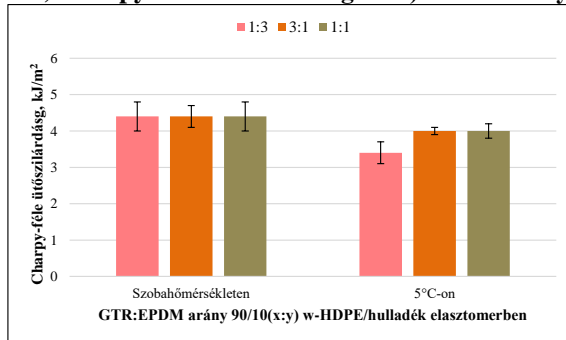
b)



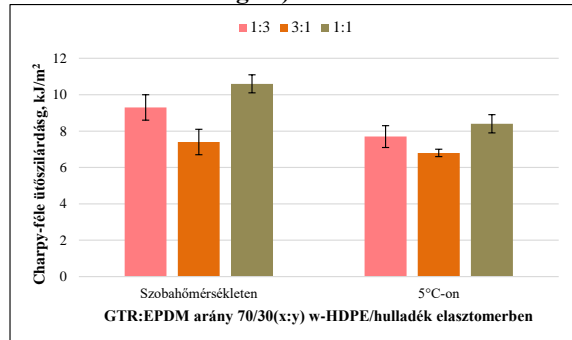
c)

### 31.Melléklet

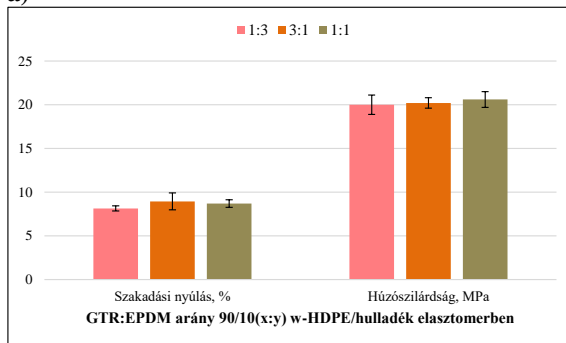
42. -M Hulladék elasztomereket eltérő arányban és koncentrációban tartalmazó w-HDPE  
 a-b) Charpy-féle ütőszilárdsága c-d) szakadási nyúlása és húzószilárdsága e) húzómodulusza.



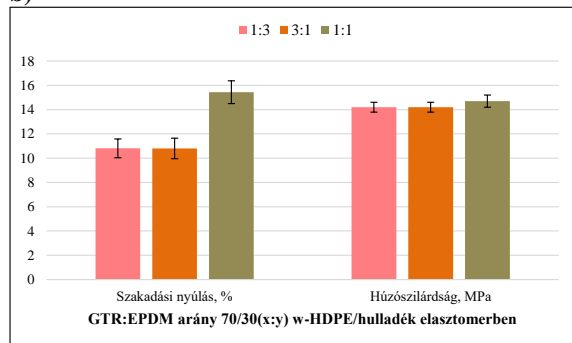
a)



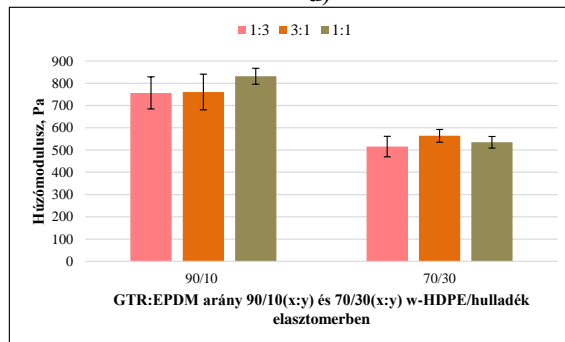
b)



c)



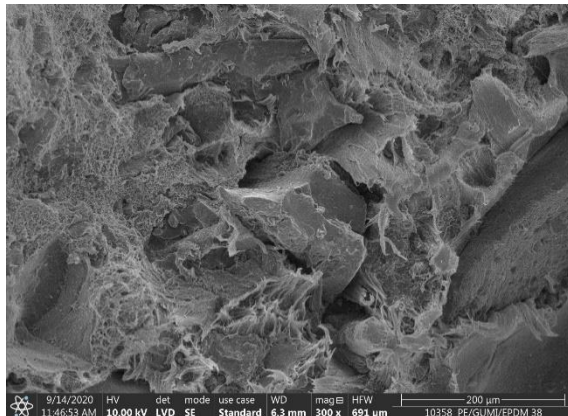
d)



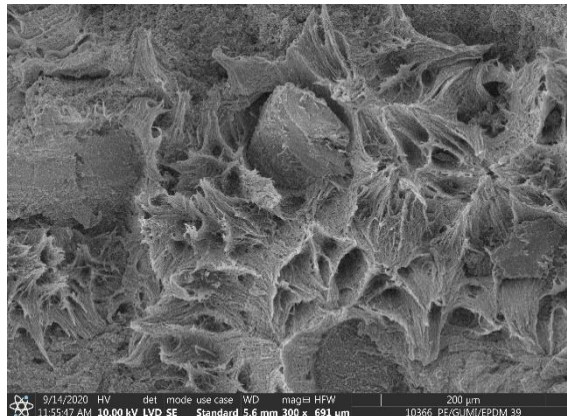
e)

## 32.Melléklet

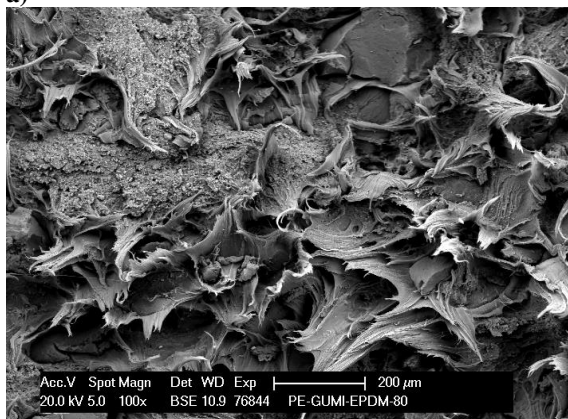
43. -M Hulladék elasztomereket (GTR:EPDM) a) 1:3 b) 3:1 és c-d) 1:1 arányban tartalmazó 70% w-HDPE-tartalmú blendék SEM felvételei.



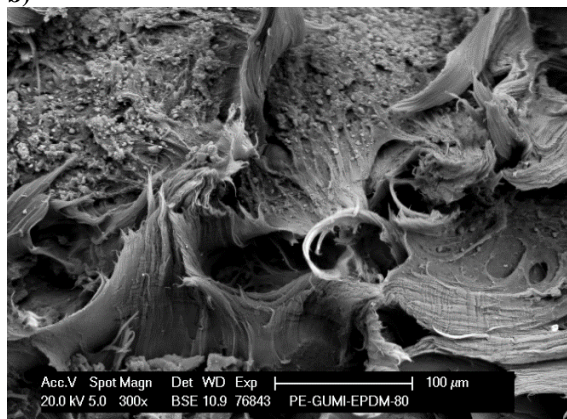
a)



b)



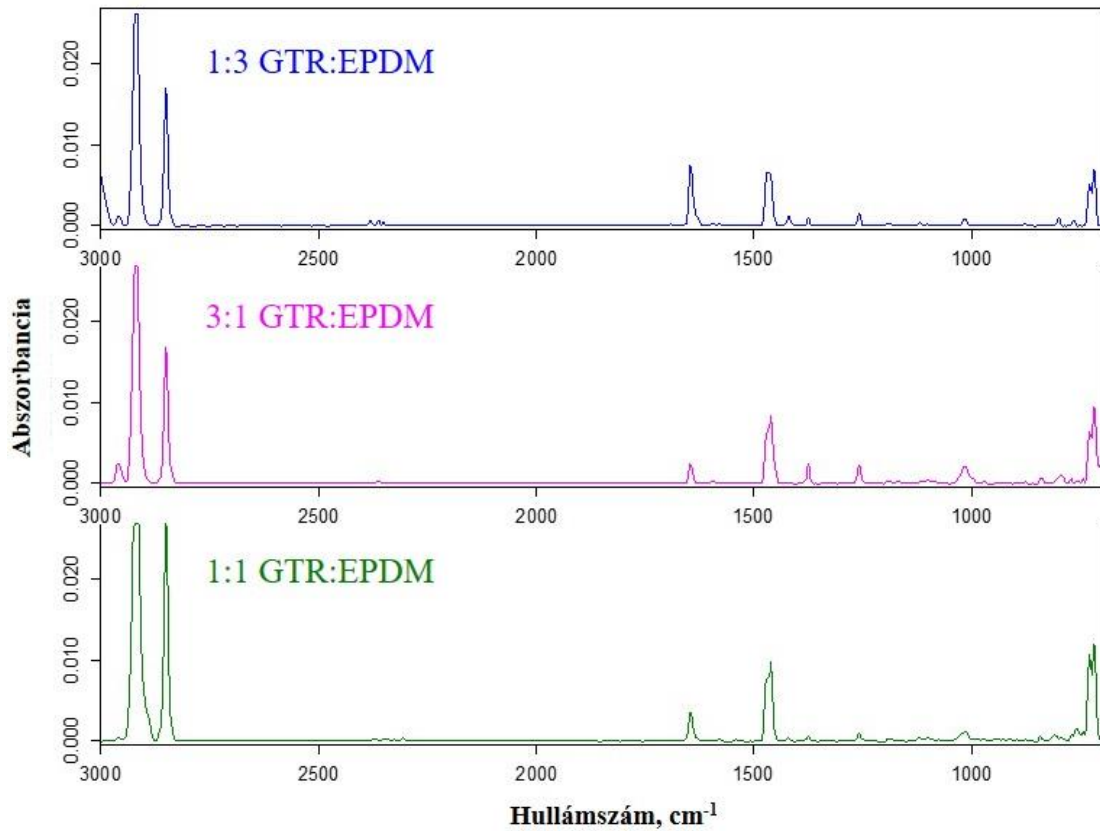
c)



