

## Ütésálló poli(etilén-tereftalát) előállítása hulladék felhasználásával

**Bocz Katalin**<sup>1</sup>, **Ronkay Ferenc**<sup>2,3</sup>, **Decsov Kata Enikő**<sup>1</sup>, **Molnár Béla**<sup>2,3</sup>, **Marosi György**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Vegyészmérnöki és Biomérnöki kar, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

<sup>2</sup> IMSYS Mérnöki Szolgáltató Kft. 1033 Budapest, Mozaik utca 14/a.

<sup>3</sup> Polimertechnika Tanszék, Gépészmérnöki Kar, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

A poli(etilén-tereftalát) (PET) felhasználásból származó jelentős mennyiségű és változó minőségű – akár jelentősen degradált – hulladék (szelektív lakossági hulladék, ipari hulladék, vagy akár felszíni/tengeri hulladék) újrahasznosítása napjaink lényeges kihívása. Az újrafeldolgozás során rendszerint az anyag jelentős mértékű ridegedése tapasztalható, amely korlátozza annak felhasználási lehetőségeit. Előnyös tulajdonságú műanyagok előállítása újrahasznosított PET-ből ezért különösen fontos és aktuális célkitűzés, amely megvalósítását tovább ösztönzik az egyre szigorodó jogi előírások mellett az originális polimer alapanyagok egyre növekvő ára is.

A BME kutatói által kifejlesztett új eljárás esetében éppen a hulladék PET frakció járul hozzá a műanyagtermék ütésállóságának kiemelkedő – az ABS, a HDPE és a PA6 értékeit meghaladó – növeléséhez (30–50 kJ/m<sup>2</sup>), egyúttal – a kevesebb felhasznált reaktív adalék folytán – közel 20%-os költségcsökkenést is eredményezve. A megoldás kulcsa, hogy a degradált PET hulladékot jellemző csökkent molekulatömegű polimer láncok nagyobb mozgékonyságának, illetve reaktivitásának révén a reaktív ütésállóság-növelő adalék hatékonysága fokozható. A technológia ilyen módon megoldást nyújt az akár nagymértékben degradálódott, piacképtelen PET hulladék termelékeny, folyamatos üzemű, és ennél az anyagnál korábban nem jellemző módon (pl. fröccsöntés vagy 3D nyomtatás) történő gazdaságos újrafeldolgozására.

*Tárgyszavak: poli(etilén-tereftalát); újrahasznosítás; degradáció; határfázis; ütőszilárdság-növelés.*

### 1. Bevezetés

A poli(etilén-tereftalát) (PET) globális termelése minden évben növekszik, 2017-ben meghaladta a 30 millió tonnát [1]. Mivel a PET kiemelkedő szerepet játszik az egyszer használatos csomagolóanyagok gyártásában [2], így a belőle képződő hulladék mennyisége is rohamosan növekszik. A PET-hulladék hosszabb életciklusú termékekké történő feldolgozása – elsősorban az elektronikai- és az autóipar számára [3,4] – fontos lépést jelent a körkörös gazdaság felé [5]. Ezekben az iparágakban a fröccsöntés a legelterjedtebb műanyag-feldolgozási technológia, ami viszont vastagabb falú PET termékek esetében problematikus, mivel az anyag fröccsöntött formában különösen törékeny és repedésre érzékeny [6–8]. Továbbá a PET örlemény termomechanikai újrafeldolgozása során bekövetkező elkerülhetetlen degradáció

(az instabil észtercsoportok nagy száma miatt termikus és hidrolitikus) csökkenti az átlagos molekulatömeget és növeli a kristályosodás sebességét, ezáltal a kristályos frakció részarányát az újrahasznosított termékben [6,9,10], ami még kisebb ütésállóságot eredményez.

Az elasztomerekkel történő keverés széles körben alkalmazott megoldás a törekeny polimerek szívósítására [11–14]. Általában az elosztatott rugalmas részek kétféleképpen növelhetik a szívósságot: mikrorepedések (crazing) és folyási sávok kialakításával (nyírási folyás) [13]. A diszpergált gumirészecskék funkciója kettős [15]: egyrészt helyi feszültségkoncentrációt kell előállítaniuk, másrészt propagálniuk kell a kavitációt vagy határfelületi elválást, és ezáltal megváltoztatniuk a környező mátrixanyag feszültség állapotát, amely lehetővé teszi egy teljes deformációs mechanizmus megvalósulását [8]. A módosított deformációs mechanizmus jellege nagymértékben függ a keverék összetételétől és szerkezetétől, amelyet főként a gumifázis típusa [16], aránya és mérete [17–21], az elosztatott részecskék közötti távolság [8,13,15,18,22], továbbá a felületek közötti kölcsönhatások és a mátrixpolimer hurkolódottsága – fizikai térhálójának sűrűsége [8,13,23] – is befolyásol. Egyes tanulmányok rámutattak arra, hogy a feldolgozás során keletkező gumi részecskeméret és a részecskék közötti kritikus távolság szintén a mátrix molekulatömegének függvénye [16,24,25]. Megállapítást nyert, hogy nagyobb molekulatömeg esetén az ütőszilárdság növeléshez szükséges hatékony részecskeméret-tartomány szélesebb, és ezáltal szívósabb viselkedés érhető el.

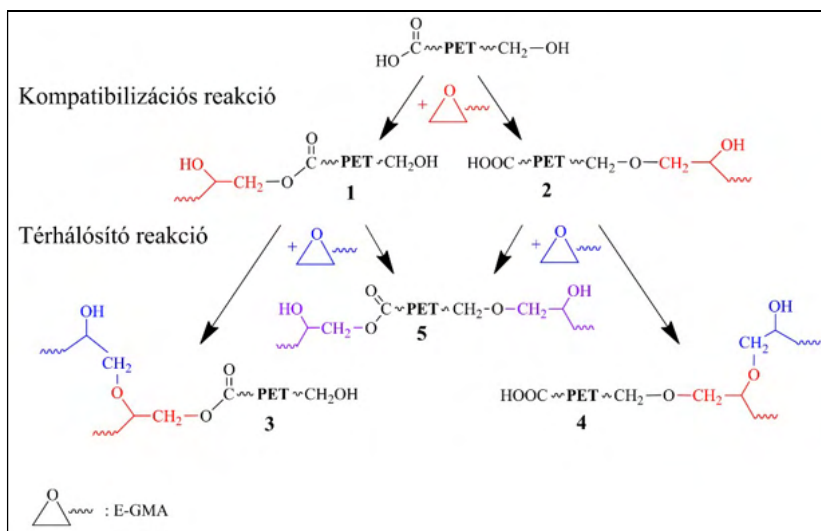
Mivel a hőre lágyuló poliészterek hidroxil- és karboxilcsoportjai erősen polárosok, míg az elasztomer fázis a funkcionális csoportok hiánya miatt általában apoláris, a határfelületi feszültség nagy, ami reaktív kompatibilizálást tesz szükségessé [8,26–28]. Ez megvalósítható olyan funkcionális elasztomerek alkalmazásával, amelyek közvetlen kapcsolatot biztosítanak;

- a mátrix és az elosztatott fázis között, vagy
- egy harmadik komponenssel, amely kompatibilis legalább az egyik komponenssel, és amelyek reagálhatnak a többi komponens funkcionális csoportjaival [26,29,30].

