

KOMPATIBILIZÁLÓSZER HATÁSA PS/HDPE POLIMER KEVERÉKEK REOLÓGIAI, MORFOLÓGIAI ÉS MECHANIKAI TULAJDONSÁGAIRA

EFFECTS OF COMPATIBILIZER ON RHEOLOGY, MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES IN POLYSTYRENE-POLYETHYLENE BLEND

Dobrovsky Károly¹, Budinszki Balázs¹, Ronkay Ferenc^{1*}

¹ Polimertechnika Tanszék, Gépészmérnöki Kar, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Magyarország

Kulcsszavak:

kompatibilizálás
SEM vizsgálat
polimer keverék
ütőszilárdság
viszkozitás

Keywords:

compatibilization
SEM
polymer blend
impact strength
viscosity

Cikktörténet:

Beérkezett 2015. november 2.
Átdolgozva 2016. március 11.
Elfogadva 2016. március 12.

Összefoglalás

Kutatásunk célja a vegyes műanyag hulladékban nagy mennyiségben előforduló nagysűrűségű polietilénből (HDPE) és polisztirolból (PS) előállított blend tulajdonságainak vizsgálata, és összehasonlítása a különböző mennyiségű kompatibilizálószerrel tartalmazó összetételek tulajdonságival, tanulmányozva a kompatibilizálás útján történő minőség-növelt újrahasznosítási lehetőségeket két nem-elegyedő polimer esetén. Munkánk során kompatibilizálószerként maleinsav anhidriddel ojtott sztírol-etilén-butadién-sztírolt (SEBS-g-MA) alkalmaztunk, aminek mennyiségét kis lépésközönként változtattuk. Az eltérő kompatibilizálószer tartalmú PS/HDPE keverékek előállítása ömledékállapotban ikercsigás extruderrel történt, majd a granulátumokból fröccsöntéssel próbatestek készültek a reológiai-, a morfológiai- és a mechanikai vizsgálatokhoz. A mérési eredmények ismeretében összefüggéseket állapítottunk meg a kialakult morfológiai struktúra, a reológiai tulajdonságok változása és a mechanikai vizsgálatok eredményei között.

Abstract

In this study two immiscible polymers: polystyrene (PS) and high density polyethylene (HDPE) were blended, which plastics can be found in large quantity in municipal solid waste stream also. Different amount of styrene/ethylene/butylene/styrene block copolymer grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA), as compatibilizer was added to the blends in order to compare the rheology-, morphological- and mechanical properties of blends with and without of additive. The compounding was carried out in a twin screw extruder, after the resulting granules standard specimens were produced with injection moulding machine. A correlation can be revealed between the formed morphology structure at different amount of compatibilizer and the mechanical properties of PS/HDPE blends.

* Dr. Ronkay Ferenc. Tel.: +36 1 463-2462; fax: +36 1 463-1527
E-mail cím: ronkay@pt.bme.hu

1. Bevezetés

A polimerek térhódítása az 1950-es években kezdődött, és az elmúlt 60 évben töretlenül folytatódott. Egyre nagyobb volumenű felhasználásukkal párhuzamosan a képződő műanyag hulladék mennyisége is egyre jelentősebb, ezért fontos a műanyag hulladékok minél nagyobb arányban történő újrahasznosítása, lehetőleg az alapanyag minőségének fenntartása (recycling), vagy javítása (upcycling) mellett [1,2]. Az újrahasznosítás a műanyagipar fontos és gyorsan fejlődő iparágává vált az elmúlt években. A gyors fejlődés részben a politikai szabályzásoknak köszönhető, ugyanis az Európai Unió a tagországok részére irányelveiben arányszámokat írt elő, amelyeket a meghatározott határideig teljesíteni kell [3,4]. Magyarországon a műanyag-feldolgozóipar 87%-ban az úgynevezett tömegműanyagokat dolgozza fel alapanyagként, így a keletkező vegyes műanyag hulladék nagy részét is ezek az anyagfajták képezik [5]. Tömegműanyag a kis- és nagy sűrűségű polietilén (LDPE és HDPE), a polipropilén (PP), a polivinilklorid (PVC), a polisztirol (PS) és a polietilén-tereftalát (PET). A műanyagok tartóssága ellenére a tömegműanyagokból készült termékek átlagos élettartama rövid, a tömegük közel fele egy éven belül megjelenik a hulladékáramban, ami elsősorban a csomagolóanyagok nagy mennyiségű felhasználásából és rövid életciklusából ered [6].

Az újrahasznosítás egyik lehetséges módja a polimer blendek, ötvözetek előállítása vegyes műanyag hulladékból. A polimer keverékek fejlesztése az elmúlt 20-25 évben előtérbe került, köszönhetően a jól beállítható, célzott tulajdonságoknak, amelyek optimalizálási lehetősége szinte korlátlan [7]. A kialakuló előnyös jellemzőket leginkább az összetétel, a határfelületi kölcsönhatások, a morfológiai szerkezet és persze a keveréket alkotó polimerek tulajdonságai befolyásolják [8-10]. Azonban komoly problémát jelent, hogy a polimerek az esetek döntő többségében inkompatibilisek, termodinamikai értelemben nem összeférhetőek egymással. Az ilyen nem elegyedő polimerekből előállított keverékek a kialakuló heterogén szerkezet miatt nem rendelkeznek megfelelő mechanikai és fizikai tulajdonságokkal [11,12]. A keverékek kompatibilitási, összeférhetőségi problémája például kompatibilizálószer alkalmazásával javítható, amelyek a keverékek fizikai és mechanikai tulajdonságai mellett, a kialakuló morfológiai szerkezetet is befolyásolják. Ugyanis a kompatibilizálószer csökkenti a határfelületi feszültséget, biztosítja a finomabb diszperzió kialakulását, és növeli a határfelületek vastagságát, javítva a határfelületi adhéziót. A nagyobb adhézió eredményeként a fázisok jobban együtt tudnak dolgozni, javul a feszültségátvitel, ezáltal javulhatnak a mechanikai tulajdonságok a keverékben [13-15]. A kompatibilizálás előnyös tulajdonság módosító hatási révén, megoldást jelenthet a műanyag hulladékok újrahasznosítására oly módon, hogy a reciklálással gyakran együtt járó minőségromlás (downcycling) helyett, minőség-növekedés valósul meg a keverékben az alkotók mechanikai és fizikai tulajdonságaihoz képest.

A szakirodalomban számos kutatás foglalkozik a kompatibilizálószer keverékekre gyakorolt hatásával [16-22]. A vegyes műanyag hulladékok hasznosítása érdekében Park és társai [16] a kompatibilizálószer hatását vizsgálták 50/50 m% HDPE/PS keverékek esetében. A blend nem-elegyedő fázisaihoz a jobb kapcsolódás érdekében sztirol-etilén-butadién-sztirol (SEBS), valamint maleinsav anhidriddel ojtott sztirol-etilén-butadién-sztirol (SEBS-g-MA) kompatibilizálószer keverték, amelyek koncentrációját 0-20 m% között változtatták. A morfológiai vizsgálatok azt mutatták, hogy a kompatibilizálatlan HDPE/PS keverék esetében a komponensek összeférhetetlensége miatt a fázisok élesen szétváltak, és a mátrixban elosztatott diszpergált szerkezetben nagyméretű közel gömb alakú PS fázisok találhatók. A kompatibilizálószer hozzáadásával és mennyiségének növelésével a fázisok közti határfelületi adhézió javult, a diszpergált részek mérete csökkent, ezáltal egy homogénebb struktúra alakult ki. Ezzel párhuzamosan megfigyelhető volt a mechanikai tulajdonságok változása is, ugyanis a kompatibilizálószer alkalmazásával a húzószilárdság, valamint a húzó rugalmassági modulus értékei csökkenő tendenciát mutatnak a kompatibilizálatlan keverékhez képest, miközben a koncentrációjuk növekedésével a szakadási nyúlás értéke nőtt. Sahnoune és társai [17] hasonló vizsgálatokat végeztek 75/25 tf% arányú HDPE/PS keverékek esetén, ahol kompatibilizálószerként szintén SEBS és SEBS-g-MA adtak a blendékhez. Mind a morfológiai vizsgálatok eredményeiben, mind a szakítóvizsgálatok eredményeiben hasonló tendenciát tapasztaltak. A Charpy-féle hornyolatlan ütőszilárdság a kompatibilizálószer tartalom növekedésével minden összetételnél

növekedett, ugyanis a PS eloszlott fázis méretének csökkenésével, homogénebb szerkezet kialakulásával megszűntek a feszültséggyűjtő helyek. A kompatibilizálószer lassították, illetve megakadályozták a kialakuló repedések továbbterjedését a diszpergált PS fázisok körül, ezáltal rendkívül szívóssá váltak a keverékek.