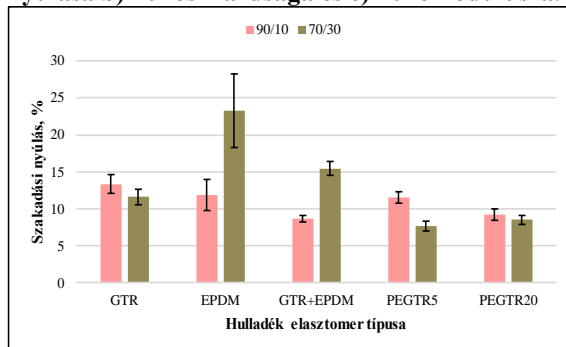
d)

## 33.Melléklet

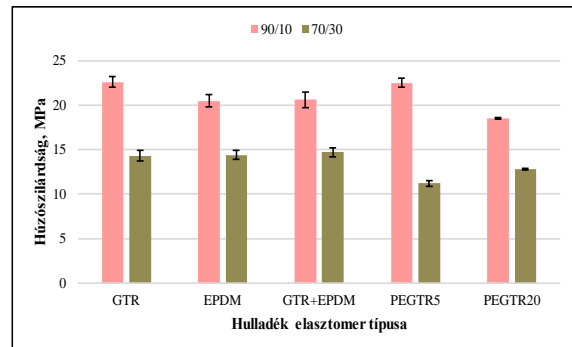
44. -M Hulladék elasztomereket (GTR:EPDM) 30%-ban, eltérő arányban tartalmazó w-HDPE FT-IR spektrumai 3000cm<sup>-1</sup>-700 cm<sup>-1</sup> hullámszám tartományban.



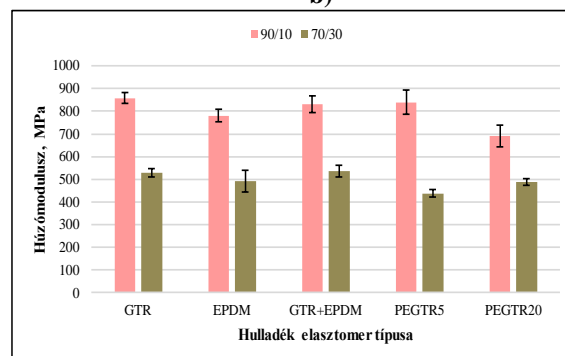
45. -M Különböző hulladék elasztomereket 10% és 30%-ban tartalmazó w-HDPE a) szakadási nyúlása b) húzószilárdsága és c) húzómodulusza.



a)



b)

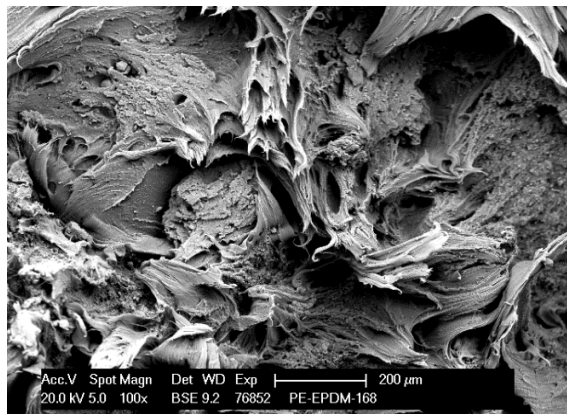
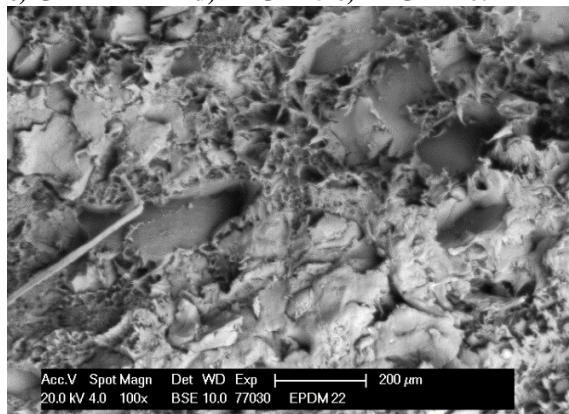


c)



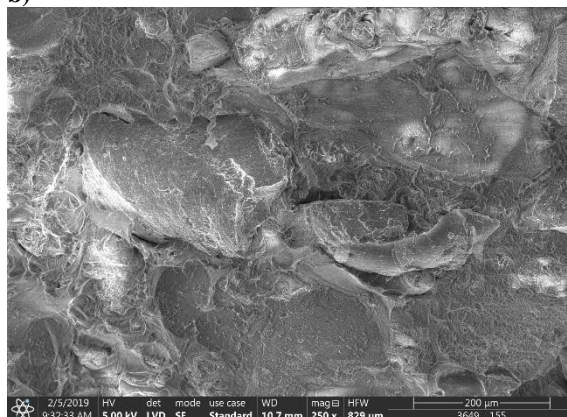
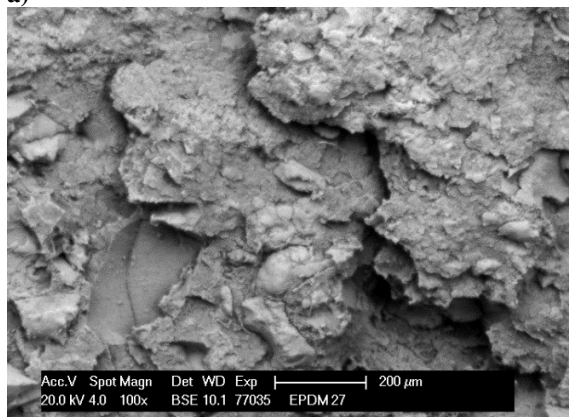
### 34.Melléklet

46. -M 70/30 összetételű w-HDPE/hulladék elasztomer blendék SEM felvételei a) GTR b) EPDM c) GTR+EPDM d) PEGTR5 e) PEGTR20.



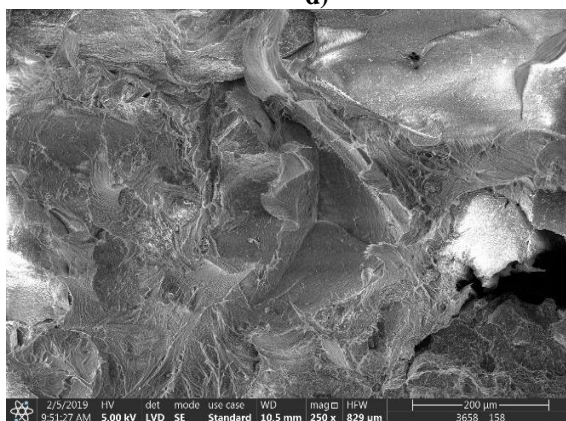
a)

b)



c)