Loyens és Groeninckx három tanulmányban számoltak be a PET ütésállóságának reaktív kompatibilizációval történő fokozásáról [8,12,26]. Kísérleteik során reaktív extrudálással állítottak elő glicidil-metakriláttal (GMA) ojtott etilén-propilén kaucsukot (EPR-g-GMA) és különböző GMA-tartalmú etilén-glicidil-metakrilát (E-GMA) kopolimereket. Hasonlóan más kutatókhoz [11,28,31,32], azt tapasztalták, hogy az ömledékkeverés során a GMA reagál a PET hidroxil- és karboxilcsoportjaival, ojtott kopolimereket létrehozva annak határfelületén, és így csökkenti az elosztatott gumifázis átmérőjét. Ezt a jelenséget a fázisok közötti erős határfelületi kölcsönhatással magyarázták, amely gátolja a határfelületek mobilitását, ezáltal csökkentve a diszpergált cseppek interakcióját és koaleszcenciáját. Megállapították, hogy a kompatibilizálás után az E-GMA fázisban egy második (hidroxil/epoxid) térhálósodási reakció is végbemehet [26,33,34] (*l. ábra*).

Ezek a reakciók befolyásolják a létrejövő struktúrát, mivel a létrejövő térháló hatására az elosztatott fázisok viszkózusabbá és kevésbé deformálhatóvá válnak, megakadályozva a cseppek felbomlását, ami elnyújtott alakú, durva morfológiájú részecskéket és fokozott nyomatékválaszokat eredményez a feldolgozás során [26,35]. Számos tanulmány összpontosít az etilén-butil-akrilát-glicidil-metakrilát terpolimer (EBA-GMA) kompatibilizálási reakciójára és térhálósodására, poliészterben történő elosztatása során [27,28,35,36]. Liu és mtsai. [18] kiemelkedő (35-szörös) javulást tapasztaltak a bemetszett Izod ütőszilárdság eredményekben, amikor 15 tömeg% EBA-GMA-t és 5 tömeg% cink-ionomert alkalmaztak magas feldolgozási

hőmérsékleten, miközben a szakítószilárdság és a modulus nem változott jelentősen. Zong és mtsai. [31] is EBA-GMA-t alkalmaztak a 0,90 dl/g belső viszkozitású (IV) PET ütőszilárdságának növelésére. 20 tömeg% EBA-GMA tartalom mellett 26-szoros ütőszilárdság-növekedését sikerült elérniük. A keverék extrudálása során észlelt megnövekedett feldolgozási nyomaték alapján kémiai reakciót feltételeztek a PET láncvégei és az EBA-GMA epoxi csoportjai között. Cheng és mtsai. [37] EBA-GMA terpolimer hozzáadásával javították az üvegszállal erősített újrahasznosított PET (IV értéke 0,65 dl/g) kompozitok szívósságát. A terpolimer tartalom fokozatos – 0 tömeg%-ról 16 tömeg%-ra – történő növelésével az ütőállóság közel lineáris növekedését állapították meg.



1. ábra A kompatibilizációs és térhálósító reakciók sémája

Mindazonáltal a poliészterek reaktív ütőszilárdság-növelésére irányuló kutatómunkák során még nem vizsgálták a mátrixanyag molekulatömegének potenciális hatását az EBA-GMA kompatibilizációs és térhálósodási reakcióinak alakulására és közvetetten az ütőszilárdság-növelés hatékonyságra. Fő célunk nagy teljesítményű, csökkentett adaléktartalmú másodlagos alapanyagok kifejlesztése, amelyek ökológiailag és gazdaságilag egyaránt előnyös alternatívát nyújtanak az originális műanyagokkal szemben. Ennek érdekében, nagymértékben degradált, ugyanakkor nagyobb számú funkcionális végcsoporttal és nagyobb molekuláris mozgékonyssággal jellemezhető hulladék PET frakciók határreteg módosító „köztifázisként” történő alkalmazását javasoljuk az EBA-GMA reaktív szívósító adalék hatékonyságának növelésére.

## 2. Anyagok és módszerek

### 2.1. Felhasznált anyagok

Reaktív ütőszilárdság-növelő adalékként Elvaloy PTW (DuPont, USA) típusú EBA-GMA-t használtunk, 5,25 tömeg% GMA-tartalommal és 72 °C-os olvadásponttal. Originális anyagként a NeoPET 80 (Neo Group, Litvánia) típusú PET-et (oPET) alkalmaztuk, amelynek

belső viszkozitás (IV) értéke  $0,80 \pm 0,02$  dl/g ( $M_w = 27\,400$  g/mol GPC-vel mérve) és térfogati sűrűsége  $0,97$  g/cm<sup>3</sup>. Újrahasznosított anyagként gyenge minőségű reciklált PET örleményt (rPET) (JP Pack Kft., Magyarország) alkalmaztunk, melynek IV értéke  $0,56 \pm 0,03$  dl/g volt ( $M_w = 16\,900$  g/mol, GPC-vel mérve). Az rPET örlemény az élelmiszer-csomagoló iparból származott, ahol a palackminőségű újrahasznosított anyagokból extrudálással és hőformázással lemeztermékeket formáztak, ezen gyártásból származó levágott felesleges részeket ledarálták, így kapva az újrahasznosítható darálékot. Az újrahasznosított anyag térfogati sűrűsége méréseink szerint  $0,50$  g/cm<sup>3</sup>-nek adódott ( $d_{50} = 2,0$  mm;  $d_{90} = 3,6$  mm). Az összes végcsoport számát az (1) egyenlet [38] segítségével számítottuk ki; az oPET esetében  $75$   $\mu$ eqiv/g, az rPET esetében  $116$   $\mu$ eqiv/g értéket kaptunk.

$$\text{Végcsoportok száma} = \frac{57,46}{IV \cdot 1,006} \quad (1)$$

## 2.2. Vizsgálati minták készítése

Az ömledékkeverést egy LTE 26-48 (Labtech Scientific, Thaiföld) típusú ikercsigás extruderrel végeztük. Az extrudálás előtt a PET anyagokat  $160$  °C-on  $4$  órán át, míg az EBA-GMA-t  $70$  °C-on  $4$  órán át szárítottuk. A garat és a szerszám között a zóna hőmérséklete  $245$  °C és  $270$  °C között volt, és a csiga sebesség  $20$  l/perc volt.

A  $60$  mm  $\times$   $60$  mm  $\times$   $2$  mm-es lapka mintákat  $50$  MEtII típusú (Mitsubishi, Japán) elektromos fröccsöntőgéppel fröccsöntöttük. A zónák hőmérséklete  $260$  °C és  $275$  °C között változott, a szerszám hőmérséklete  $60$  °C volt. A fröccsöntési sebesség  $80$  mm/s, a fröccsnyomás  $30$  MPa, az utónyomás pedig  $2$  MPa. Az anyagokat fröccsöntés előtt  $160$  °C-on  $4$  órán át szárítottuk.

## 2.3. Vizsgálati módszerek

A IV mérések RPV-1 (PSL Rheotek, USA) automatikus oldat-viszkoziméterrel történtek az ASTM D4603 szabvány szerint. A IV értékeket  $30$  °C-on, fenol/tetraklór-etán oldószer  $60/40$  tömegarányú elegyében mértük  $0,5$  g/dl koncentrációval.