Jelen kutatásunk célja a vegyes műanyag hulladékban nagy mennyiségben előforduló nagysűrűségű polietilén (HDPE) és polisztirol (PS) termoplasztikus polimerekből előállított blend tulajdonságainak vizsgálata, és összehasonlítása a különböző mennyiségű kompatibilizálószer tartalmazó összetételek tulajdonságival, így tanulmányozva a kompatibilizálás útján történő minőség-növelt újrahasznosítási lehetőségeket két nem-elegyedő polimer esetén. A munkánk során a kompatibilizálószer mennyiségét – eltérően az irodalomban tapasztalt nagy lépésközöktől [16,17] – kis lépésközönként változtattuk, így összesen kilenc eltérő adaléktartalmú keveréket vizsgáltuk, hogyan befolyásolja a kompatibilizálószer tartalom növelése a reológiai, morfológiai és mechanikai jellemzőket.

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok

A kutatás során az 50/50 tf% arányú keverékek előállításához két eltérő folyóképességű nagysűrűségű polietilént és polisztirolt használtunk alapanyagként, így összesen tizennyolc különböző blendet állítottunk elő. A HDPE-TVK jelölésű nagysűrűségű polietilén a Tiszai Vegyi Kombinát Nyrt. által gyártott TIPELIN FS 340-03 típusú alapanyag (sűrűsége 0,935 g/cm³, MFI 0,78 g/10 perc (190°C/5 kg)) volt, amíg a HDPE-UNI jelölés az Unipetrol LITEN MB 87 típusú polietilént (sűrűsége 0,955 g/cm³, MFI 23 g/10 perc (190°C/2,16 kg)) jelöli. A felhasznált PS a Polimerei Europa Edistir N 1840 típusú alapanyaga (sűrűsége 1,05 g/cm³, MFI 10 g/10 perc (200°C/5 kg)). Kompatibilizálószerként maleinsav anhidriddel ojtott sztírol-etilén-butadién-sztírolt (SEBS-g-MA) használtunk (sűrűsége 0,91 g/cm³, MFI 14-28 g/10 perc (230°C/5 kg)), amelyet a Kraton Polymers állított elő, és 9 különböző koncentrációban adtuk hozzá a blendekhez (0 tf%; 0.125 tf%; 0.25 tf%; 0.5 tf%; 1 tf%; 2 tf%; 4 tf%; 6 tf%; 10 tf%)

2.2. Felhasznált berendezések

A különböző SEBS-g-MA tartalmú 50/50 tf% arányú HDPE/PS keverékek elkészítése ömledékállapotban Labtech Scientific LTE 26-44 típusú ikercsigás extruder (csigaátmérő 26 mm, L/D arány 44) segítségével zajlott állandó gyártási paraméterek mellett (emelkedő hőmérséklet profil 230-255°C, csigafordulatszám 75 1/perc, adagoló fordulatszám 40 1/min). Az extruderbe épített hőelemmel a homogenizáló zónában mértük az ömledék aktuális hőmérsékletét, amely minden esetben legfeljebb 3°C-kal maradt el a beállított zónahőmérséklettől. A szerszámból kilépő ömledék hűtése vizes hűtőkádban valósult meg a granulálás előtt, a granulátumok felületén megtapadt nedvesség eltávolítása érdekében a további feldolgozási lépések előtt 2 órán keresztül 60°C-on levegőcirkulációs szárítószekrényben szárítottuk. Az ISO 527 szabványnak megfelelő 10x4 mm keresztmetszetű próbatestek előállítását Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 típusú fröccsöntő géppel végeztük (hőmérséklet profil 210-255°C, szerszám hőmérséklet 40°C, adagsúly 44 cm³, fröccsöntési sebesség 30 cm³/s, átkapcsolási pont 10 cm³, az utónyomás 400 bar HDPE-TVK, illetve 250 bar HDPE-UNI esetén, maradék hűtési idő 20 s, ciklusidő 50 s).

Az alapanyagokból vételezett 6-10 mg tömegű minták termogravimetriai analízisét (TGA) TA Instruments TGA Q5000 IR típusú berendezéssel végeztük el 10°C/perc felfűtési sebesség mellett levegő és nitrogén atmoszférában (50 ml/perc légáram) 30-600°C tartományban.

A reológiai vizsgálatok közül a folyási mutatószám (MFI, MVR) meghatározása a CEAST 7027.000 típusú, számítógép-vezérelt kapilláris plasztométerrel az extrudált granulátum felhasználásával történt. A viszkozitás vizsgálatot a TA AR2000 típusú rotációs reométerrel készítettük el 255°C-on (5 perc várakozási idővel) a 0-10 s⁻¹ nyírósebesség tartományban lineárisan növelt nyírósebesség mellett, amelyhez a fröccsöntött próbatestből vágunk ki megfelelő méretű korongokat.

A blendék morfológiai szerkezetének vizsgálatát a JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével hajtottuk végre. A vizsgálatok előtt a minták arany

bevonatot kaptak. A felvételek a fröccsöntött próbatestek kriogén töretfelületén 15 kV gyorsítófeszültséggel, szekunderelektron üzemmódban készültek.

A mechanikai vizsgálatok közül a szakítóvizsgálatot a Zwick Z20 típusú univerzális szakítógépen végeztük összetételenként 5 próbatest eredményeit átlagolva, ahol a befogók közötti távolság 100 mm, a szakítási sebesség pedig 20 mm/perc volt.

A Charpy-féle hornyolatlan ütővizsgálatokat Ceast Resil Impactor Junior ütőmű segítségével az ISO 179 szabvány szerint végeztük el. A mérés során a 62 mm alátámasztási távolságú mintatartóra helyezett, hornyolatlan 80x10x4 mm méretű szabványos próbatesteket dinamikusan terhelt egy 15 J-os kalapács, amelynek ütési sebessége 3,4 m/s, a bejárési útja pedig 150°. Minden összetétel estén 6 mintát vizsgáltunk.

3. Kutatási eredmények és kiértékelésük

3.1. Termogravimetriai vizsgálatok

A feldolgozásnál az alapanyagok termikus stabilitása fontos tényező. A felhasznált alapanyagok TGA görbéiből meghatároztuk a fontosabb tömegcsökkenéseknél mért hőmérsékleti értékeket (1. táblázat). Megállapítható, hogy a vizsgált alapanyagok közül mind nitrogén, mind levegő atmoszférában a két polietilén jellemezhető a legnagyobb termikus stabilitással, levegő atmoszférában is 300°C környékén volt 1 tömeg% (m%) csökkenés mérhető. A PS termikus stabilitása a legalacsonyabb, azonban a levegő atmoszféra esetén mért 259°C hőmérséklet 1 m%-os csökkenésnél nagyobb, mint a feldolgozás során az extrúziós szerszám és a fröccsöntőgép fűvókájának hőmérséklete. A vizsgált kompatibilizálószer termogravimetriai tulajdonsága a PS és a HDPE műanyagok közé tehető. A kapott eredmények és a PS ajánlott feldolgozási hőmérsékletét figyelembe véve kijelenthető, hogy a keverékek feldolgozása megfelelő volt.