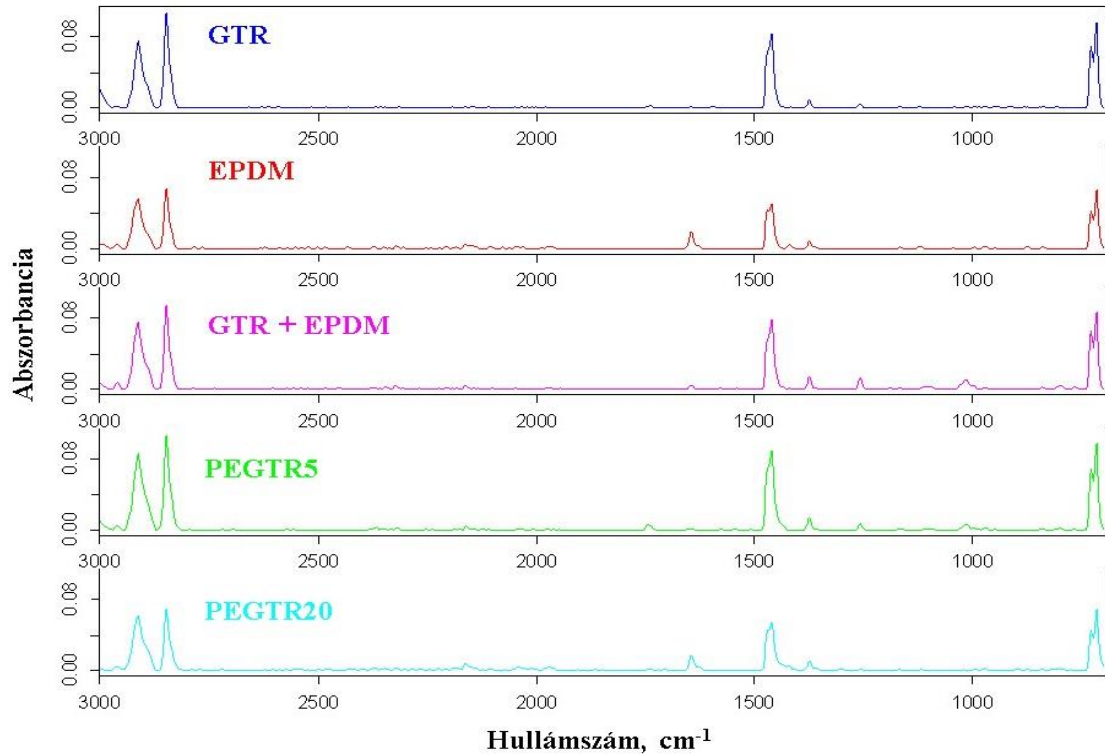
d)



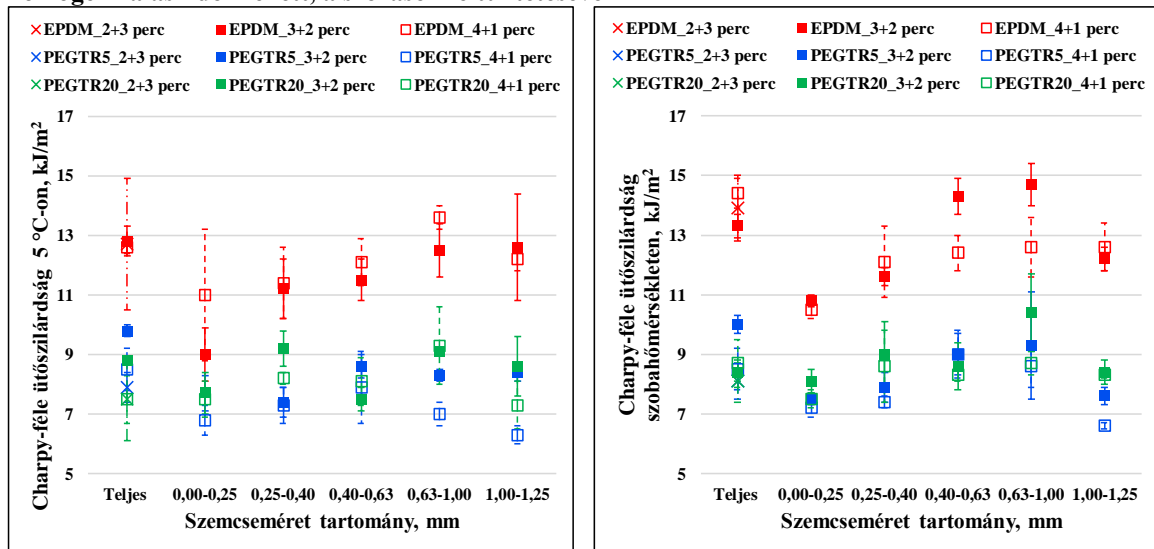
e)

## 35.Melléklet

47. -M Különböző hulladék elasztomereket 30%-ban tartalmazó w-HDPE FT-IR spektrumai 3000  $\text{cm}^{-1}$ -700  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám tartományban.



48. -M Különböző szemcseméret tartományú hulladék elasztomereket tartalmazó 70/30 w-HDPE/hulladék elasztomer Charpy-féle ütőszilárdsága a) 5°C-on b) szobahőmérsékleten eltérő homogenizálási idő mellett, a szórások feltüntetésével

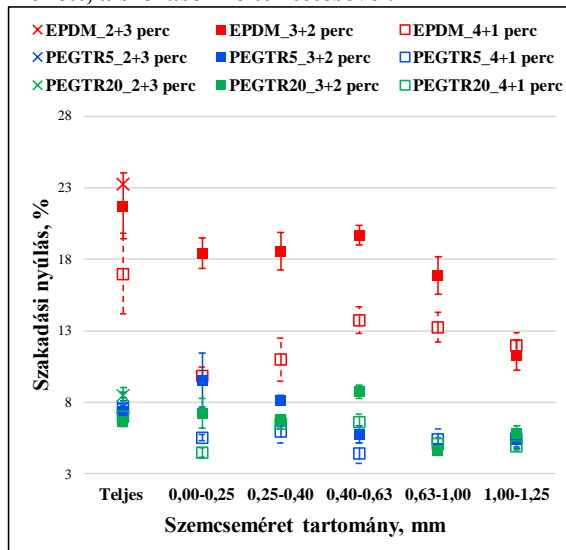


a)

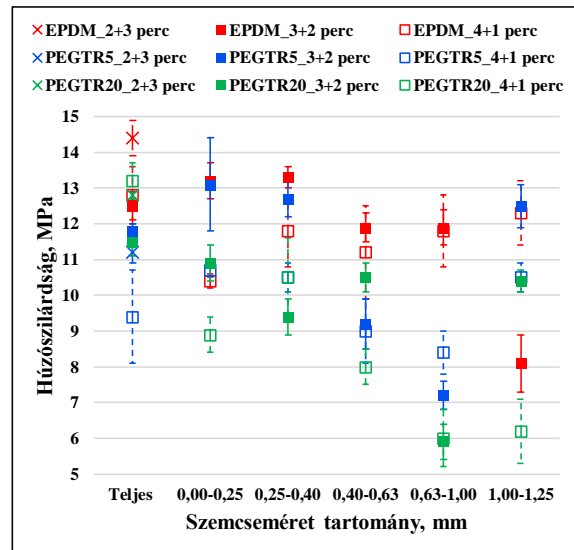
b)

### 36.Melléklet

49. -M Különböző szemcseméret tartományú hulladék elasztomereket tartalmazó 70/30 w-HDPE/hulladék elasztomer a) szakadási nyúlása b) húzószilárdsága eltérő homogenizálási idő mellett, a szórások feltüntetésével.

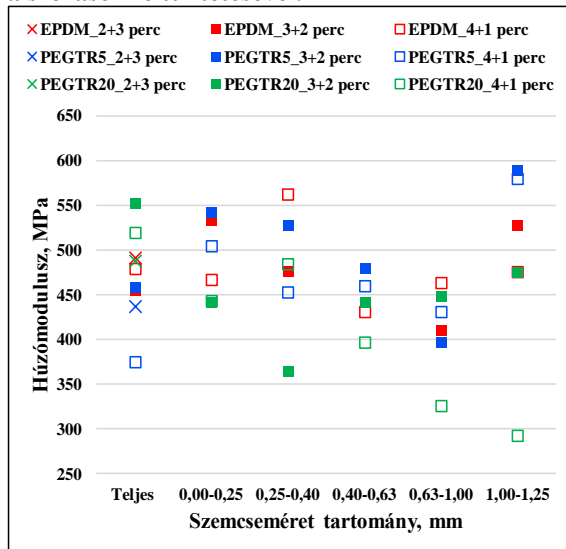


a)

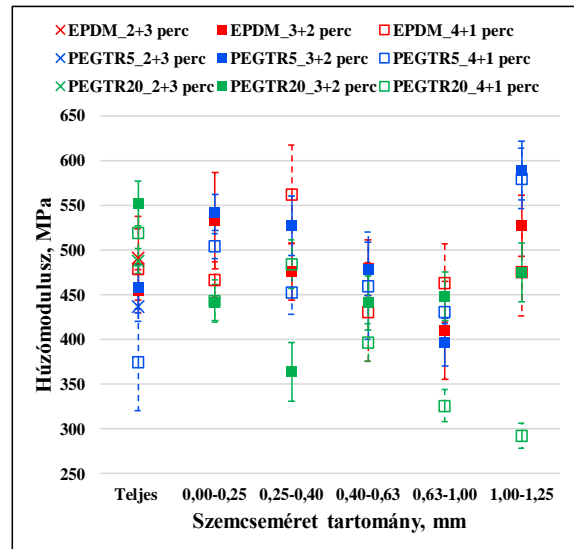


b)

50. -M Különböző szemcseméret tartományú hulladék elasztomereket tartalmazó 70/30 w-HDPE/hulladék elasztomer a) húzómodulusa b) húzómodulusa eltérő homogenizálási idő mellett, a szórások feltüntetésével.



a)