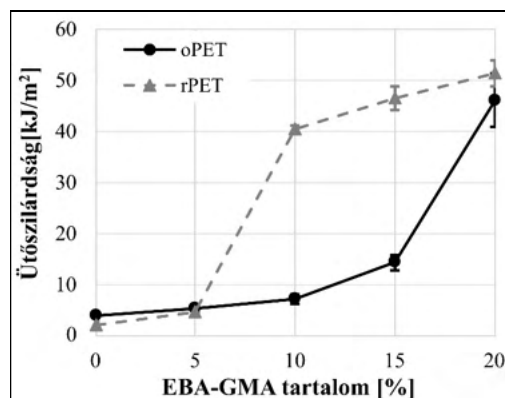
A gélpermeációs kromatográfiás (GPC) analízist különböző IV értékkel rendelkező PET alapanyagokon végeztük, hogy meghatározzuk a molekulatömeg-eloszlást és az átlagos molekulatömeget. A mérésekhez  $1,1,1,3,3,3$ -hexafluor-2-propanol (hexafluor-izopropanol, HFIP) eluent használtunk. A GPC műszert Jetstream 2 plus termosztáttal, Waters HPLC 515 szivattyúval, HFIP-806M oszloppal és Jasco RI-4035 differenciál refraktométer detektorral látták el. A mérési hőmérséklet  $40$  °C, az áramlási sebesség  $0,5$  ml/perc volt, és a HFIP eluens  $5$  mM Na-trifluor-acetátot tartalmazott. A kromatogramok kiértékelését PSS WinGPC szoftver alkalmazásával végeztük, szűk molekulatömeg-eloszlású poli(metil-metakrilát) standardokkal végzett kalibráláson alapulva.

A különböző keverékek szerkezetét EVO MA15 (Zeiss, Németország) pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) jellemeztük, az EBA-GMA adalék szelektív extrahálása után. Ehhez fröccsöntött mintákat elmetsettük, epoxigyantába ágyaztuk, csiszoltuk, majd ezt követő-

en a beágyazott mintákat szobahőmérsékleten 6 órán át toluolba merítettük (Molar Chemicals Kft., Magyarország). A SEM analízishez 5 nm arany bevonatot alkalmaztunk.

Az Izod ütővizsgálatokat 5113.10.01 típusú (Zwick, Németország) ütőszilárdság-mérővel végeztük szobahőmérsékleten ISO 179-1 szabvány alapján, de kettős bemetszésű (3. típusú és A típusú bemetszéssel) mintákat használva a teljes törés biztosítása érdekében. Az inga energia értéke 5,4 J volt.

A hajlítóvizsgálatokat egy L3369 (Instron, USA) univerzális szakítógéppel végeztük az ISO 178 szabvány szerint. Az alátámasztási távolság 32 mm, a keresztfej sebessége 1 mm/perc volt a modulus meghatározásához, és 10 mm/perc az egyéb számításokhoz. Videó extenzométert használtunk az elmozdulás mérésére.



2. ábra Izod ütőszilárdság az EBA-GMA tartalom függvényében az oPET és rPET mátrixokban

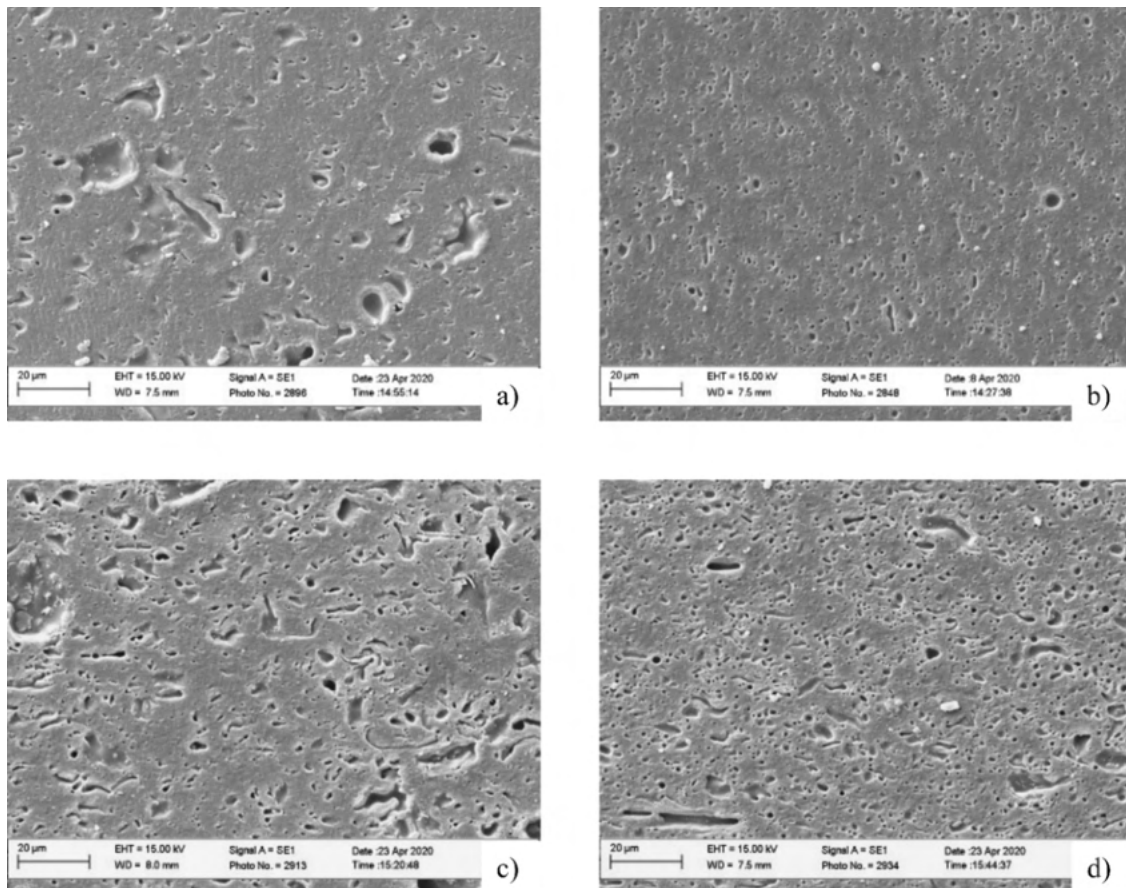
### 3. Eredmények és következtetések

#### 3.1. EBA-GMA alkalmazása az oPET és az rPET reaktív ütőszilárdságának növelésére

Az oPET és az rPET reaktív ütőszilárdságának növelését kétkomponensű keverékek előállításával vizsgáltuk 0 és 20 tömeg% között növekvő EBA-GMA tartalommal 5 tömeg%-os lépésben. A kétféle (oPET és rPET alapanyagú) fröccsöntött próbatestek kettős bemetszésű Izod-ütőszilárdságának eredményeit a 2. ábra hasonlítja össze. Az EBA-GMA-tartalom növekedésével mindkét mátrixban jellegzetes rideg-szívós átmenet látható, több mint tízszeres ütőszilárdság növekedéssel. Meglepő módon ez az átmenet sokkal alacsonyabb EBA-GMA koncentrációnál (5-10 tömeg% között) jelenik meg újrahasznosított mátrix anyag (rPET) alkalmazásakor, mint az oPET mátrix esetében (15-20 tömeg% EBA-GMA tartalom között). Más szóval, körülbelül 50 tömeg%-kal kevesebb reaktív kompatibilizáló elegendő az rPET ütésállóságának drasztikus növekedéséhez, mint az oPET esetében. Szakirodalmi adatok alapján átlagosan 20-25 tömeg% EBA-GMA típusú kompatibilizáló szükséges az oPET rideg-szívós átmenetének eléréséhez [8,12,31]. Kunimune és mtsai. [39] kutatásukban már rámutattak, hogy az újrahasznosított PET (rPET) ütőszilárdságát már 13,5 tömeg% E-GMA adalék

drasztikusan megnöveli. Ezen előzetes eredmények alapján és saját megállapításunkkal összhangban az várható, hogy a polimer mátrix számottevő hatással van a reaktív kompatibilizáló ütészilárdság növelő hatékonyságára, azonban ezt a tényezőt korábban még nem vizsgálták. A 2. ábra eredményei alapján feltételezhető, hogy az oPET és az rPET ütésállósága között megfigyelt különbségek morfológiai és/vagy határfelületi tényezőkkel vannak összefüggésben.

