



PANNON EGYETEM

VEGYÉSZMÉRNÖKI- ÉS ANYAGTUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA



Simon-Stöger Lilla Rita

okleveles vegyészmérnök

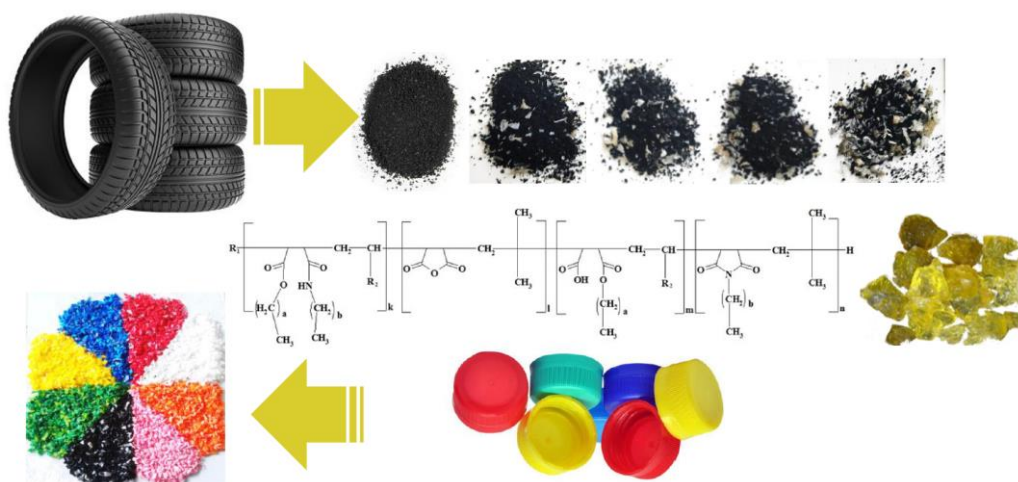
**OLEFIN-MALEINSAV-ANHIDRID ALAPÚ
KOMPATIBILIZÁLÓ ADALÉKOK HATÁSÁNAK
VIZSGÁLATA HULLADÉK ELASZTOMERT
TARTALMAZÓ POLIMEREKBE**

PhD értekezés tézisei

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Varga Csilla

egyetemi docens



**Veszprém
2021**

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 elastomerekből állnak, hanem a korábbi típusokhoz képest viszonylag nagy arányban tartalmaznak új komponenseket is, ezáltal az egyedi alkotók egyre nehezebben nyerhetők vissza.

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.

2. Célkitűzések

Alapvető célom nem egy eredendő új anyag vagy újrahasznosítási módszer kidolgozása, hanem bizonyos típusú, főként hulladék poliolefin/hulladék elasztomer rendszerek optimalizálása az ipari gyakorlat számára értékes anyagok előállítása érdekében, melyek megfelelnek a fenntarthatósági elvárásoknak. 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/vagy minőségbeli változása mellett is. A főként hulladék elasztomer/polimer fázisokból álló blendek 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 funkciós csoportok (félészter, anhidrid, észter-amid, imid) arányának megfelelő megválasztásával jobb mechanikai jellemzők érhetők el a határfelületi kölcsönhatások fokozódása révén, és ez összekapcsolható az adalék és a blend bizonyos szerkezeti jellemzőivel (FT-IR és oszcillációs reológiai eredmények, morfológia).

A kísérleti adalékok bekeverése előtt célom az optimális feldolgozási idő, és feldolgozási paraméterek meghatározása. A blend összetétel, az elasztomer típus, valamint a szemcseméret és -eloszlás befolyásoló szerepét ugyancsak tanulmányozom, a későbbiekben az adalék szerkezetéből adódó hatások megalapozott és egyértelmű azonosíthatósága céljából.

Az oszcillációs reometria alkalmazhatóságát és a blendek mechanikai jellemzőivel való összefüggéseinek feltárását is feladatomnak tekintem, mivel az oszcillációs reológiai

eredmények kiértékelésével szemben jelentős korlátot jelent, hogy a polimer ömledékekre vonatkozó általános összefüggések és szabályok nem értelmezhetők közvetlenül diszperz rendszerre, vagyis hulladék elasztomer őrleményt tartalmazó ömledék állapotú polimerre. Az oszcillációs reológiai eredmények kiértékelésekor a kísérleti kompatibilizáló adalékok bekeverése további tényezőként jelenik meg hulladék elasztomer/polimer rendszerek esetén, így célnak tekinthető az adalékok szerkezeti hatásának oszcillációs reometriával való kimutatása.