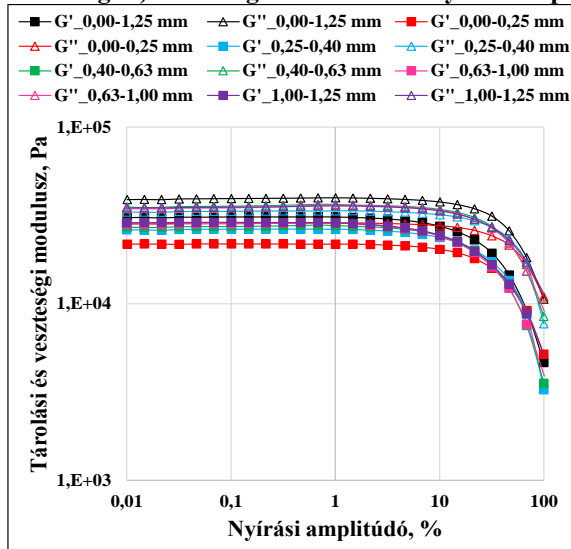


b)

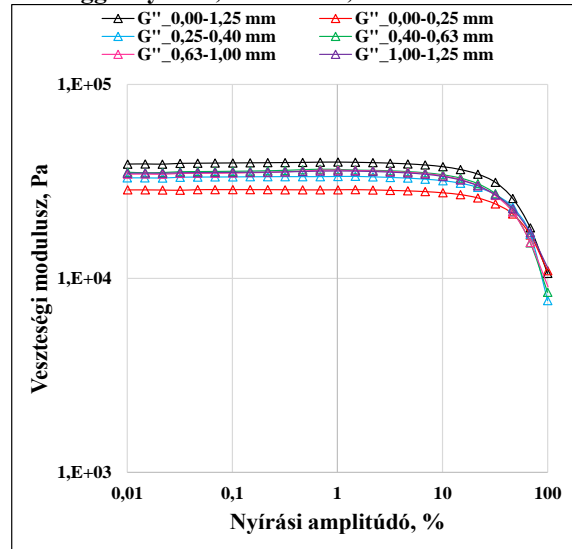


## 37.Melléklet

51. -M Különböző EPDM frakciókat tartalmazó w-HDPE/EPDM 70/30 blendek a) tárolási és veszteségi b) veszteségi moduluszai a nyírási amplitúdó függvényében;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ .

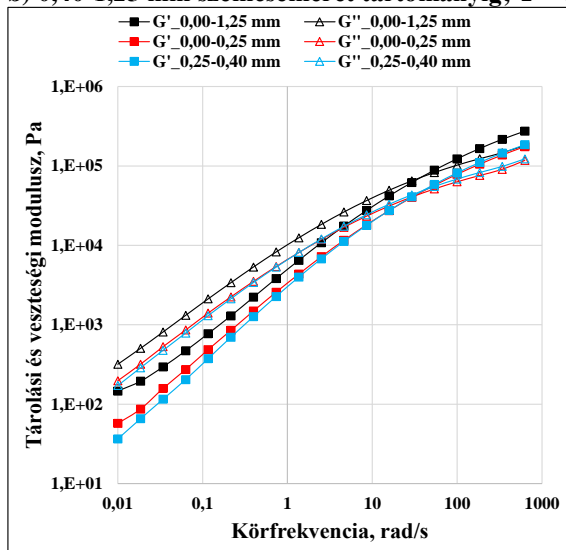


a)

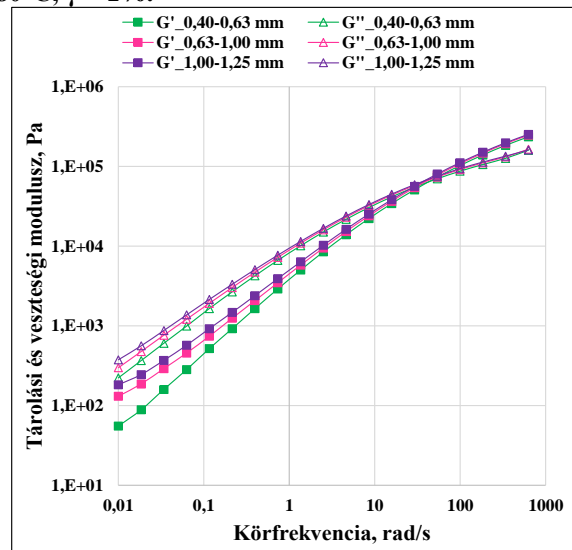


b)

52. -M Különböző EPDM frakciókat tartalmazó w-HDPE/EPDM 70/30 blend reogramjai a körfrekvencia függvényében a) teljes frakció és 0,00-0,40 mm szemcseméret tartományig b) 0,40-1,25 mm szemcseméret tartományig;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma = 1\%$ .



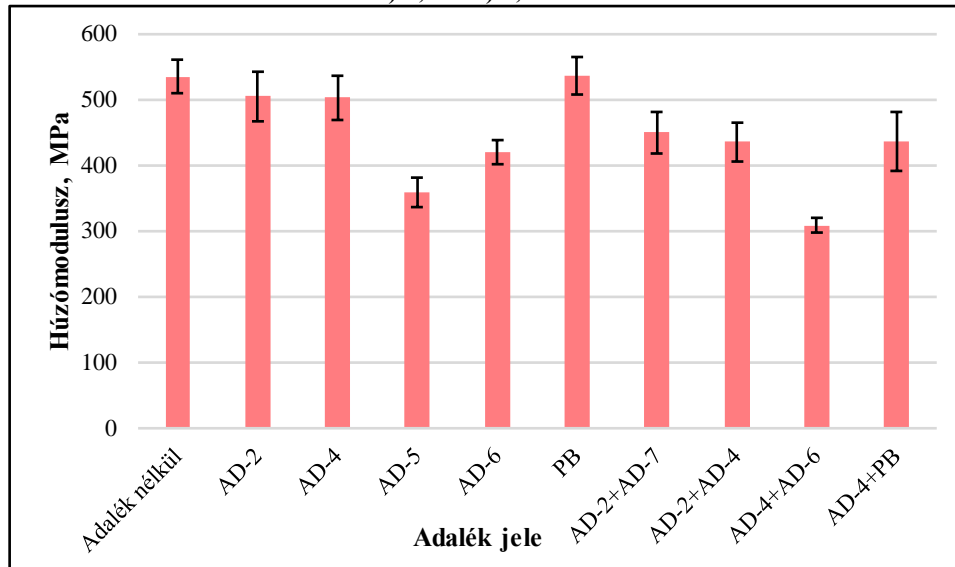
a)



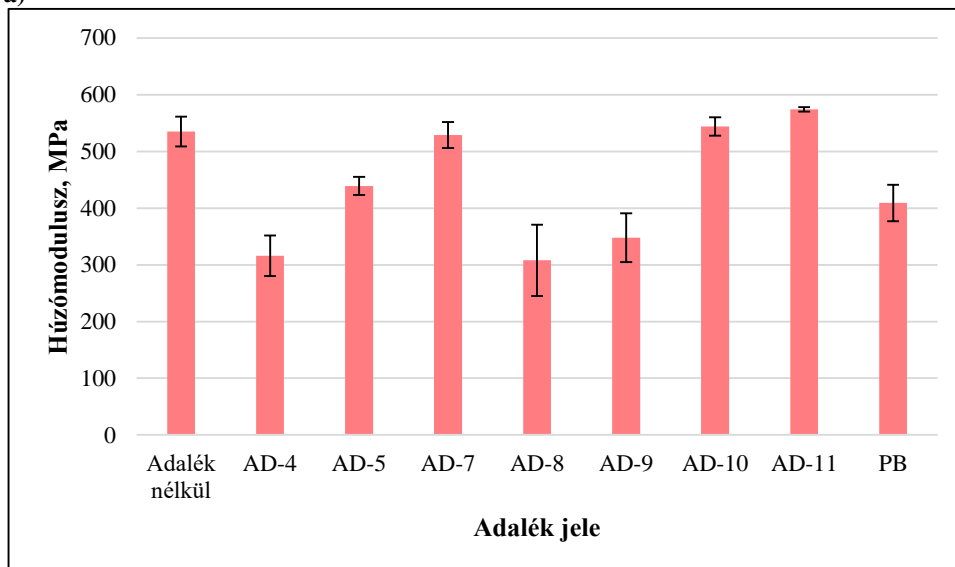
b)

## 38.Melléklet

53. -M Kísérleti és kereskedelmi adalékok húzómodulusra gyakorolt hatása 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blendben a) 0,2% b) 0,1% koncentrációban.