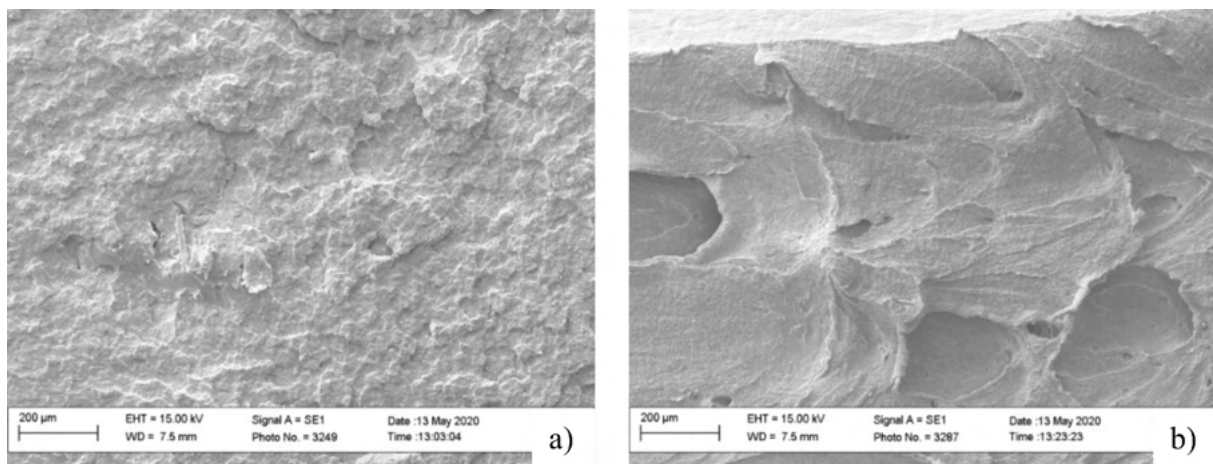
A feltételezés alátámasztása érdekében a keverékek szerkezetét vizsgáltuk. A kétféle (10 és 20 tömeg% EBA-GMA tartalmú) kétkomponensű keverékek szelektíven extrahált keresztmetszeteiről készített SEM képeket a 3. ábra mutatja.



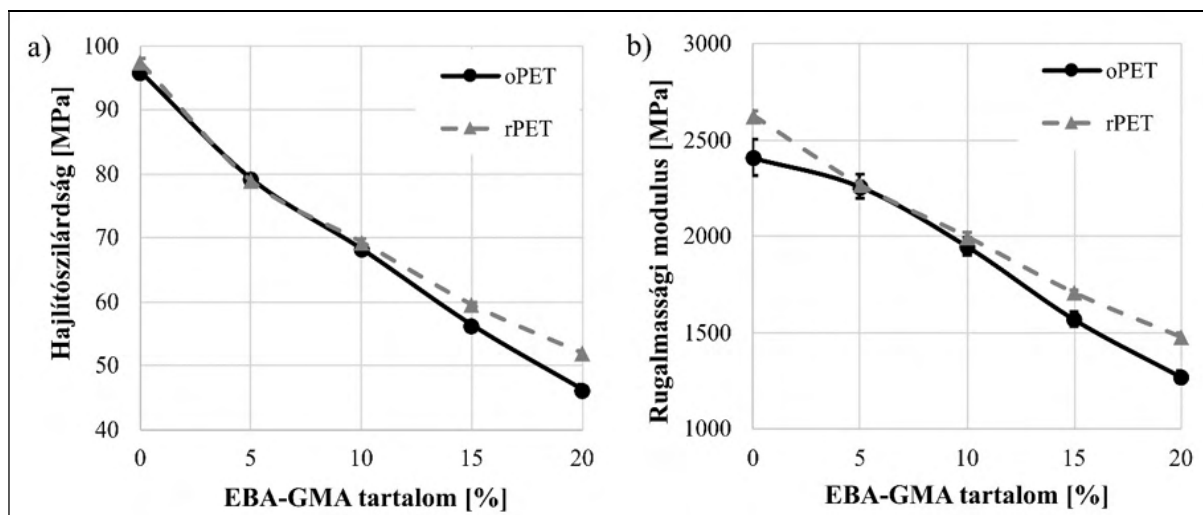
3. ábra A keverékek polírozott keresztmetszetének SEM képei az EBA-GMA fázis szelektív oldása után: a) oPET + 10% EBA-GMA; b) rPET + 10% EBA-GMA; c) oPET + 20% EBA-GMA; d) rPET + 20% EBA-GMA

Látható, hogy az oPET esetében a diszpergált cseppek mérete nagyobb és alakjuk szabálytalanabb, mint az rPET esetében, ahol kisebb (akár szubmikronos) és gömbölyűbb EBA-GMA részecskék nyomai láthatók. Feltételezzük, hogy a szabálytalan alakú EBA-GMA részecskék a diszpergált fázisban lejátszódó térhálósító reakciók eredményeként keletkeznek, mivel a keresztkötésekkel rögzített részek gátolják az ideális gömb felület / térfogat arány kialakulását [26,35]. A 3/b ábra szerint a 10%-os EBA-GMA homogén és finom diszperziójú az rPET mátrixban, ami kis részecskék közötti távolságot eredményez, ami megmagyarázza

az ütőszilárdság meredek növekedését. Ez összhangban áll  $Wu$  és mtsai megállapításával [18], hogy a diszpergált fázisok közötti távolság kritikus érték alá csökkentése lehetővé teszi az ütési energia elnyelését nyírási sávok kialakításával, ahogyan ezt a két komponensű keverékek töretfelülete is mutatja (4. ábra). Az oPET esetében azonban a megfelelő mértékű diszperziót csak 20%-os EBA-GMA-tartalom mellett érjük el (3/c ábra), amely lehetővé teszi az ütőszilárdság ugrásszerű növekedését. Alacsonyabb EBA-GMA-tartalom esetén rideg törésre jellemző felület azonosítható (4/a ábra). Ezek alapján az a feltételezésünk, hogy a nagyobb mozgékonyssággal és több végcsoporttal rendelkező rPET képes a diszpergált terpolimer részecskék körül köztífazist kialakítani, így segítve annak eloszlását. Az így kialakult szerkezet jelentősen megnövekedett ütőszilárdságot eredményez, ezért ezt ütésállóságot növelő hátrétegnek (Toughening Enhancer Interphase TEI) nevezzük.