1. Táblázat. Vizsgált alapanyagok termogravimetriai görbéinek eredménye (10°C/perc felfűtési sebesség mellett levegő és nitrogén atmoszférában)

Minta	nitrogén atmoszféra					levegő atmoszféra				
	T _{1%} [°C]	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{csúcs} [°C]	szén [%]	T _{1%} [°C]	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{csúcs} [°C]	szén [%]
HDPE-UNI	403	436	447	475	2,2	297	346	363	406	0,5
HDPE-TVK	404	436	447	476	1,1	294	390	403	424	0,2
PS	283	368	383	415	0,8	259	305	320	379	0,0
SEBS-g-MA	353	403	415	447	1,3	294	332	342	381	0,2

T_{1%}, T_{5%} és T_{10%} a minta 1 m%, 5 m% és 10 m% csökkenésnél mért hőmérséklet

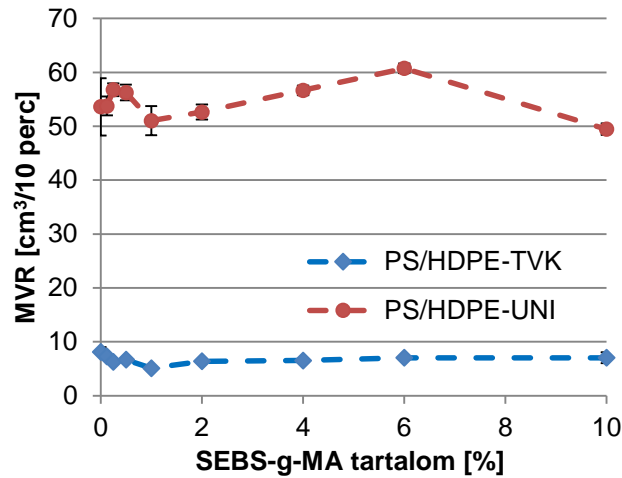
T_{csúcs} a mért termogravimetriai görbe deriváltjának csúcsa

Szén a visszamaradó tömeg 600°C-on

3.2. Reológiai vizsgálatok

Az MFI méréseket minden esetben 255°C-on, 2,16 kg-os terhelés mellett végeztük el, amelyek alapján megállapítható, hogy azonos SEBS-g-MA tartalomnál a HDPE-UNI-t tartalmazó blend nagyobb folyóképességgel (MVR) rendelkezik (1. ábra), a HDPE-UNI nagyobb folyóképessége miatt (2. táblázat). Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy a SEBS-g-MA tartalom függvényében hasonló viselkedést mutatnak a különböző HDPE-t tartalmazó keverékek. Mindkét esetben a SEBS-g-MA hozzáadásával és mennyiségének növekedésével az MVR érték csökken a kompatibilizálatlan összetételhez képest. Ez nem magyarázható a kompatibilizálószer fizikai jelenlétével, ugyanis magas MVR értékkel rendelkezik, ezért valószínűleg az adalékanyag kompatibilizáló hatásának következménye a folyóképesség csökkenés. Azonban a SEBS-g-MA tartalom további növekedésével nő az összetételek folyóképessége, amely két hatás együttes érvényesülése: egyrészt a SEBS-g-MA kötéseket hoz létre a fázisokkal, amelyek a hosszabb molekulaláncok miatt növelnék a keverék viszkozitását, másrészt viszont a SEBS-g-MA nagy folyóképessége is egyre dominánsabb a keverékben (1. ábra). Az eredményekből megfigyelhető az is, hogy a PS/HDPE-UNI keverék MVR értéke az alapanyagok értékeinek közel átlaga, a

keveredési szabálynak megfelelően, míg a PS/HDPE-TVK keverék esetén elsősorban a polietilén kisebb folyóképessége határozza meg a keverék folyóképességét, így jelentősen eltér a komponensek számolt MVR értékeinek átlagától (2. táblázat).