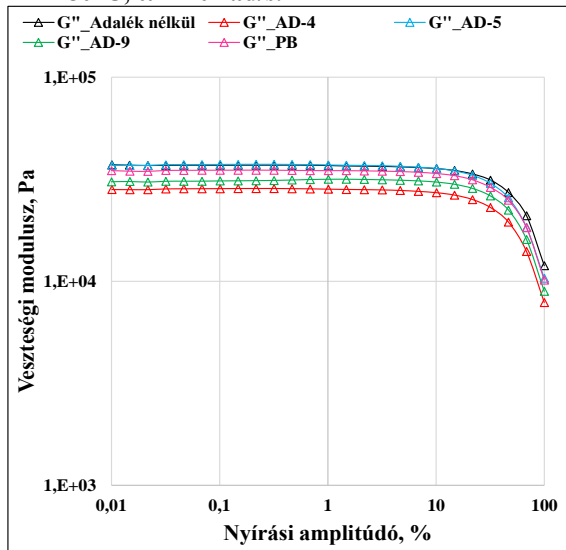
a)



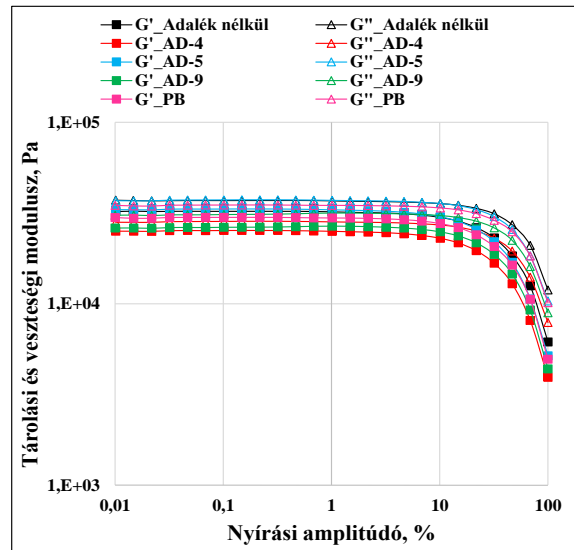
b)

### 39.Melléklet

54. -M Adalék nélküli és adalékolt 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blendek a) veszteségi modulusza b) tárolási és veszteségi modulusza a nyírási amplitúdó függvényében; adalékkoncentráció: 0,1%,  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ .

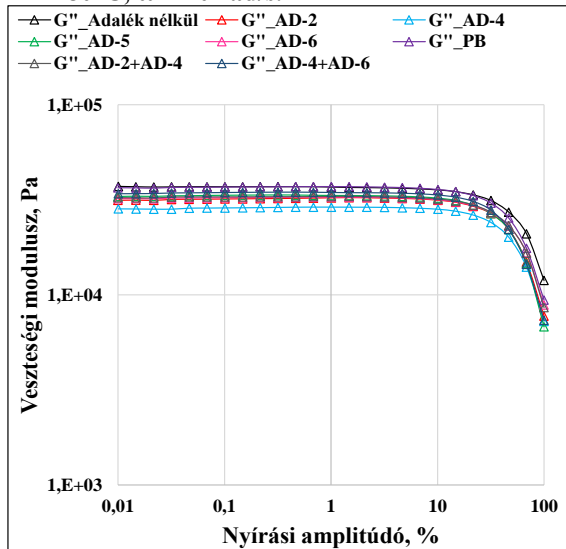


a)

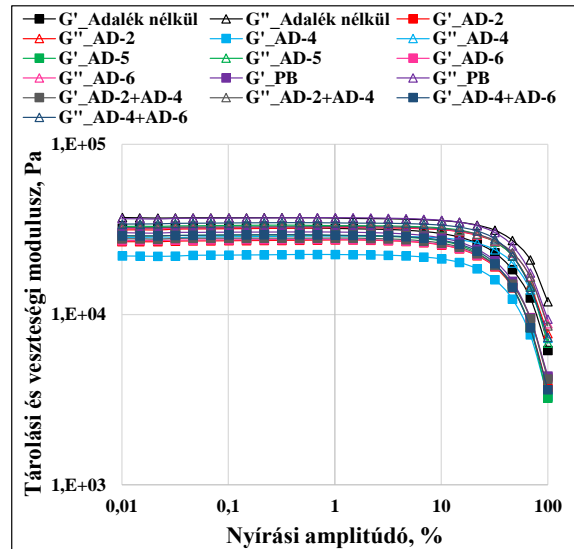


b)

55. -M Adalék nélküli és adalékolt 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blendek a) veszteségi modulusza b) tárolási és veszteségi modulusza a nyírási amplitúdó függvényében; adalékkoncentráció: 0,2%,  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ .



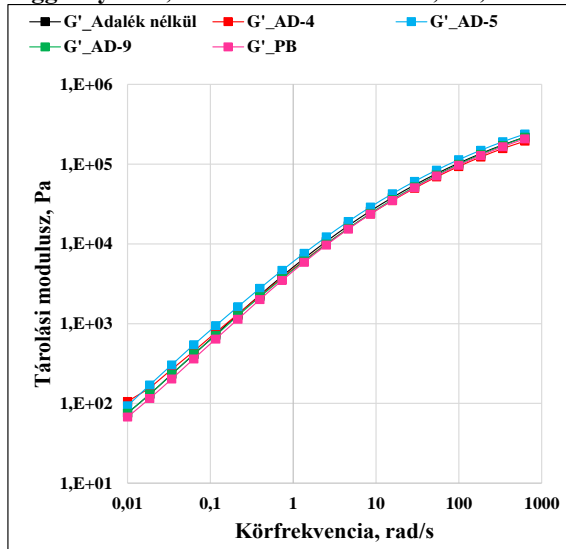
a)



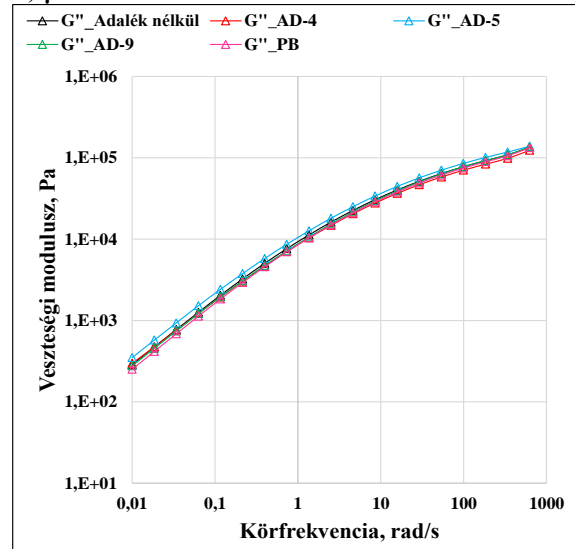
b)

## 40. Melléklet

56. -M 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blendek a) tárolási és b) veszteségi modulusza a körfrekvencia függvényében; adalékkoncentráció: 0,1%,  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma = 1\%$ .

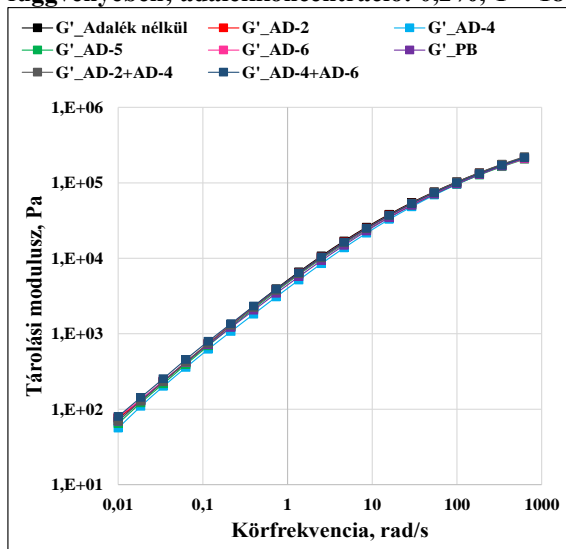


a)

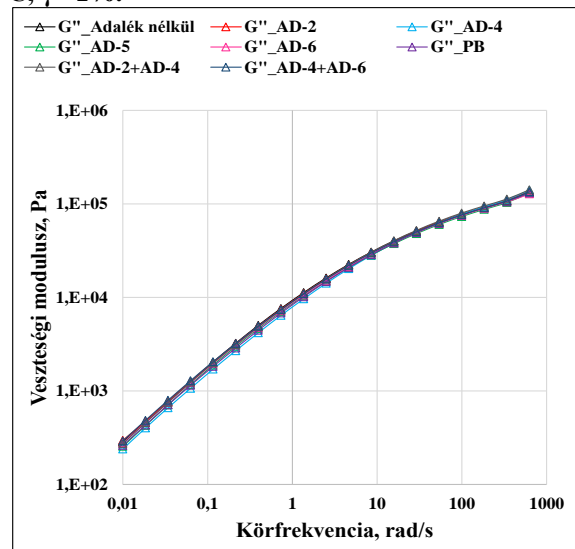


b)

57. -M 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blendek a) tárolási és b) veszteségi modulusza a körfrekvencia függvényében; adalékkoncentráció: 0,2%,  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma = 1\%$ .