4. ábra A töretfelületek SEM felvételei: a) oPET + 10% EBA-GMA;  
b) rPET + 10% EBA-GMA



5. ábra A hajlítási teszt eredményei: a) hajlító szilárdság és EBA-GMA tartalom függvényében; b) rugalmassági modulus az EBA-GMA tartalom függvényében

A kvázi-statisztikus mechanikai tulajdonságokat hajlító tesztekkel elemeztük. Az 5/a és b ábra a hajlítószilárdság és a rugalmassági modulus változását mutatja be az EBA-GMA tartalom függvényében. Mind az oPET, mind az rPET mátrixok esetében az szilárdság és a merevség hasonló módon csökken, ahogy az elosztatott elasztomer fázis aránya növekszik. Meg kell azonban jegyezni, hogy az oPET Izod-ütőszilárdságának ugrásszerű növekedése csak 20%-os EBA-GMA-tartalomnál figyelhető meg, amikor a szilárdság és a merevség már mintegy 50%-kal alacsonyabb, mint a 100%-os oPET-é. Az rPET esetében azonban az Izod ütőszilárdság már 10%-os EBA-GMA aránynál meredeken nő, a szilárdság és a merevség ennél az összetételnél csak körülbelül 25%-kal alacsonyabb, mint a 100%-os rPET anyagé. Az rPET alapú keverékek ezen előnye kulcsfontosságú lehet a termékfejlesztés szempontjából.

### 3.2. Különböző PET frakciók reaktív szívósítása

Vizsgáltuk a polimer mátrix hatását a reaktív kompatibilizáló szívósító hatékonyságára. Az oPET-et több extrudálási ciklusnak vetettük alá egy LTE 26-48 (Labtech Scientific, Thailand) ikeresigás extruderrel, hogy különböző degradációs állapotú PET frakciókat állítsunk elő. Az így kapott anyagokat IV és GPC mérésekkel jellemeztük (1. táblázat). Az extrudálás során a garat és a szerszám közötti zónahőmérséklet 230 °C és 270 °C között volt, és a csiga sebesség 20 l/perc volt. Ezzel a módszerrel 5 tagú PET sorozatot (beleértve az oPET és rPET ld. 1. táblázat) állítottuk elő, amelyekkel széles IV tartományt lefedve tudtuk elemezni a molekulatömeg hatását. Az EBA-GMA szívósító hatékonyságának vizsgálatához a különböző PET frakciókat 15 tömeg% kompatibilizálószer használata mellett tanulmányoztuk kétkomponensű keverékekben. Ugyanis ebben az arányban az Izod ütőszilárdságának csak mérsékelt javulását figyeltük meg az oPET mátrixban, míg az rPET esetében már jelentős növekedést tapasztaltunk. (A kompaundálást és a fröccsöntést az Anyagok és módszerek fejezetben leírtak szerint hajtottuk végre.)

1. táblázat

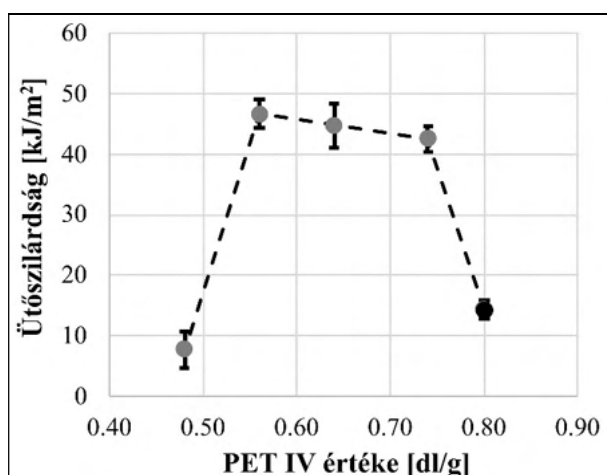
Különböző számú extrudálási ciklus után kapott PET frakciók IV-értékei, átlagos molekulatömege ( $M_w$ ) és polidiszperzitási indexe (PDI)

Minta név	Extrúziós ciklusok száma	IV érték [dl/g]	$M_w$ [g/mol]	PDI
oPET	-	0,80 ± 0,02	27 400	2,71
rPET	-	0,56 ± 0,03	16 900	2,43
PET-1x	1	0,74 ± 0,02	25 200	2,80
PET-2x	2	0,64 ± 0,02	21 500	2,56
PET-3x	3	0,48 ± 0,02	14 850	2,38

A 6. ábrán a 15% EBA-GMA-t tartalmazó kétkomponensű keverékek kettős bemetszésű Izod ütőszilárdságát mutatjuk be az alkalmazott PET frakciók IV értékének függvényében. Látható, hogy az oPET és a PET-3x esetében 15 tömeg% mennyiségben az EBA-GMA nem elegendő a kiemelkedő ütőállóság eléréséhez. A 0,56 és 0,72 dl/g közötti IV értékkel rendel-



kező PET frakciók esetében azonban az  $40 \text{ kJ/m}^2$ -nél nagyobb Izod ütőszilárdság értékeket mértünk.



6. ábra Kettős bemetszésű Izod ütőszilárdság különböző PET osztályokban, 15 % EBA-GMA tartalom esetén

A PET-3x mátrixban megfigyelt nem megfelelő szívósító teljesítmény ennek a nagymértékben degradált frakciónak az elégtelen hurkolódási sűrűségéből adódik (IV-értéke  $0,48 \text{ dl/g}$ ), ami a kis molekulatömegű polimert képtelenné teszi energia elnyelő nyírési sávok létrehozására, amely a sikeres ütőszilárdság-növeléshez elengedhetetlen [40,41]. Nagy molekulatömeg esetében (IV  $0,80 \text{ dl/g}$  vagy annál nagyobb érték esetén) a PET/EBA-GMA kompatibilizációs reakciót vélhetően korlátozza a kis számú reaktív funkciók csoportja és a reaktívabb karboxil-végsoportok kisebb aránya, ami miatt nagyobb valószínűséggel megy végbe a versengő térhálósodási reakció, ami akadályozza a gumyszerű fázis finom eloszlását.

Ki kell emelni, hogy a palack- vagy lapgyártásból származó valódi újrahasznosított PET alapanyagok IV értékei általában a kedvező  $0,56\text{--}0,72 \text{ dl/g}$  tartományba esnek, ahol már 15 % EBA-GMA kiemelkedően növeli az ütőállóságot. Következésképpen nagy ütőállóságú termékek állíthatók elő PET-hulladékból, függetlenül annak tényleges minőségétől (degradációs állapotától), számottevően kisebb reaktív szívósító adalék-mennyiséggel, mint amire az eredeti PET-ben szükség lenne. Ez a megállapítás új gazdasági mozgatórugóként szolgálhat a kiváló minőségű termékek másodlagos anyagokból történő előállításához.

### 3.3. A PET / EBA-GMA rendszerek újrahasznosított anyag-tartalmának optimalizálása

Bár az EBA-GMA-t különösen hatékonyak találtuk a  $0,56$  és  $0,72 \text{ dl/g}$  közötti IV értékekkel jellemezhető hulladék PET frakciók ütőállóságának növelésében, a magas újrahasznosított anyag-tartalom akadályt jelenthet több alkalmazási területen. Például, ha hulladék PET-et használnak nyersanyagként, akkor az anyag színezhetősége és fényessége általában csökken, és megnövekszik az egyéb lehetséges szennyeződések valószínűsége, amelyek akár be is oldódhatnak a termékekből. Az élelmiszeriparban történő esetleges felhasználás esetén az újrahasznosított anyagot ún. „szupertisztító” eljárásnak kell alávetni [42] a követelmények teljesítése érdekében, amely jelentősen megnövelheti az előállítási költségeket, ha nagyobb arányú hulladékot használnak.