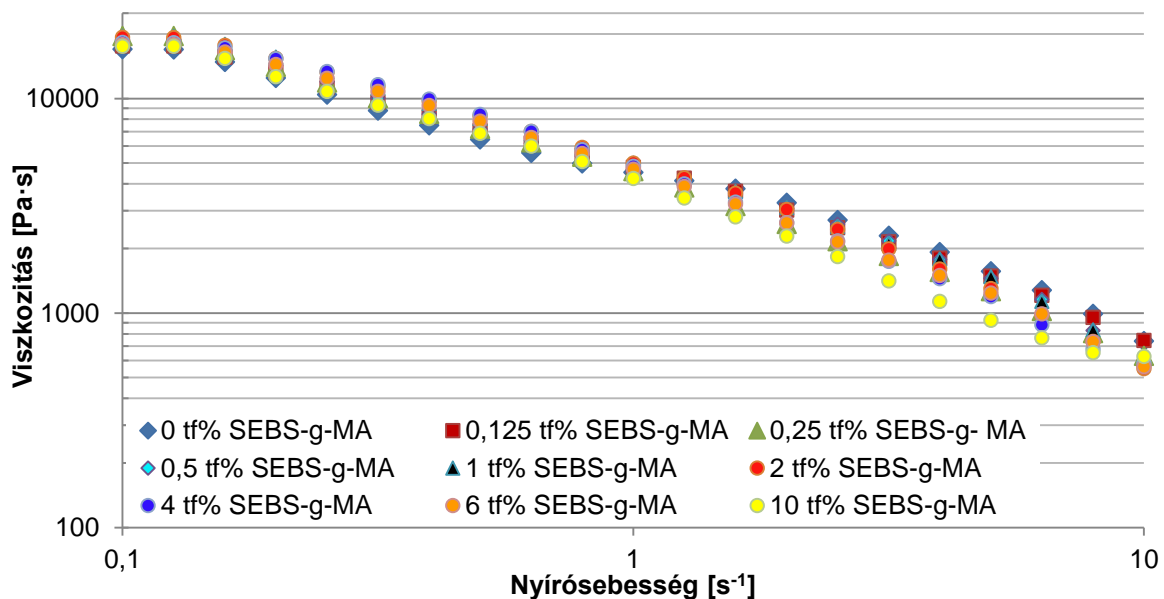


1. ábra. 50/50 tf% PS/HDPE keverékek MVR értékei

2. Táblázat. Az alapanyagok mért MVR értékei 255°C-on és 2,16 kg terhelés mellett

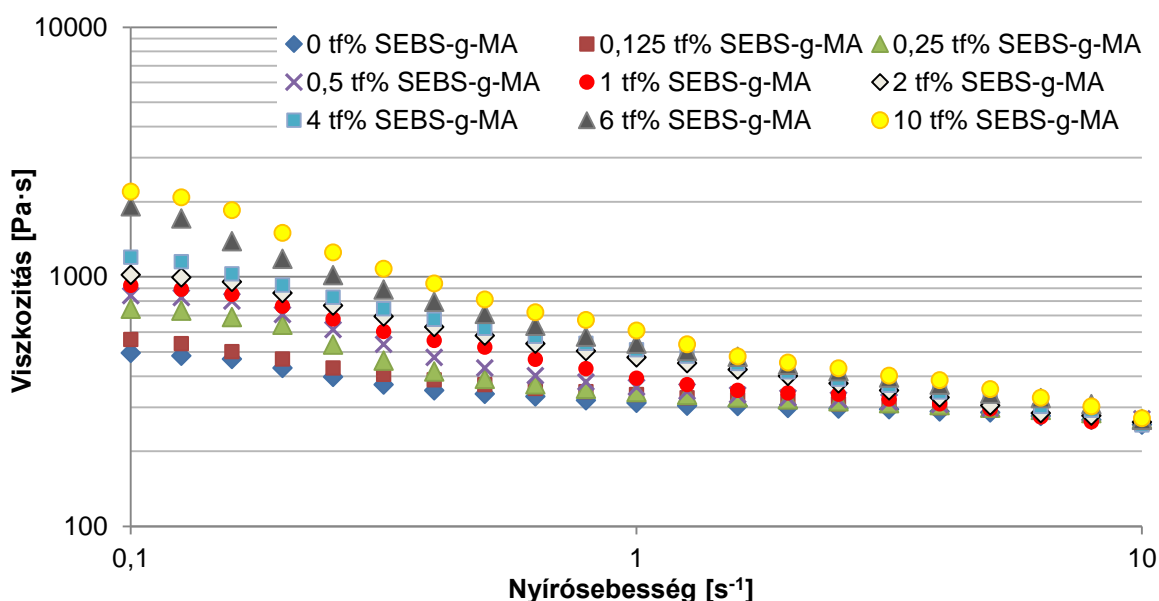
	HDPE-TVK	HDPE-UNI	PS	SEBS-g-MA
MVR [cm³/10 perc]	0,49 ± 0,2	85,18 ± 6,2	51,92 ± 8,8	33,07±0,5

A PS/HDPE-TVK keverékek viszkozitás görbéi (2. ábra) alapján elmondható, hogy a HDPE-TVK nagy viszkozitásának köszönhetően a belőle készített blendék is nagy viszkozitásúak annak ellenére, hogy a PS komponens kis viszkozítású. Az eredmények egy nagyságrenddel nagyobbak a HDPE-UNI-t tartalmazó keverékek viszkozitás értékeinél. Alacsony nyírsebesség tartományban ($0,1-1 \text{ s}^{-1}$) az eltérő kompatibilizálószer tartalom ellenére közel azonos viszkozitás értékeket mértünk, tehát a SEBS-g-MA lényegében nem befolyásolta a viszkozitást. 1 s^{-1} nyírsebesség fölött már nagyobb a különbség a különböző adaléktartalmú keverékek között, például 2 s^{-1} esetén a kompatibilizálatlan blend viszkozitása a legnagyobb ($3271 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), amíg a legkisebb ($2284 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) 10 tf% SEBS-g-MA mennyiségénél volt. Összegezve elmondható, hogy a PS/HDPE-TVK keverékek viszkozitását a kompatibilizálószer lényegesen nem módosította.



2. ábra. A PS/HDPE-TVK keverékek viszkozitás-nyírsebesség görbéi

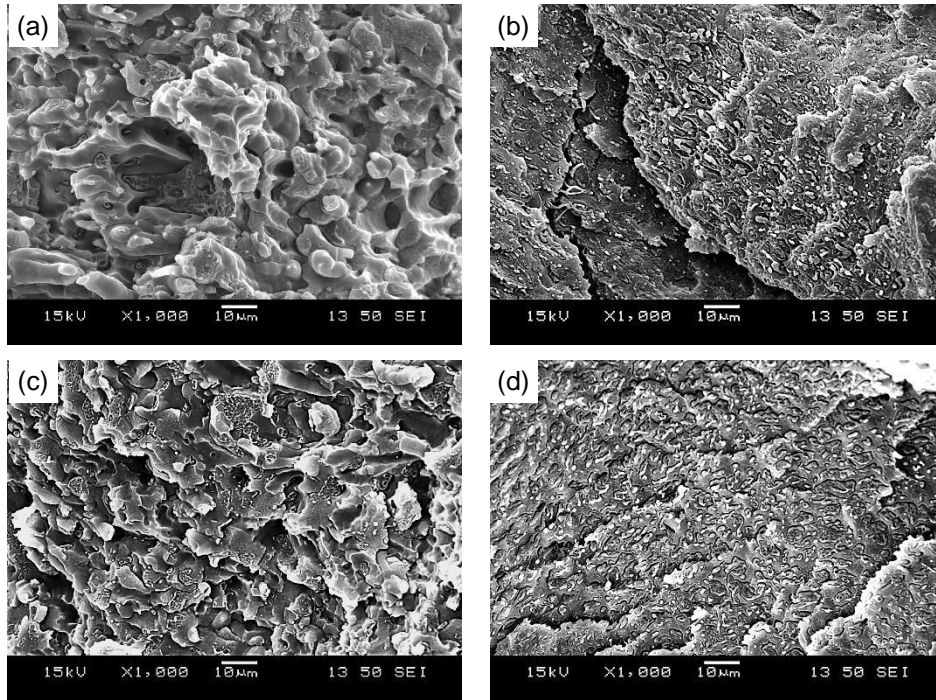
A HDPE-UNI jelölésű polietilént tartalmazó keverékek közül a kompatibilizálatlan összetétel rendelkezik a legkisebb viszkozitással (3. ábra). A SEBS-g-MA hozzáadásával és mennyiségének növelésével párhuzamosa a viszkozitás is növekedett. Kis nyírósebességi tartományban a kompatibilizált keverékek egyre nagyobb viszkozitással jellemezhetők, amely a SEBS-g-MA kompatibilizáló hatására utal. A diagramon jól látható, hogy a $0,1 \text{ s}^{-1}$ nyírósebességnél a kompatibilizálatlan összetétel viszkozitása közel $540 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. A kompatibilizálás eredményként 2 tf% SEBS-g-MA tartalomnál a viszkozitás $957 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, míg 10 tf%-nál majdnem a kompatibilizálatlan blend viszkozitásának négyszerese, $2192 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a mért viszkozitás. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a kompatibilizálószer kapcsolódásokat alakít ki a keveréket alkotó PS és HDPE molekulaláncaival, és a kapcsolódások hatására nő a viszkozitás. Nagyobb nyírósebességek esetén a mért viszkozitási eredmények nem mutatnak jelentős eltérést, tehát a kompatibilizáló hatás csak kis nyírósebességek mellett mutatható ki, nagy nyírások mellett hatása már nem érvényesül, ugyanis a fázisok között létrejövő másodrendű kötések a nyírás hatására könnyebben felszakadnak ömledékállapotban. Korábban kutatásokban is tapasztaltak már az adalékanyag hatására bekövetkező viszkozitás növekedést [23,24].