3. Alkalmazott módszerek

- Alapanyag minősítéshez
 - Titrimetria (Savszám és elszappanosítási szám meghatározása)
 - Szemcseméret analízis
 - Inverz gázkromatográfia
 - Gélkromatográfia
 - Pásztázó elektronmikroszkópia
 - FT-IR spektroszkópia
 - Oszcillációs reometria

- A polimerek/blendek vizsgálatához
 - Húzó jellemzők meghatározása
 - Charpy-féle ütőszilárdság meghatározása
 - Folyásindex meghatározása
 - Pásztázó elektronmikroszkópia
 - FT-IR spektroszkópia
 - Oszcillációs reometria

4. Új tudományos eredmények

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 keresztezési 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 keresztezési körfrekvencia adatai alapján bevezettem a „látszólagos molekulatömeg” fogalmát, és megállapítottam, hogy a különböző blendek látszólagos molekulatömege egymáshoz képest becsülhető a keresztezési 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 őrlményt 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) altézispontban 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.

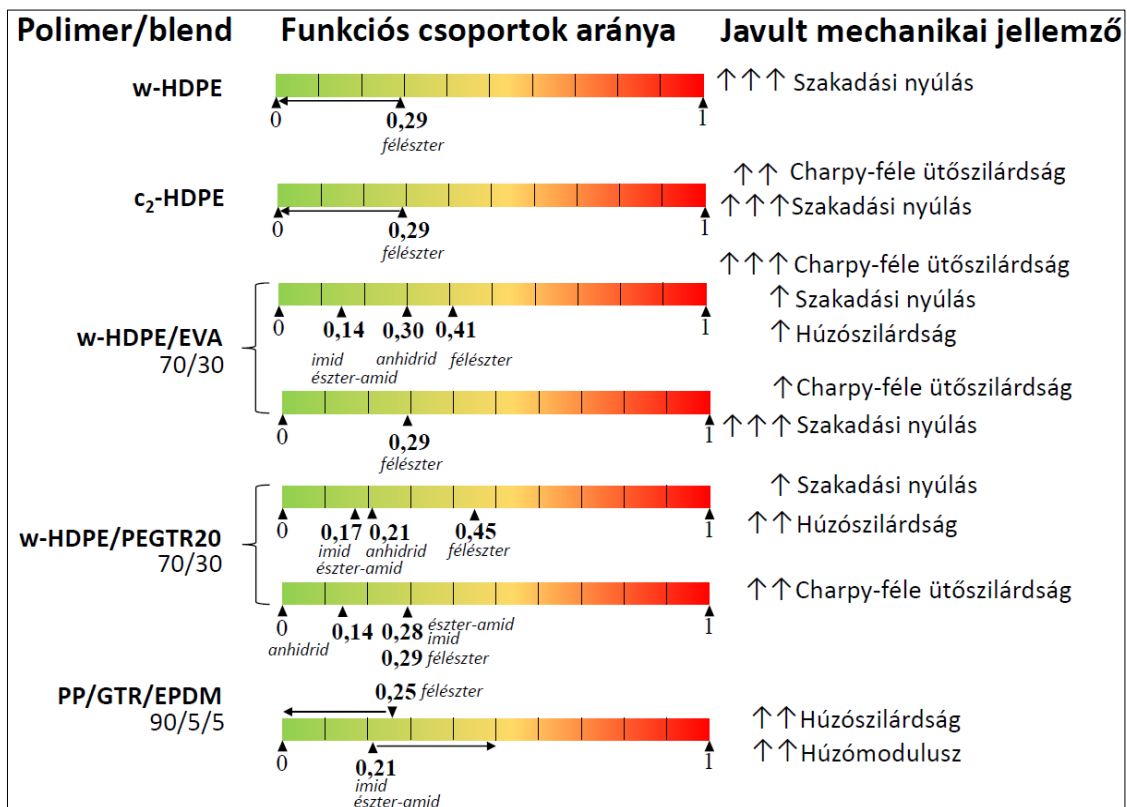
5. Az eredmények gyakorlati hasznosíthatósága