Annak érdekében, hogy a kifejlesztett anyagok több kiváalomnak is megfelelhessenek, csökkentett rPET-tartalmú mintákat is megvizsgáltunk, vagyis olyan PET/EBA-GMA keverékek jellemzőit vizsgáltuk, ahol az oPET mátrixot csak részben helyettesítette rPET (IV értéke 0,56 dl/g). Az rendszer összetételének optimalizálása érdekében háromkomponensű keverékeket állítottunk elő 10, 12,5 és 15% EBA-GMA tartalommal, az rPET arányának 5 és 15% közötti változása mellett. A keverési sorrendből adódó esetleges hibákat a gyártási sorrend véletlenszerű kiválasztásával kiküszöböltük. A kapott háromkomponensű keverékek összetételeit a 2. táblázat tartalmazza.

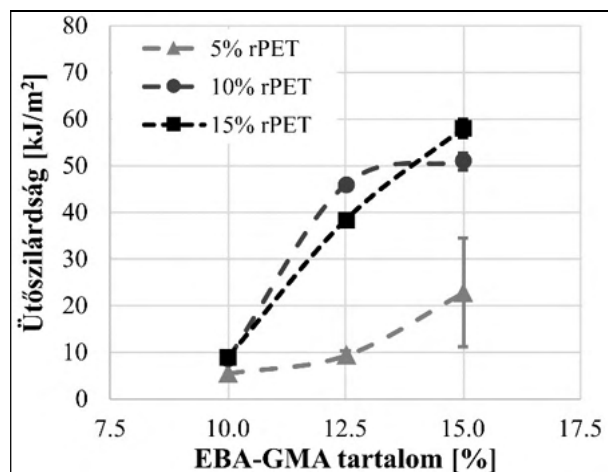
2. táblázat

A háromkomponensű keverékek összetétele

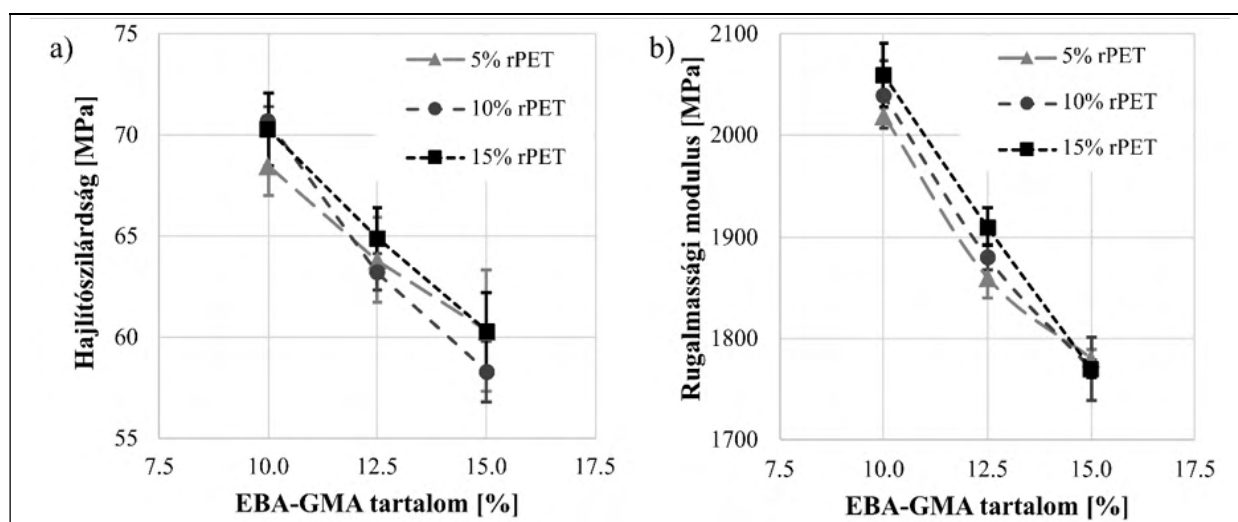
<b>oPET tartalom</b> [%]	<b>rPET tartalom</b> [%]	<b>EBA-GMA tartalom</b> [%]
<b>85,0</b>	5,0	10,0
<b>82,5</b>	5,0	12,5
<b>80,0</b>	5,0	15,0
<b>80,0</b>	10,0	10,0
<b>77,5</b>	10,0	12,5
<b>75,0</b>	10,0	15,0
<b>75,0</b>	15,0	10,0
<b>72,5</b>	15,0	12,5
<b>70,0</b>	15,0	15,0

A mintasorozat ütőszilárdságát kettős bemetszésű Izod ütővizsgálatokkal elemeztük; amelynek eredményeit a 7. ábra mutatja be. 100%-os oPET mátrixban, legfeljebb 15% EBA-GMA tartalomig csak az ütőszilárdság mérsékelt növekedését mértük (lásd 2. ábra). Megállapítást nyert, hogy 5% rPET csak kis mértékben javítja ezeket az eredményeket. 10 vagy 15% rPET hozzáadása az oPET mátrixhoz azonban az ütőszilárdság ugrásszerű növekedését okozza; 15%-os EBA-GMA-tartalom mellett 50 kJ/m<sup>2</sup>-nél nagyobb ütőszilárdságot értünk el. A diagramból az is látható, hogy az rPET hozzáadásával még 15% alatti elasztomer-tartalommal is kiemelkedő ütőállóság érhető el. Míg az oPET mátrixban 20% EBA-GMA szükséges a kiemelkedő ütőállóság biztosításához, 10% rPET hozzáadásával a rendszerhez 12,5% EBA-GMA elegendő a hasonló eredmény eléréséhez. Ez az eredmény gazdasági szempontból rendkívül jelentős, mivel az elasztomer adalékanyag majdnem felének megspórolása mellett kiemelkedő ütőszilárdság biztosítható, és mindezt az értéktelen (piacképtelen), erősen lebomlott másodlagos PET frakció felhasználásával érhetjük el.

Hajlító vizsgálatokat is végeztünk a mechanikai tulajdonságok változásának vizsgálatára, a részben rPET-el helyettesített oPET minták esetében. A mintasorozat hajlítószilárdságát és hajlító rugalmassági modulus értékét a 8/a, illetve b ábra mutatja. A diagramok azt a kedvező esetet mutatják be, hogy a szilárdság és a merevség főként az EBA-GMA tartalom függvénye, annak növekvő arányával lineárisan csökken. Látható, hogy az rPET kis hányada nincs jelentős hatással ezekre a tulajdonságokra; alacsonyabb EBA-GMA tartalom mellett kis mértékben növeli a moduluszt.