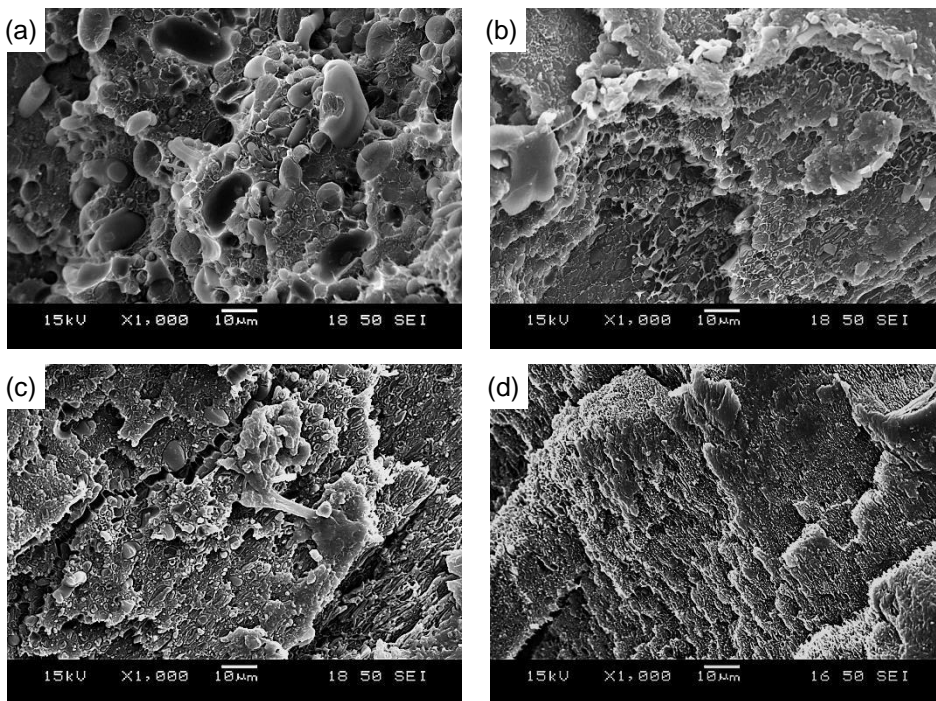
3. ábra. A PS/HDPE-UNI keverékek viszkozitás-nyírósebesség diagramja

3.3. Morfológiai vizsgálatok

A különböző keverékek morfológiai struktúráját a fröccsöntött próbatetek kriogén töretfelületén pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltuk. A SEM felvételek alapján elmondható, hogy mind a HDPE-TVK-t, mind a HDPE-UNI-t tartalmazó keverékekben kialakult a fröccsöntésre jellemző mag-héj szerkezet. A kutatásunkban mindig a nagyobb térfogategységet jelentő mag morfológiai szerkezetváltozását mutatjuk be a keverékekben. A PS/HDPE-TVK keverék mag területein kettős-folytonos struktúra alakult ki (4.(a) ábra) a PS és a HDPE fázisai között. A 4. ábra SEM felvételein látható a kompatibilizálószer PS/HDPE-TVK blendre gyakorolt hatása. Megfigyelhető, hogy a kompatibilizálatlan összetétel durvább morfológiájához képest a SEBS-g-MA tartalom növekedésével egyre finomabb, homogénebb szerkezet alakult ki, ami jobb határfelületi adhézióval és kisebb határfelületi feszültséggel jellemezhető. Már 1-2 tf% adalékanyag tartalomnál finomabbá vált a kialakult kettős-folytonos szerkezet (4.(b)-(c) ábra), amely a kompatibilizálószer arány további növekedésével még jobb eloszlatusú szerkezetet eredményezett (4.(d) ábra), és a próbatest teljes keresztmetszetében közel azonos szerkezet jött létre a mag-héj szerkezet eltűnésével.



4. ábra. 50/50 tf% PS/HDPE-TVK keverékek mag részén készült SEM felvételei: (a) 0% SEBS-g-MA; (b) 1% SEBS-g-MA; (c) 2% SEBS-g-MA; (d) 6% SEBS-g-MA tartalomnál



5. ábra. 50/50 tf% PS/HDPE-UNI keverékek mag részén készült SEM felvételei: (a) 0% SEBS-g-MA; (b) 1% SEBS-g-MA; (c) 2% SEBS-g-MA; (d) 6% SEBS-g-MA tartalomnál

Az 5.(a) ábrán látható, hogy a PS/HDPE-UNI kompatibilizálatlan keverékben a HDPE-TVK-t tartalmazó keverékhez képest más morfológia, a mátrixban elosztatott diszpergált szerkezet jött létre, amelyben a diszpergált fázisok nagyméretű gömbök (4-10 μm). A törés a HDPE és a PS fázisok határfelületén halad végig, ami a fázisok közötti gyenge adhézióra utal. Hasonlóan a nagyobb viszkozitású PS/HDPE-TVK keverékekhez a HDPE-UNI-t tartalmazó blendéknél is a kompatibilizálószer mennyiség növekedésével homogénebb, finomabb morfológia struktúra alakult

ki (5. ábra). Szembetűnő változás ugyancsak 1-2 tf% SEBS-g-MA tartalomnál látható (5.(b)-(c) ábra), ugyanis az elosztatott fázisok mérete csökkent, illetve 2 tf% fölött a törés már nem a határfelületen, hanem az elosztatott fázison keresztülhaladt, ami egyértelműen a SEBS-g-MA kapcsolódást javító hatásának tulajdonítható. Az adalékanyag tartalom növelésével az elosztatott fázisok mérete továbbcsökkent (5.(d) ábra), majd 6 tf%-tól jó közelítéssel állandósult.

3.4. Mechanikai vizsgálatok

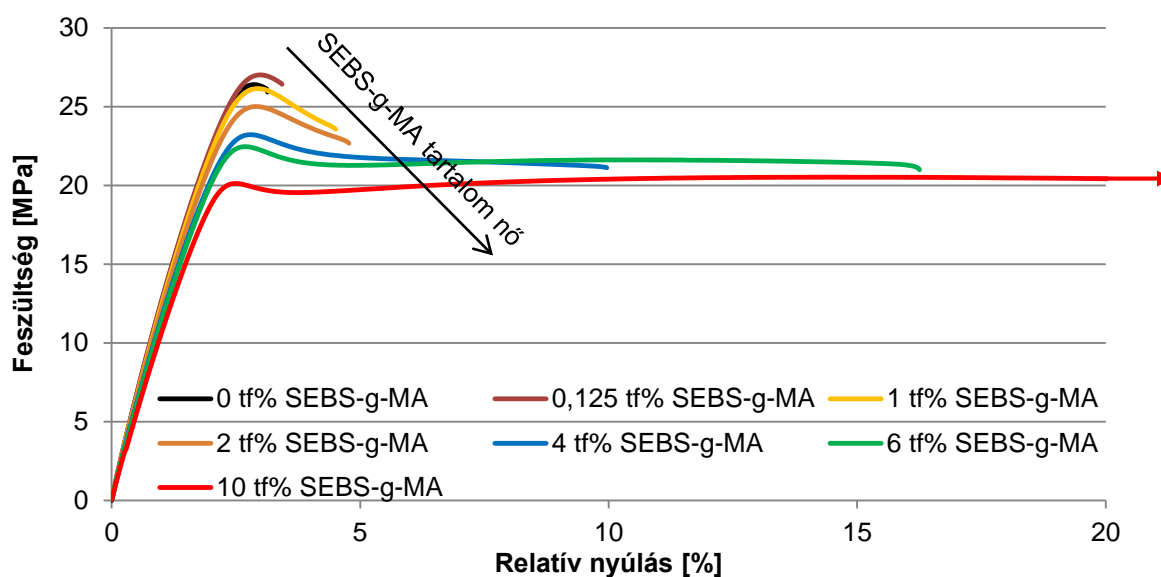
3.4.1. Szakítóvizsgálat

A felhasznált alapanyagok húzószilárdsága és húzó rugalmassági modulusa a 3. táblázatban található. A két HDPE húzószilárdsága közül megegyezik, a húzó rugalmassági modulusban azonban eltérés mutatkozik, amelynek oka, hogy a HDPE-TVK fóliafúvásra szánt műanyag. A PS közül kétszer nagyobb szilárdsággal és modulussal jellemezhető a polietilénekhez képest, amely különbség a keverékek tulajdonságaiban is jelentkezik.