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

Tiszta poliolefin mechanikai jellemzőinek kompatibilizáló adalékkal való javítását megelőzően elegendő lehet az alkalmazandó adalék FT-IR spektrumának kiértékelése, amely alapján becsülhető annak a poliolefinben kifejtett hatása, ez *megkönnyíti az előzetes adalékszelekciót.*

Az oszcillációs reometrián alapuló módszerrel, egyrészt az eltérő szemcseméretű, hulladék elasztomer típusú *örlemények diszpergáltságából adódó homogenitás számszerűsítve kimutatható.* Így meghatározható, *milyen szemcseméret tartományba eső örleményeket érdemes a polimerbe keverni,* annak érdekében, hogy a legjobb mechanikai jellemzőket kapjuk. Másrészt, hulladék HDPE/EVA blendek feldolgozásakor lejátszódó reakciók becsülhetők a feldolgozási idő függvényében, így a *feldolgozási idő optimalizálható.*

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



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

6. Publikációk

A PhD dolgozat alapját képező közlemények

Nemzetközi folyóiratban

1. L. Simon-Stöger, Cs. Varga, E. Greczula, B. Nagy: A journey into recycling of waste elastomers via a novel type of compatibilizing additives, **Express Polymer Letters**, 13, 443-445, **2019. (Q1; IF: 3,083 (2019))**
2. L., Simon-Stöger, Cs. Varga: Valorization of waste polyethylene by blending with ethylene-vinylacetate and incorporating a new type of compatibilizer, **Journal of Vinyl and Additive Technology**, 1-15. <https://doi.org/10.1002/vnl.21806>, **2020. (Q3; IF: 1,550 (2019))**
3. L., Simon-Stöger, Cs. Varga: PE-contaminated industrial waste ground tire rubber: how to transform a handicapped resource to a valuable one, **Waste Management**, 119, 111-121, **2021. (D1; IF: 5,448 (2019))**

Hazai folyóiratban

1. Simon-Stöger, L. Heller, B. Greczula, E. Varga, Cs.: Hulladék gumiőrleményt tartalmazó blendék tulajdonságainak javítása, **Műanyag- és Gumiipari Évkönyv**, XV. évf. 72-80, **2017. ISSN: 1589-6269**
2. Simon-Stöger, L. Mudra, Á.K., Greczula, E. Varga, Cs.: Harmadik komponens hatása hulladék gumiőrleményt tartalmazó poliolefin kompozitokban, **Műanyag- és Gumiipari Évkönyv**, XVI. évf. 88-95, **2018. ISSN: 1589-6269**
3. Simon-Stöger, L., Hangyási, K., Kéri, K., Varga, Cs.: Olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékok hatása polietilén blendékben, **Műanyag- és Gumiipari Évkönyv**, XVII. évf. 43-48, **2019. ISSN: 1589-6269**
4. Varga, Cs., Simon-Stöger, L., Martinecz, R., Katona, A.R.: Kísérleti kompatibilizáló adalékok tanulmányozása oszcillációs reometriával, **Műanyag- és Gumiipari Évkönyv**, **2021. megjelenés alatt**

Egyéb közlemények

Nemzetközi folyóiratban

1. B., Nagy, Cs., Varga, K., Kontos, L., Simon-Stöger: Remarkable role of experimental olefin-maleic-anhydride copolymer based compatibilizing additives in blends of waste PET bottles and polyamide, **Waste and Biomass Valorization**, <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01253-5>, **2020. (Q2; IF: 2,851 (2019))**