7. ábra A háromkomponensű keverékek kettős bemetszésű Izod ütőszilárdsága

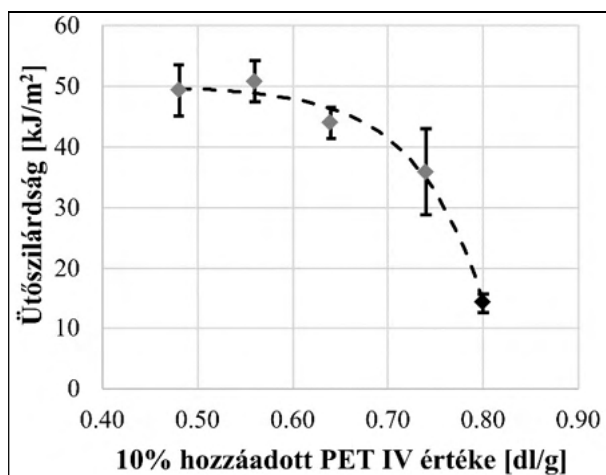


8. ábra A háromkomponensű keverékek hajlítási vizsgálati eredményei:  
a) hajlítószilárdság az EBA-GMA tartalom függvényében; b) rugalmassági modulus az EBA-GMA tartalom függvényében

A hajlítóvizsgálatok eredményei alapján további előnyök származnak abból, hogy csökkentett mennyiségű EBA-GMA szükséges az rPET-tartalmú mátrix kiemelkedő ütészilárdságának biztosításához. Ugyanis az EBA-GMA csökkentett mennyiségének köszönhetően a keverékek szilárdsága és merevsége magasabb szinten tartható. A 20%-os EBA-GMA tartalmú oPET keverékhez képest 37%-kal magasabb hajlítószilárdság és 48%-kal magasabb rugalmassági modulus biztosítható a 10%-os rPET-tartalmú keverékkel (oPET/rPET/EBA-GMA: 77,5/10,0/12,5) csökkentett (12,5%) EBA-GMA-tartalom, de hasonló mértékű ütészilárdság mellett.

Ezután más PET osztályok alkalmazhatóságát vizsgáltuk, amelyek a degradációs állapotokban különböznek (IV értékek és  $M_w$  az 1. táblázatban), mint potenciális szívósságot javító

mediátorok. 15% EBA-GMA szívósító hatékonyságát vizsgáltuk a különböző PET-osztályok 10%-os részaránya mellett, miközben az oPET-tartalom 75% volt. Az így előállított háromkomponensű keverékek Izod ütőszilárdságát a 9. ábra mutatja. Látható, hogy a kétkomponensű keverék ütőszilárdsága ( $14 \text{ kJ/m}^2$ ) észrevehetően  $35 \text{ kJ/m}^2$  fölé növekszik, csupán 10% csökkentett molekulatömegű PET hozzáadásának hatására. Az ütésállóság javulása úgy tűnik, hogy független a hozzáadott csökkentett molekulatömegű PET minőségétől egy bizonyos ( $0,74 \text{ dl/g}$ ) IV érték alatt. Ez gyakorlati szempontból kulcsfontosságú megállapítás, mivel azt jelenti, hogy a termékminőséget nem befolyásolják a hulladékminőség ingadozásai.



9. ábra Kettős bemetszésű Izod ütőszilárdság a PET adalék IV értékének függvényében (15% EBA-GMA és 10 % újrahasznosított PET adalék tartalom esetén)

#### 4. Összefoglalás

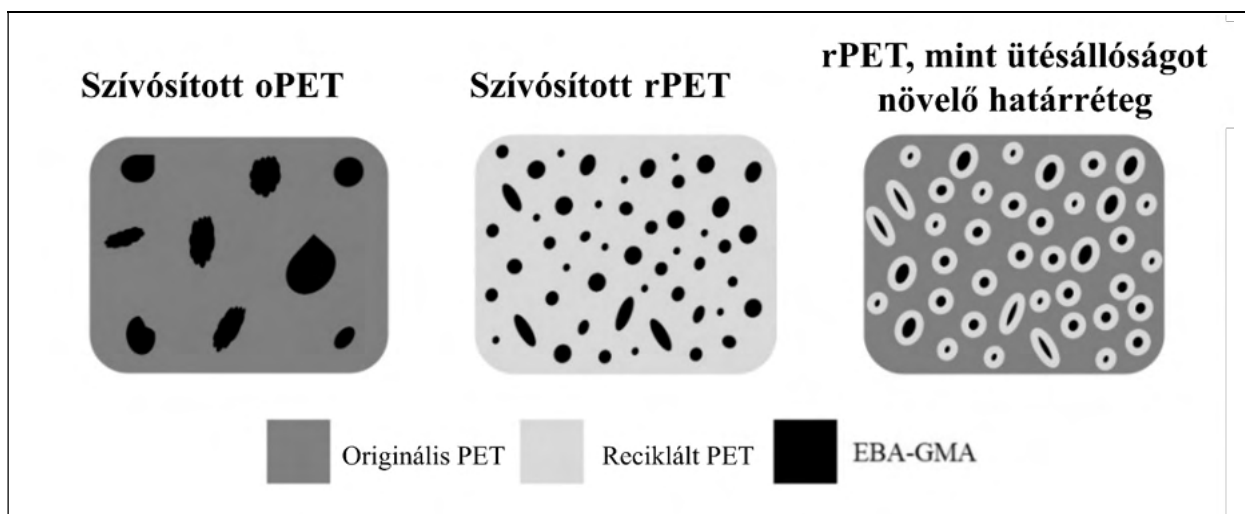
Kutatásunk során megállapítottuk, hogy az EBA-GMA típusú reaktív szívósító hatékonysága nagymértékben javítható a PET-mátrix megfelelő kiválasztásával. Az rPET alkalmazása a rendelkezésre álló nagyobb számú reaktív funkcionális végcsoport és a csökkent molekulatömegű láncok megnövekedett mobilitása miatt megsokszorozza a termék ütőszilárdságát az azonos EBA-GMA tartalmú minta oPET-ben mutatott hatásához képest. Más szavakkal, 50%-kal kevesebb reaktív szívósító adalék (10% EBA-GMA) elegendő ahhoz, hogy összehasonlítható ütésállóságot érjünk el az oPET helyett rPET felhasználásával. A jelentősen megnövekedett ütésállóság a rövidebb láncú, ezáltal reaktívabb rPET makromolekulából álló ütőszilárdság növelő határreteg (Toughening Enhancer Interphase TEI) kialakulásának tulajdonítható.

A „mesterséges” PET-hulladék frakciókkal, azaz a degradációs állapotukban eltérő PET osztályokkal végzett szisztematikus kísérletek alapján a következő következtetéseket vontuk le:

- 100%-ban újrahasznosított PET mátrixban,  $0,56$  és  $0,74 \text{ dl/g}$  közti IV-értékek esetén,  $40 \text{ kJ/m}^2$ -nél nagyobb bemetszett ütésállóság érhető el csökkentett mennyiségű (10%) EBA-GMA-val.

- 12,5% EBA-GMA tartalmú eredeti PET mátrix esetén már 10% újrahasznosított (0,74 dl/g alatti IV értékű) anyag hozzáadása növeli a bemetszett ütésállóságot 9 kJ/m<sup>2</sup>-ről 40 kJ/m<sup>2</sup>-re.