3. Táblázat. Az alapanyagokból készült próbatestek mechanikai tulajdonságai 20 mm/perc szakítási sebességnél

	HDPE-TVK	HDPE-UNI	PS
Húzószilárdság [MPa]	17,51 ± 0,09	20,92 ± 0,25	36,67 ± 2,90
Húzó rugalmassági modulus [GPa]	0,51 ± 0,004	1,04 ± 0,03	1,94 ± 0,16
Szakadási nyúlás [%]	86,9 ± 8	205 ± 52	2,2 ± 0,2

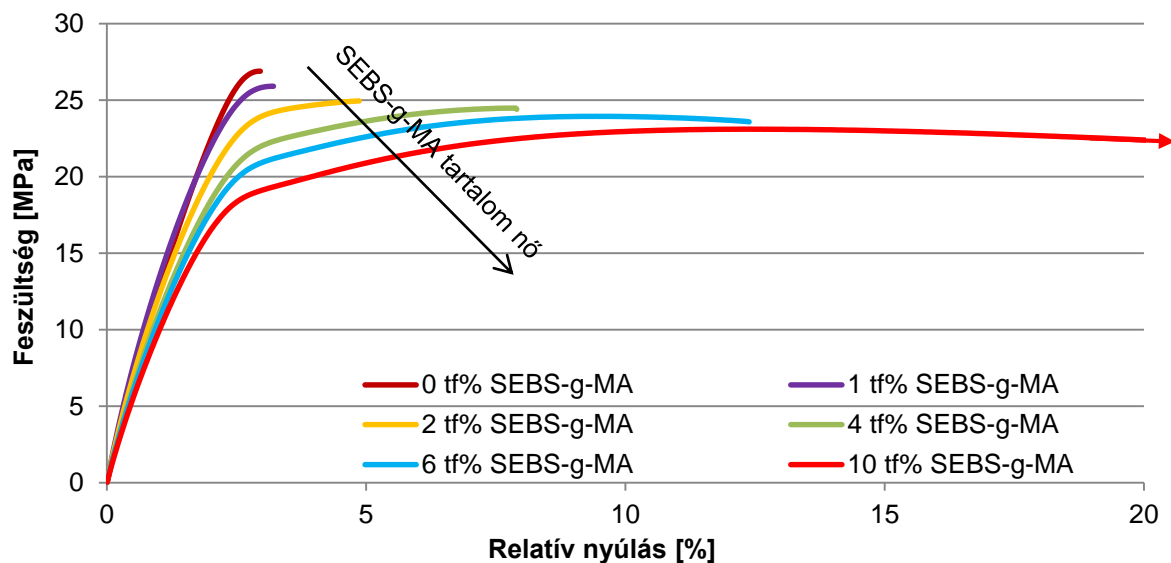
A PS/HDPE-TVK keverékek feszültség-relatív nyúlás görbéi a 6. ábrán láthatók. A kompatibilizálatlan és a kis adalékanyag tartalmú keverékek görbék lefutása hasonló 1 tf% SEBS-g-MA tartalomig, ahol a keverékeket rideg viselkedés, magas maximális feszültség, valamint kicsi szakadási nyúlás értékek jellemzik. 2 tf%-nál a szakítógörbe karakterisztikájában változás figyelhető meg, kis mértékben csökken a maximális feszültség, miközben nő a szakadási nyúlás. Jelentős változás 4 tf% SEBS-g-MA tartalomnál figyelhető meg, ahol a maximális feszültség csökkenése mellett, a szakadási nyúlás megduplázódott. A SEBS-g-MA arányának további növelésével a PS/HDPE-TVK keverék szívóssága tovább javult, és 10 tf%-nál a szakadási nyúlás értéke meghaladta a 30%-ot, a kezdeti 2-3%-os nyúlással szemben.



6. ábra. A PS/HDPE-TVK keverékek szakítógörbéi

A PS/HDPE-UNI keverékek 7. ábrán látható szakítódiagramján hasonló tendencia figyelhető meg, mint a PS/HDPE-TVK keverékek esetén. A SEBS-g-MA tartalom növelésével a keverékek

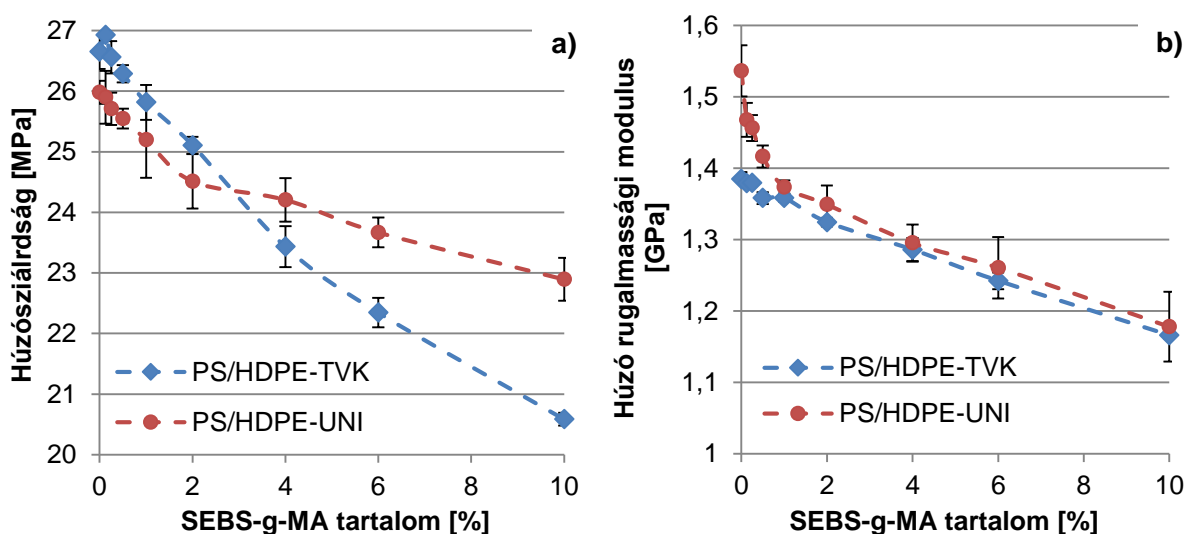
szívósabb viselkedést mutatnak, miközben a húzószilárdság ennél a keveréknél is kismértékben csökkent. A PS/HDPE-UNI blendéknél is megfigyelhető, hogy 2 tf% kompatibilizálószer hozzáadásával a szakadási nyúlás növekedni kezd, miközben a maximális feszültség értéke csökken, azonban kisebb mértékben, mint a HDPE-TVK-t tartalmazó keveréknél. A szakítógörbék ábrázolásával láthatóvá vált, hogy eltérő karakterisztika alakul ki a két eltérő HDPE-nél. A HDPE-TVK esetében mindig kimutatható egy feszültségi csúcs, amely után a feszültség csökken, míg a HDPE-UNI esetén csak egy törés, amely után a feszültség enyhén tovább növekedik. Ez az eltérés feltehetően a két HDPE viszkozitás különbségéből adódik, ugyanis a nagyobb folyóképességű HDPE-UNI kisebb ellenállást fejt ki a terheléssel szemben, mint a jelentősen kisebb folyóképességű HDPE-TVK, amelynél a HDPE fázisok deformálásához nagyobb erő szükséges. Mindazonáltal kijelenthető, hogy a SEBS-g-MA tartalom növekedésével a PS/HDPE-TVK blendék szívóssága is nőtt.