Konferencia előadások

Nemzetközi konferencia előadás

1. L., Simon-Stöger, Cs., Varga: Effects of processing temperature on mechanical properties of waste high density polyethylene/ethylene vinyl acetate blends, **44th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering**, Demänovská Dolina, Liptovský Mikuláš, Szlovákia, **2017.** május 22-25. ISBN: 978-80-89597-58-1
2. L., Simon-Stöger, Cs., Varga: A possible way how to effectively combine waste elastomer fillers and waste polyethylene, **2nd International Conference on Energy, Environment and Climate Change**, Pointe Aux Piment, Mauritius, **2017.** július 5-7.
3. L., Simon-Stöger, Cs., Varga: Impact assessment of experimental olefin-maleic anhydride copolymer based additives in elastomer containing waste polyethylene, **Danube Vltava Sava Polymer Meeting**, Bécs, Ausztria, **2017.** szeptember 5-8. ISBN: 978-3-9504017-6-9
4. L., Simon-Stöger, Cs., Varga, L., Bartha, A., Kondor: A useful tool for creating connection between waste rubbers and polyolefins, **Baltic Conference Series**, Stockholm, Svédország, **2018.** május 14-17. ISBN: 978-91-88252-10-4
5. L., Bartha, Cs., Varga, L., Simon-Stöger: The effects of compatibilizer type additives in plastic and rubber composites, **Baltic Conference Series**, Stockholm, Svédország, **2018.** május 14-17. ISBN: 978-91-88252-10-4
6. L., Simon-Stöger, Cs., Varga, B., Nagy, K., Kéri: Novelty in recycling of waste elastomers in HDPE/PP blends by experimental compatibilizers, **22nd International Conference on Composite Materials**, Melbourne, Ausztrália, **2019.** augusztus 11-16.
7. B., Nagy, Cs., Varga, L., Simon-Stöger: Influence of novel types of olefin-maleic-anhydride copolymer based additives in blends of PA and recycled PET, **22nd International Conference on Composite Materials**, Melbourne, Ausztrália, **2019.** augusztus 11-16.
8. L., Simon-Stöger, Cs., Varga: Valorisation of waste polyethylene by blending with ethylene-vinyl acetate and incorporation of a new type of compatibilizer, **16th International Conference on Environmental Science and Technology**, Rodosz, Görögország, **2019.** szeptember 4-7. ISSN: 1106-5516

9. K., Hangyási, Cs., Varga, R., Nagy, L., Simon-Stöger: A novel types of compound for surface treatment of carbon nanotubes for more effective application in polymers, **16th International Conference on Environmental Science and Technology**, Rodosz, Görögország, **2019.** szeptember 4-7. ISSN: 1106–5516

Hazai konferencia előadás

1. Simon-Stöger L., Varga Cs.: Különböző hulladék elasztomer típusú őrlmények hatása hulladék polietilénben, **Pannon Tudományos Nap**, Nagykanizsa, **2016.** október 13.
2. Mudra Á. K., Simon-Stöger L., Varga Cs.: Szén nanocső hatása polietilén/gumi kompozitban: Erősítőanyag vagy töltőanyag?, **PhD hallgatók anyagtudományi napja XVI.**, Veszprém, **2016.** november. 28.
3. Simon-Stöger L., Varga Cs.: Elasztomerek hatása polietilénben, **PhD hallgatók anyagtudományi napja XVI.**, Veszprém, **2016.** november. 28.
4. Simon-Stöger L., Varga Cs.: Hulladék elasztomer-tartalom növelésének hatása hulladék polietilénben, **Műszaki Kémiai Napok**, Veszprém, **2017.** április 25-27.
5. Greczula E., Simon-Stöger L., Varga Cs.: Hulladék elasztomerek alkalmazhatósága polipropilénben, **Műszaki Kémiai Napok**, Veszprém, **2017.** április 25-27.
6. Simon-Stöger L. Varga Cs.: Hulladék polietilénben minőségjavítása etilén-vinil-acetát hozzáadásával, **XI. Országos Anyagtudományi Konferencia**, Balatonkenese, **2017.** október 15-17. ISBN: 978-615-5270-40-6
7. Simon-Stöger L., Kéri K., Varga Cs.: Hulladék elasztomer típusú őrlemény szemcseméretének hatása a mechanikai jellemzőkre polimer blendekben, **Műszaki Kémiai Napok**, Veszprém, **2019.** április 16-18.
8. Simon-Stöger L., Varga Cs.: Hulladék, mint lehetőség: PE szennyező tartalmú gumiabroncs őrlmények értéknövelése kísérleti olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú kompatibilizáló adalék felhasználásával, **PhD hallgatók anyagtudományi napja XIX.**, Veszprém, **2019.** december. 2.