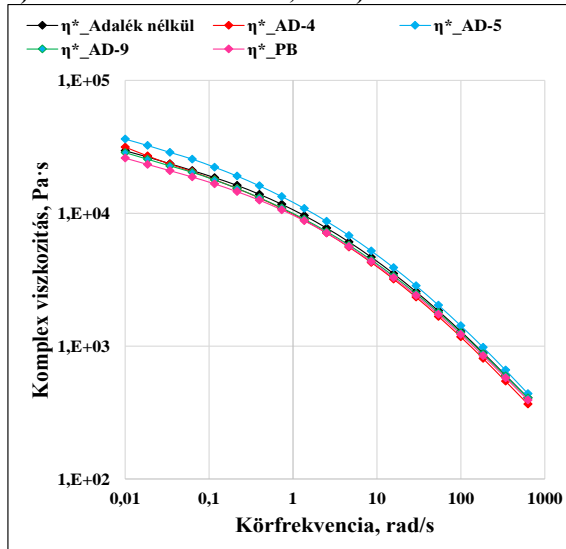
a)



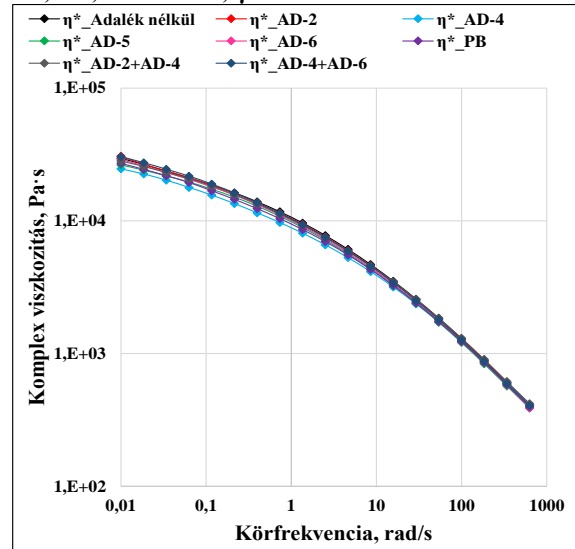
b)

## 41.Melléklet

58. -M 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blendék komplex viszkozitásai a körfrekvencia függvényében a) adalékkoncentráció: 0,1% b) adalékkoncentráció: 0,2%; T = 180°C,  $\gamma = 1\%$ .

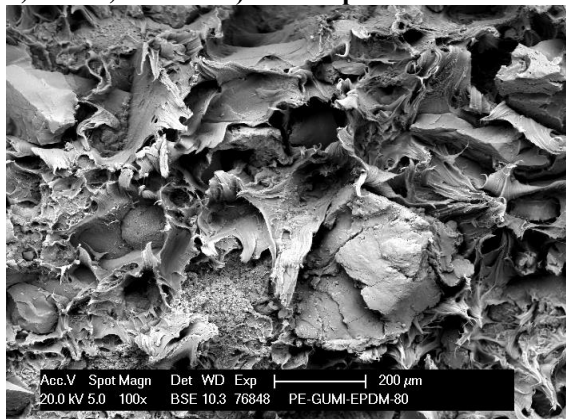


a)

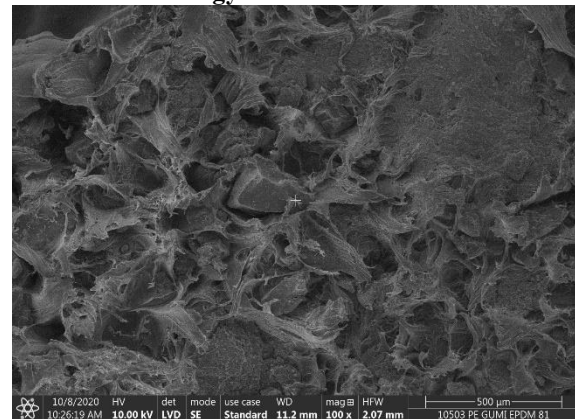


b)

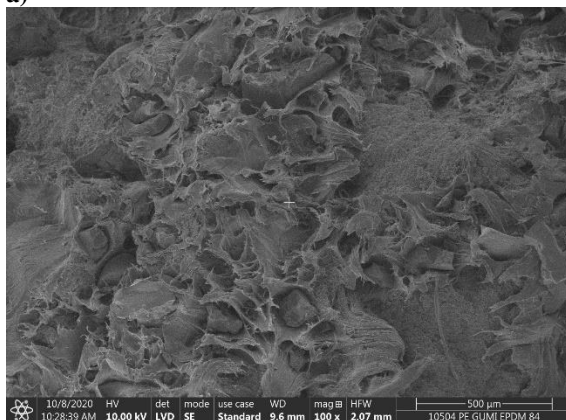
59. -M 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blendék SEM felvételei a) adalék nélkül és 0,1% b)AD-4 c) AD-9 és d) PB kompatibilizáló adalékok mellett 100x-os nagyításban.



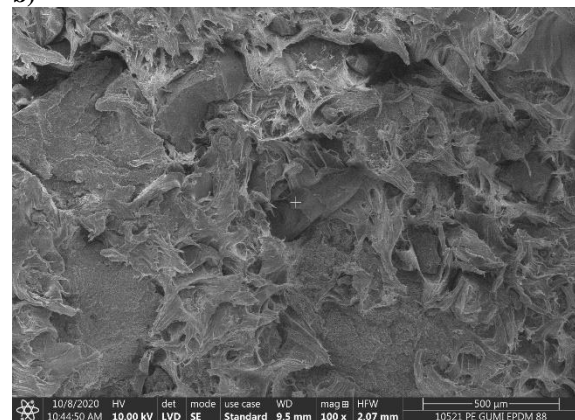
a)



b)



c)

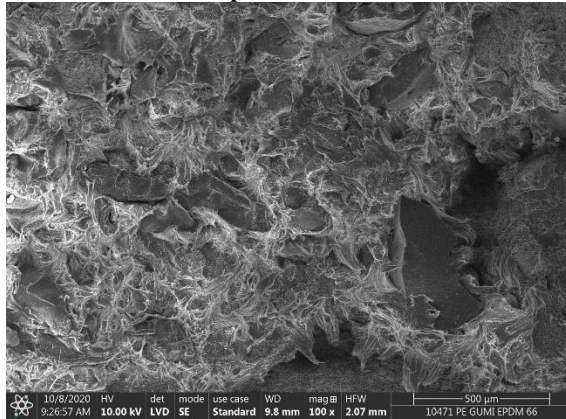


d)

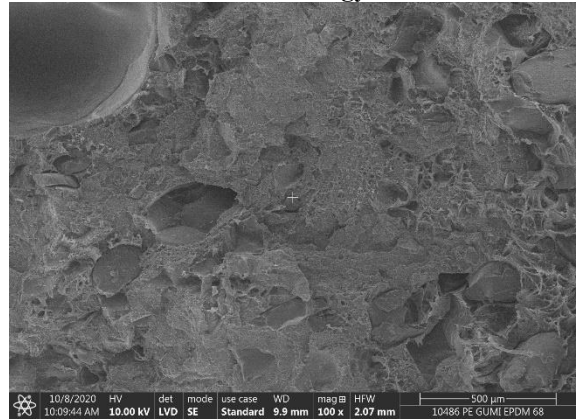


## 42.Melléklet

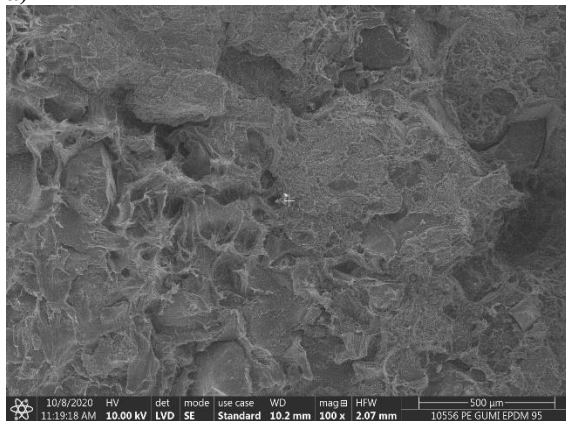
60. -M 70/15/15 w-HDPE/GTR/EPDM blendék SEM felvételei 0,2% a) AD-4 b) PB c) AD-2+AD-4 és d) AD-4+AD-6 kompatibilizáló adalékok és azok kombinációi mellett 100 x-os nagyításban.



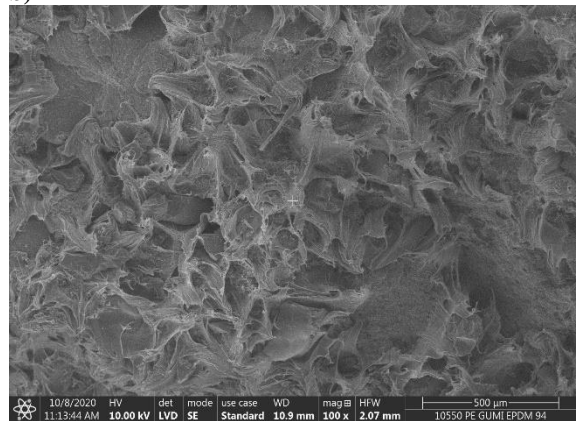
a)



b)

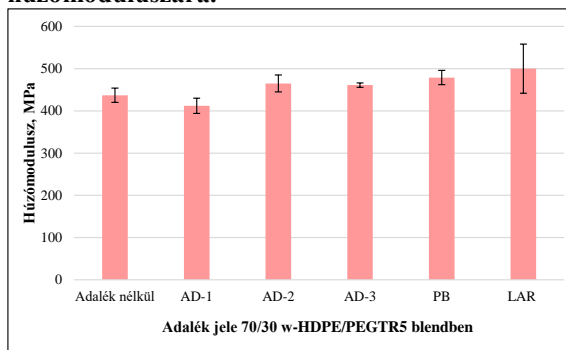


c)

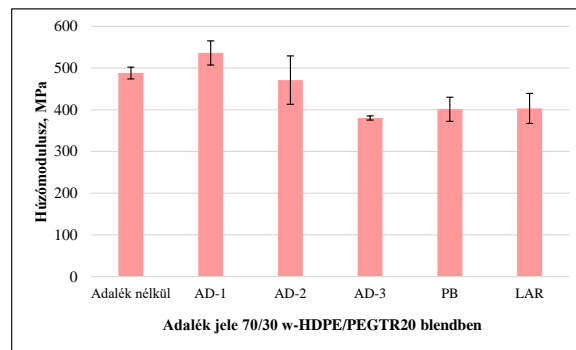


d)

61. -M Adalékolás hatása a) 70/30 w-HDPE/PEGTR5 és b) 70/30 w-HDPE/PEGTR20 blendék húzómoduluszára.