7. ábra. A PS/HDPE-UNI keverékek feszültség-relatív nyúlás diagramja

A szakítóvizsgálat eredményeiből a mechanikai jellemzők közül a szakadási nyúlást (4. táblázat), a húzószilárdságot és a húzó rugalmassági modulust vizsgáltuk. A HDPE-TVK-t tartalmazó összetételeknél a húzószilárdság értéke kismértékben csökken 1 tf% SEBS-g-MA tartalomig, viszont 2 tf%-nál közel 6%-os csökkenés figyelhető meg a kompatibilizálatlan keverékekhez képest, amely a SEBS-g-MA tartalom további növekedésével egyre nagyobb mértékűvé vált (8.(a. ábra). 10 tf% kompatibilizálószer mennyiségénél volt mérhető a legkisebb húzószilárdság, ugyanis az adalékanyag tartalom növelésével a blendék egyre szívósabb viselkedést mutattak. A kompatibilizálatlan keverék 26,65 MPa húzószilárdság értékéhez képest a 10 tf%-nál 20,59 MPa-t mértünk, ami közel 23%-os csökkenést jelent. A csökkenés feltehetően a morfológiai szerkezet megváltozásával magyarázható, ugyanis a SEBS-g-MA tartalom növekedésével homogénebbé vált a szerkezet, valamint a fröccsöntésre jellemző mag-héj szerkezet eltűnt. A PS/HDPE-UNI keverékekénél a kompatibilizálószer tartalom növekedésével folyamatos húzószilárdság csökkenést tapasztaltunk. A csökkenés mértékében 2 tf%-nál egy töréspont látható, ugyanis 2 tf% alatt nagyobb mértékben csökkentek a húzószilárdság értékek. Összevetve a kompatibilizálatlan keverék 25,98 MPa értékét a 10 tf% SEBS-g-MA-t tartalmazó összetétel 22,89 MPa értékével megállapítható, hogy a kompatibilizálás hatására 12%-os csökkenés történt a keverék húzószilárdságában, amely csökkenés a HDPE-TVK-t tartalmazó keverékekhez képest kisebb mértékű. A húzószilárdság csökkenését a HDPE-TVK esetében nagyobb mértékben befolyásolta a kompatibilizálószer jelenléte, ezért a kompatibilizálatlan esetben a nagyobb húzószilárdsággal rendelkező PS/HDPE-TVK keverék a SEBS-g-MA tartalom növekedésével 4 tf%-tól már kisebb húzószilárdsággal rendelkezik, mint a PS/HDPE-UNI blend. Tehát a HDPE-UNI-t tartalmazó keverék kevésbé érzékeny a kompatibilizálószer jelenlétére a húzószilárdság tekintetében.

Ahogy a 8.(b) ábrán is látható, mindkét HDPE esetén a legnagyobb húzó rugalmassági modulusa a kompatibilizálatlan keveréknek van. Amíg a HDPE-UNI keverék esetén 1,54 GPa volt a húzó rugalmassági modulus értéke, addig a PS/HDPE-TVK keveréknél 1,38 GPa-t mértünk, tehát a PS/HDPE-UNI keverék 11%-kal nagyobb modulussal rendelkezett. A kompatibilizálószer tartalom növekedésével a HDPE-TVK-nál kisebb, míg a HDPE-UNI esetében nagyobb mértékben csökkent a húzó rugalmassági modulus a kompatibilizálatlan keverékhez képest: a PS/HDPE-TVK esetén 1,38 GPa-ról 1,17 GPa-ra csökkent a modulus, miközben a PS/HDPE-UNI-nál 1,54 GPa-ról 1,18 GPa-ra változott, ami az első esetben közel 15%-os csökkenést, míg a második esetben 23%-ost eredményezett. A 8.(b). ábrán megfigyelhető, hogy 1 tf%-os SEBS-g-MA tartalomtól közel azonos a két különböző HDPE-t tartalmazó blendék modulusa, ami feltételezhetően annak köszönhető, hogy a morfológia mindkét esetben a kompatibilizálószer mennyiség növekedésével finomabbá és homogénebbé válik. A PS/HDPE-UNI keverékek húzó rugalmassági modulusa és húzószilárdsága a kompatibilizálószer tartalom növekedésével hasonló tendencia szerint csökkent, azonban a modulus értékeket tekintve a töréspont itt 1 tf%-nál látható.



8. ábra. A PS/HDPE blendék a) húzószilárdsága és b) húzó rugalmassági modulusa a kompatibilizálószer tartalom függvényében

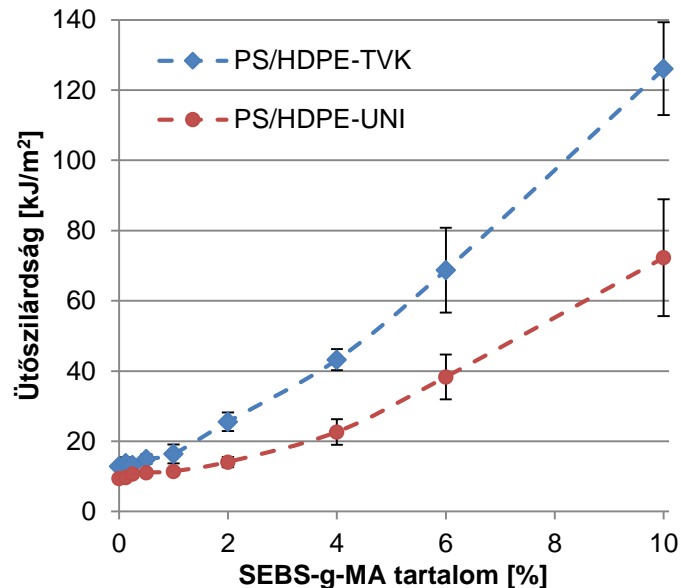
4. Táblázat. PS/HDPE blendék szakadási nyúlása a kompatibilizálószer tartalom függvényében

	SEBS-g-MA kompatibilizálószer tartalom [%]								
	0	0,125	0,25	0,5	1	2	4	6	10
PS/HDPE-TVK	3,33 ± 0,2	3,71 ± 0,3	3,61 ± 0,1	3,83 ± 0,2	4,59 ± 0,7	5,24 ± 0,8	9,38 ± 1,1	15,96 ± 0,9	34,75 ± 7,0
PS/HDPE-UNI	2,67 ± 0,2	2,80 ± 0,1	2,73 ± 0,1	2,88 ± 0,1	3,40 ± 0,2	4,80 ± 0,2	7,30 ± 1,12	10,28 ± 2,4	16,68 ± 3,7

3.4.2. Hornyolatlan Charpy-féle ütővizsgálat

A Charpy-féle hornyolatlan ütővizsgálat eredményei azt mutatják, hogy az ütőszilárdság a SEBS-g-MA tartalom növekedésével jelentősen növekedett a kompatibilizálatlan összetételek értékeihez képest (9. ábra). Azonban a növekedés mértéke 1 tf% kompatibilizálószer tartalomig nem számottevő egyik HDPE típus esetében sem. 2 tf%-nál a HDPE-TVK-t tartalmazó keverék ütőszilárdsága már a duplájára növekedett, és a HDPE-UNI-t tartalmazó blend ütőszilárdsága is kismértékben növekedni kezdett. 4 tf%-nál a HDPE-UNI esetében is jelentős növekedés mutatható ki. Mindkét HDPE-nél az ütőszilárdság ugrásszerű növekedése valószínűleg a morfológia megváltozásával magyarázható, ugyanis a kisebb folyóképességű HDPE esetén 2 tf%-nál már az átmeneti zónában is folytonos struktúra alakult ki, amíg 1 tf%-nál még megmaradt diszpergált/mátrix szerkezet, amelyben az eloszlott részek elnyújtott csepp formájúak voltak. A

HDPE-UNI esetén a SEM felvételeken (5. ábra) az látható, hogy az 1 tf%-os keverékhez képest 2- illetve 4 tf%-nál homogénebb, finomabb morfológia alakult ki, tehát valószínűsíthetően a homogénebb struktúrának köszönhető az ütőszilárdság emelkedése, valamint a SEBS-g-MA már önmagában is javítja a keverékek ütőszilárdságát, hiszen még a HDPE-nél is szívósabb a butadién részek miatt. A SEBS-g-MA tartalom további növekedésével mindkét HDPE típus esetében az ütőszilárdság értéke megtöbbszöröződött. A HDPE-TVK esetében 12,91 kJ/m²-ről 126,1 kJ/m²-re nőtt az ütőszilárdság 10 tf% kompatibilizálószer tartalomnál, ami közel tízszeres növekedés, amíg a HDPE-UNI-nál 9,42 kJ/m²-ről 72,3 kJ/m²-re nőtt, tehát majdnem nyolcszoros az ütőszilárdság értéke a kompatibilizálatlan keverékhez képest. Vagyis a kisebb folyóképesű HDPE esetén hatékonyabbnak bizonyult a SEBS-g-MA, ami a PS/HDPE-TVK keverékek finomabb morfológiai szerkezetével magyarázható.



9. ábra. A PS/HDPE keverékek ütőszilárdságának változása a kompatibilizálószer tartalom függvényében

4. Összefoglalás

Jelen kutatásunkban a vegyes műanyag hulladékban nagy mennyiségben előforduló polisztirolból és nagysűrűségű polietilénből előállított keverékek kompatibilizálás útján történő minőség-növelt újrahasznosítási lehetőségeit mutattuk be. A reológiai vizsgálatok eredményei alapján a PS/HDPE-TVK keverékben a kompatibilizálószer nem okozott jelentős változást, amíg a kisebb viszkozitású HDPE-UNI/PS keverékeknél a SEBS-g-MA tartalom növekedésével a viszkozitás szignifikánsan növekedett. A morfológiai vizsgálatok során arra a megállapításra jutottunk, hogy a kompatibilizálószer tartalom növekedésével a határfelületi adhézió javult, a határfelületi feszültség és a diszpergált fázisok mérete csökkent, amelyek következtében a keverékek morfológiai szerkezete egyre homogénebbé vált. A morfológia megváltozása hatással volt a keverék mechanikai tulajdonságaira is. A kompatibilizálás hatására a keverékek szívósabb viselkedést mutatattak, amelyet az ütőszilárdság és szakadási nyúlás növekedése támasztott alá; miközben a húzószilárdság és a húzó rugalmassági modulus a SEBS-g-MA tartalom növekedésével kismértékben csökkent. A két eltérő polietilént tartalmazó keverékeket összehasonlítva a nagyobb viszkozitású HDPE-TVK-ből készült keverékeknél nagyobb növekedést értékünk el az ütőszilárdság esetében, mint a kisebb viszkozitású HDPE-UNI felhasználása esetén. Tehát a PS/HDPE keverékek bizonyos tulajdonságait kompatibilizálószer hozzáadásával sikerült nagymértékben javítanunk, miközben más tulajdonságok nem, vagy csupán kis mértékben változtak. Ezek eredményeként megvalósítható a minőség-növelt újrahasznosítás lehetősége.

Köszönetnyilvánítás

A vizkozitás mérések lehetőségének megteremtésért köszönettel tartozunk a BME Szerves Kémia és Technológia Tanszéknek. A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 azonosító számú "Nemzeti Kiválóság Program - Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program" című kiemelt projekt által nyújtott személyi támogatással valósult meg. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. A kutatás infrastruktúrája az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA K 109224) által biztosított forrásból valósult meg.

Irodalomjegyzék

- [1] Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai. Műegyetemi Kiadó (2007).
- [2] Iván B.: Polimerek, mint a jövő másodlagos alapanyagai. Magyar Kémiai Folyóirat **112**, 157-160 (2006).
- [3] Macskásiné Éltető É.: A műanyag reciklálás műszaki és gazdasági helyzete (Merre tart a világ műanyagipara a K 2013 idején). Műanyag és Gumi **51**, 15-18 (2014).
- [4] Lukács P., Ronkay F.: A gépjármű recycling aktuális feladatai a szerves hulladékok hasznosítása vonatkozásában. Műanyag és Gumi **46**, 70-73 (2009).
- [5] Buzási L.: Műanyag-feldolgozás Magyarországon 2013-ban. Műanyag és Gumi **51**, 245-253 (2014).
- [6] Ronkay F., Dobrovsky K., Toldy A.: Műanyagok újrahazsnosítása. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (2015).
- [7] Chirawithayaboon A., Kiatkamjornwong S.: Compatibilization of HIPS/HDPE blends by SEBS block copolymer. Journal of Applied Polymer Science **91**, 742-755 (2004).
- [8] Pukánszky B., Móczó J.: Műanyagok. Typotex Kiadó, Budapest (2011).
- [9] Dobrovsky K., Ronkay F.: Effects of SEBS-g-MA on rheology, morphology and mechanical properties of PET/HDPE blends. International Polymer Processing **30**, 91-99 (2015).
- [10] Jánoki G., Ronkay F.: Nem elegyedő polimer keverékek szerkezete és mechanikai tulajdonságai. Anyagvizsgálók Lapja **20**, 16-21 (2010).
- [11] Utracki L. A.: Polymer Blends Handbook. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999).
- [12] Mekhilef N., Verhoogt H.: Phase inversion and dual-phase continuity in polymer blends: theoretical predictions and experimental result. Polymer **37**, 4069-4077 (1996).
- [13] Olabisi O.: Handbook of Thermoplastics. Marcel Dekker Inc., New York (1997).
- [14] Ju M. Y., Chang F. C.: Compatibilization of PET/PS blends through SMA and PMPI dual compatibilizers, Polymer **41**, 1719-1730 (2000).
- [15] Dobrovsky K., Ronkay F.: Toughness improvement in ternary HDPE/PS/PET polymer blends with compatibilizer. Acta Technica Jaurinensis **8**, 36-46 (2015).
- [16] Ha C. S., Park H. D., Kim Y., Kwon S. K., Cho J. W.: Compatibilizer in polymer blends for the recycling of plastics waste I: Preliminary studies on 50/50 wt% virgin polyblends. Polymers for Advanced Technologies **7**, 483-492 (1995).
- [17] Sahnoune F., Lopez Cuesta J. M., Crespy A.: Improvement of the mechanical properties of an HDPE/PS blend by compatibilization and incorporation of CaCO₃. Polymer Engineering and Science **43**, 647-660 (2003).
- [18] Rek V., Vranjes N., Slouf M., Fortelny I., Jelcic Z.: Morphology and properties of SEBS block copolymer compatibilized PS/HDPE blends. Journal of Elastomers and plastics **40**, 237-251 (2007).
- [19] Xu S. A., Tjong S. C.: Impact and tensile properties of SEBS copolymer compatibilized PS/HDPE blends. Journal of Applied Polymer Science **68**, 1099-1108 (1998).
- [20] Xu S. A., Tjong S. C.: Polystyrene/High density polyethylene blends compatibilized by a tri-block copolymer I. properties and morphology. Polymer Journal **30**, 552-558 (1998).
- [21] Xu S. A., Tjong S. C.: Effect of compatibilizer content on the tensile properties and fracture toughness of high density polyethylene/polystyrene blends. Polymer Journal **32**, 208-214 (2000).
- [22] Dobrovsky K.: Upcycling of polymer waste from automotive industry. Periodica Polytechnica Mechanical Engineering **55**, 73-77 (2011).
- [23] Lin X., Qian Q., Xiao L., Chen Q., Huang Q., Zhang H. : Influence of reactive compatibilizer on the morphology, rheological, and mechanical properties of recycled poly(ethylene terephthalate)/polyamide 6 blends. Journal of Macromolecular Science, Part B **53**, 1543-1552 (2014).
- [24] Jafari S.H., Yavari A., Asadinezhad A., Khonakdar H.A., Böhme F.: Correlation of morphology and rheological response of interfacially modified PTT/m-LLDPE blends with varying extent of modification. Polymer **46**, 5082-5093 (2005).