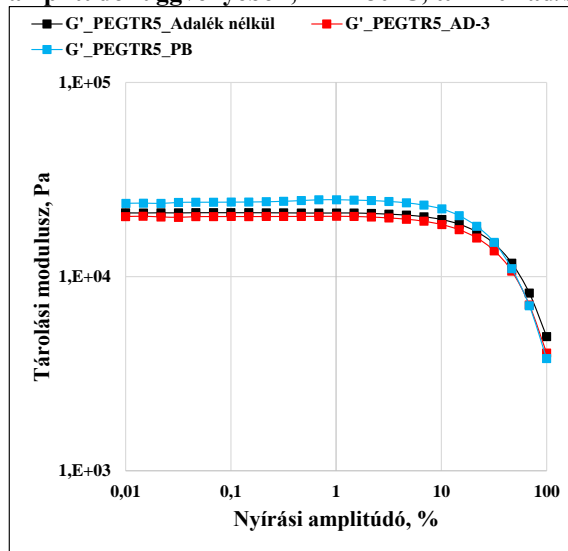
a)



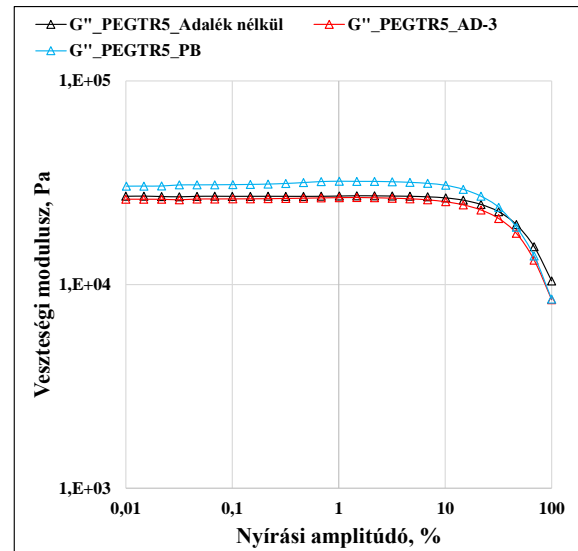
b)

## 43.Melléklet

62. -M Adalékolás hatása 70/30 w-HDPE/PEGTR5 a) tárolási és b) veszteségi moduluszára a nyírási amplitúdó függvényében;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ .

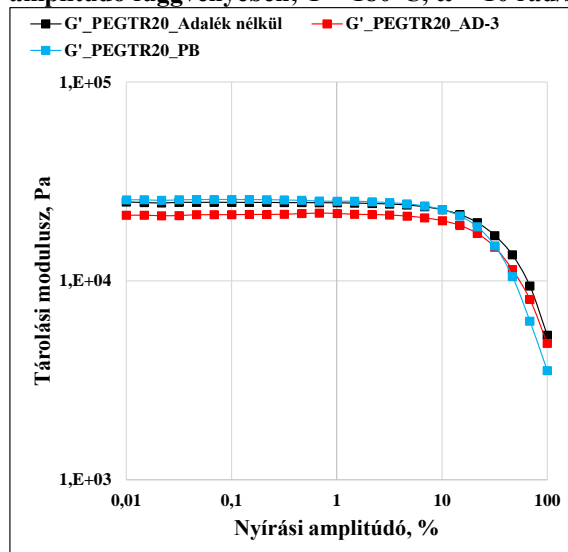


a)

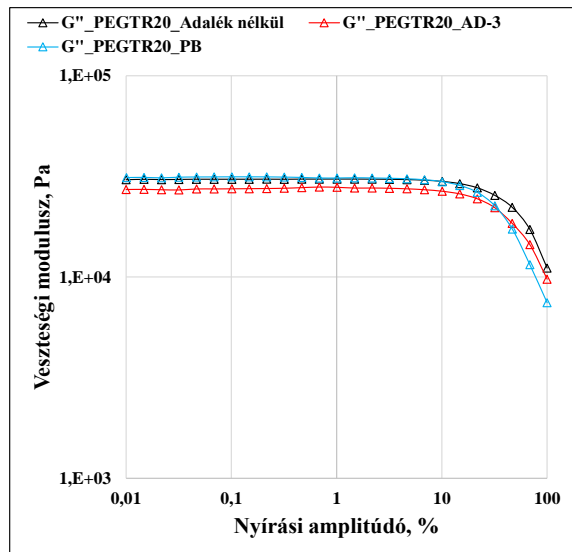


b)

63. -M Adalékolás hatása 70/30 w-HDPE/PEGTR20 a) tárolási és b) veszteségi moduluszára a nyírási amplitúdó függvényében;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ .



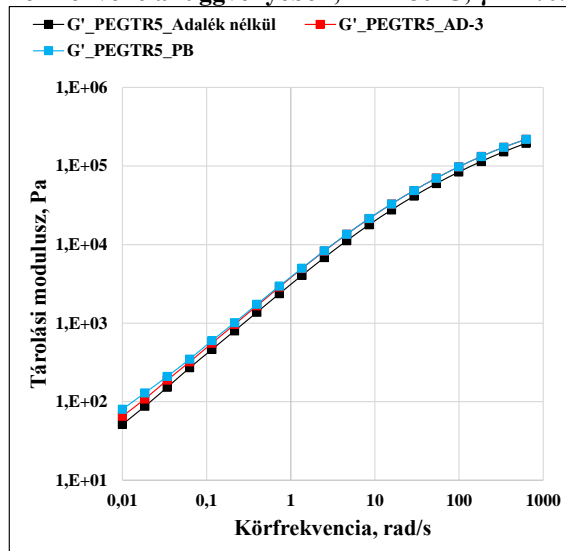
a)



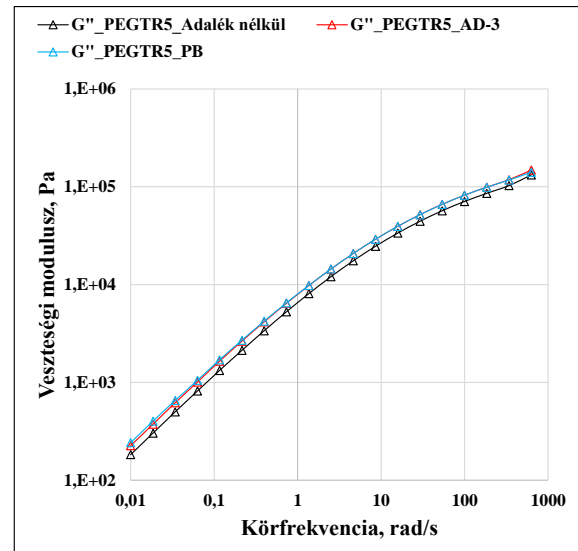
b)

## 44. Melléklet

64. -M Adalékolás hatása 70/30 w-HDPE/PEGTR5 a) tárolási és b) veszteségi moduluszára a körfrekvencia függvényében;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma = 1\%$ .

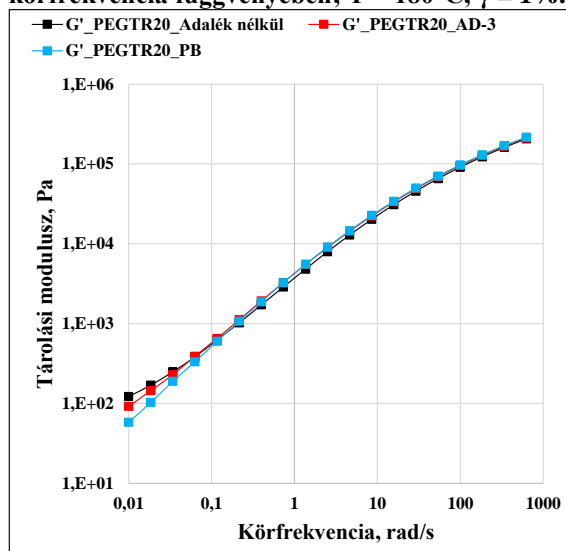


a)

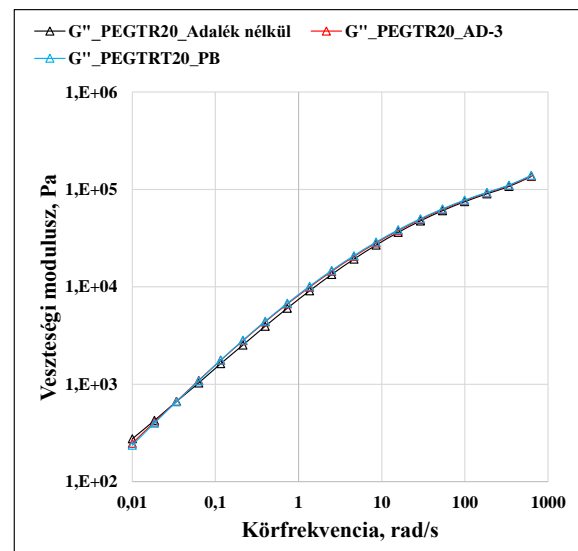


b)

65. -M Adalékolás hatása 70/30 w-HDPE/PEGTR20 a) tárolási és b) veszteségi moduluszára a körfrekvencia függvényében;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma = 1\%$ .



a)

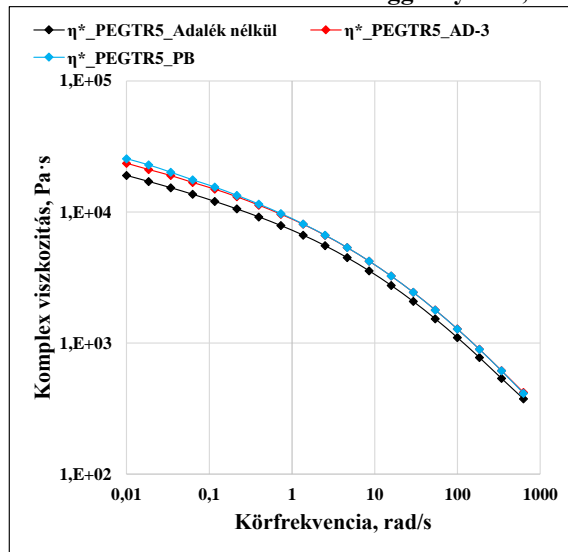


b)

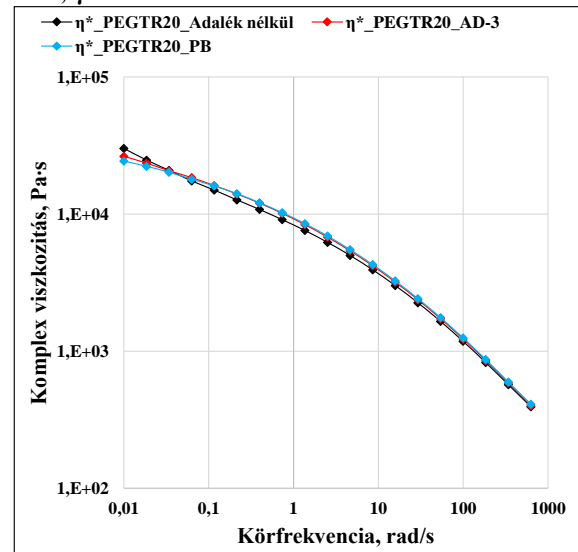


## 45. Melléklet

66. -M Adalékolás hatása a) 70/30 w-HDPE/PEGTR5 és b) 70/30/w-HDPE/PEGTR20 komplex viszkozitására a körfrekvencia függvényében;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma = 1\%$ .

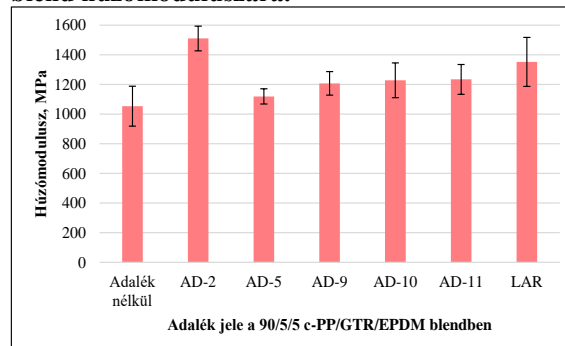


a)



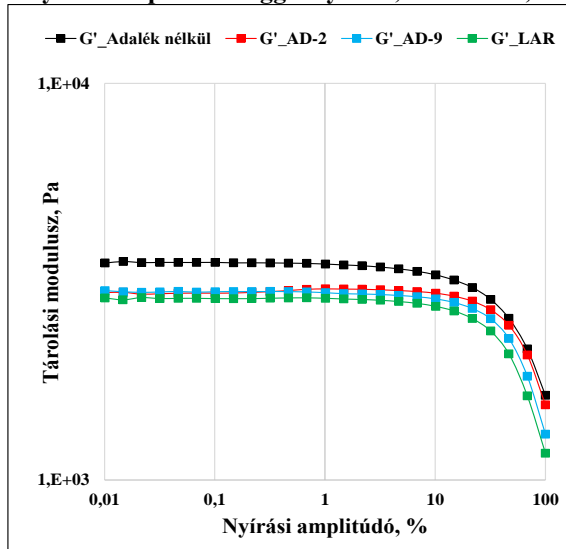
b)

67. -M Adalékolás hatása 90/5/5 c-PP/GTR/EPDM blend húzómodulusára.

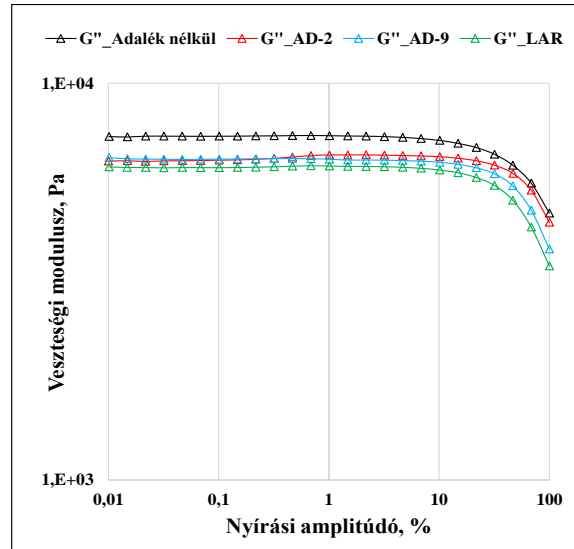


## 46.Melléklet

68. -M Adalékolás hatása a 90/5/5 c-PP/GTR/EPDM blendek a) tárolási és b) veszteségi moduluszára a nyírési amplitúdó függvényében;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ .

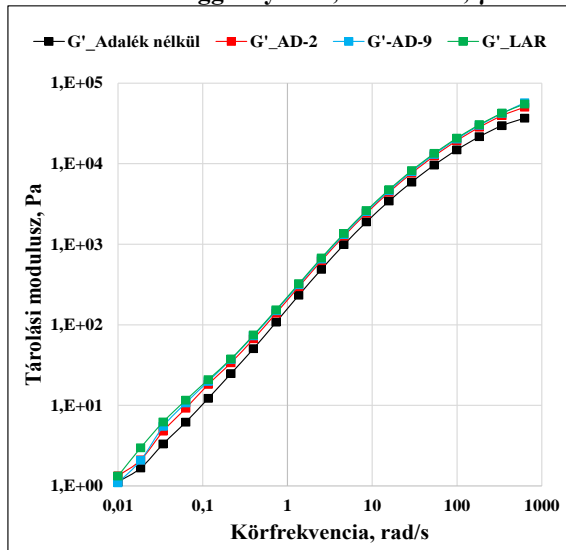


a)

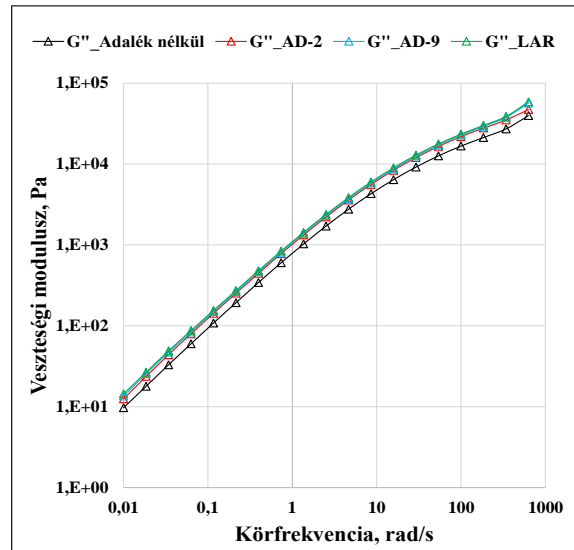


b)

69. -M Adalékolás hatása 90/5/5 c-PP/GTR/EPDM blendek a) tárolási és b) veszteségi moduluszára a körfrekvencia függvényében;  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma = 1\%$



a)



b)