Kutatásaink során megállapítottuk, hogy az extrudálás során, amikor az összes komponens ömledékállapotba kerül, a reciklát PET rövidebb molekulaláncai gyorsabban és nagyobb mértékben képesek reagálni az EBA-GMA funkcionális csoportjaival, különösen a PET-re jellemző magas feldolgozási hőmérsékleten. Az elasztomer részecskék egyidejű kompatibilizálása és diszpergálása kulcsfontosságú a nagy határfelületek létrehozása és a sikeres szívósítás szempontjából (10. ábra). Ezt követően az elasztomer reagálatlan epoxicsoportjai révén térhálósító reakciók játszódnak le az extruderben, amely stabilizálja a részecskeméretet. Ha azonban a rendszerben nincsenek rövid láncok, a hosszabb és kevésbé mozgékony PET-láncok kapcsolódási folyamata az EBA-GMA részecskékhez nem lesz képes versenyezni az EBA-GMA részecskéken belüli térhálósító reakcióval, amely akadályozza aprózódásukat és ezáltal nagyobb részecskéket eredményeznek.



10. ábra A PET / EBA-GMA rendszerek sematikus fázismorfológiái

Következésképpen az elasztomer fázis finom diszperziójának biztosítása érdekében a karboxil/epoxid reakcióval történő kompatibilizálásnak meg kell előznie a hidroxil/epoxid térhálósodást. A karboxil végcsoportok megnövekedett aránya és a degradálódott PET láncok kisebb viszkozitása hozzájárul a kompatibilizáció nagyobb mértékű lejátszódásához a térhálósodási reakciókkal szemben. Bizonyos molekulatömeg alatt azonban az újrahasznosított mátrix elégtelen hurkolódottsága megnehezíti a nyírási/folyási sávok kialakulását és a hatékony energiaelnyelést. Ezért a nagymértékben degradálódott hulladékfrakciókat (IV kevesebb, mint 0,56 dl/g) adalékként történő alkalmazása javasolt (10%-os részarányban) az EBA-GMA hatékonyságának sikeres növelése érdekében és az egyéb (mechanikai, esztétikai, biztonsági) tulajdonságok romlásának elkerüléséhez. Az anyagtulajdonságok jelentős javulása az ütésálló PET alapanyagokat alkalmassá teszik fröccsöntéssel történő feldolgozásra. Emellett a PET újrahasznosítás terén az értékesíthetetlen, nagymértékben degradált frakciók sikeres felhasználási lehetősége új hajtóerőt jelenthet a PET újrafeldolgozásban [43].

A kis molekulatömegű polimer frakciók alkalmazása a reaktív adalékok hatékonyságának növelésére sikeresen kihasználható más polimer rendszerekben, például PBT vagy PLA mátrixban, és/vagy más reaktív módosítókkal kombinálva is (szabadalom függőben [44]).

## Köszönetnyilvánítás

AZ INNOVÁCIÓS ÉS TECHNOLÓGIAI MINISZTERIUM ÚNKP-20-3 KÓDSZÁMÚ ÚJ NEMZETI KIVÁLÓSÁG PROGRAMJÁNAK A NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI ÉS INNOVÁCIÓS ALAPBÓL FINANSZÍROZOTT SZAKMAI TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT.



NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI  
ÉS INNOVÁCIÓS HIVATAL

**ÚNKP** Új Nemzeti  
Kiválóság Program

## 5. Irodalomjegyzék

- [1] Gomes T. S., Visconte L. L. Y., Pacheco E. B. A. V.: Life Cycle Assessment of Polyethylene Terephthalate Packaging: An Overview. *J. Polym. Environ.*, **27**, 533–548 (2019). <http://doi:10.1007/s10924-019-01375-5>.
- [2] Sevigné-Itoiz E., Gasol C. M., Rieradevall J., Gabarrell X.: Contribution of plastic waste recovery to greenhouse gas (GHG) savings in Spain. *Waste Manag.*, (2015). <http://doi:10.1016/j.wasman.2015.08.007>.
- [3] Ronkay F., Molnár B., Szalay F., Nagy D., Bodzay B., Sajó I. E., Bocz K.: Development of Flame-Retarded Nanocomposites from Recycled PET Bottles for the Electronics Industry. *Polymers (Basel)*, **11**, 233 (2019). <http://doi:10.3390/polym11020233>.
- [4] Ronkay F., Molnar B., Dogossy G.: The effect of mold temperature on chemical foaming of injection molded recycled polyethylene-terephthalate. *Thermochim. Acta*, **651**, 65–72 (2017). <http://doi:10.1016/j.tca.2017.02.013>.
- [5] European Commission: *A European Strategy for Plastics in a Circular Economy*; Belgium;
- [6] Frounchi M.: Studies on degradation of PET in mechanical recycling. *Macromol. Symp.*, **144**, 465–469 (1999). <http://doi:10.1002/masy.19991440142>.
- [7] Ogazi-Onyemaechi B. C., Leong Y. W., Hamada H.: Crack propagation behavior and toughness of V-notched polyethylene terephthalate injection moldings. *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 132–141 (2010). <http://doi:10.1002/app.31496>.
- [8] Loyens W.: Ultimate mechanical properties of rubber toughened semicrystalline PET at room temperature. *Polymer (Guildf)*, **43**, 5679–5691 (2002). [http://doi:10.1016/S0032-3861\(02\)00472-X](http://doi:10.1016/S0032-3861(02)00472-X).
- [9] Wu H., Lv S., He Y., Qu J.-P.: The study of the thermomechanical degradation and mechanical properties of PET recycled by industrial-scale elongational processing. *Polym. Test.*, **77**, 105882 (2019). <http://doi:10.1016/j.polymertesting.2019.04.029>.

- [10] López M. del M. C., Ares Pernas A. I., Abad López M. J., Latorre A. L., López Vilariño J. M., González Rodríguez M. V.: Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material. *Mater. Chem. Phys.*, **147**, 884–894 (2014). <http://doi:10.1016/j.matchemphys.2014.06.034>.
- [11] Kaci M., Benhamida A., Cimmino S., Silvestre C., Carfagna C.: Waste and Virgin LDPE/PET Blends Compatibilized with an Ethylene-Butyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate (EBAGMA) Terpolymer, 1 Morphology and Mechanical Properties. *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 987–995 (2005). <http://doi:10.1002/mame.200500217>.
- [12] Loyens W., Groeninckx G.: Deformation mechanisms in rubber toughened semicrystalline polyethylene terephthalate. *Polymer (Guildf.)*, **44**, 4929–4941 (2003). [http://doi:10.1016/S0032-3861\(03\)00478-6](http://doi:10.1016/S0032-3861(03)00478-6).
- [13] Pearson R. A.: Introduction to the Toughening of Polymers. In *Toughening of Plastics - Advances in Modeling and Experiments*; (2000); pp. 1–12.
- [14] Li F., Gao Y., Jiang W.: Design of high impact thermal plastic polymer composites with balanced toughness and rigidity: Toughening with one phase modifier. *Polymer (Guildf.)*, **170**, 101–106 (2019). <http://doi:10.1016/j.polymer.2019.03.004>.
- [15] Gaymans R. J., Paul D. R., Bucknall C. B.: Vol. 2 Performance, Chapter 25 Toughening Semicrystalline Thermoplastics. In *Polymer blends*; Wiley, New York, (2000); pp. 117–224.
- [16] Dijkstra K., Gaymans R. J.: Nylon-6/rubber blends: 8. Influence of the molecular weight of the matrix on the impact behaviour. *Polymer (Guildf.)*, **35**, 332–335 (1994). [http://doi:10.1016/0032-3861\(94\)90698-X](http://doi:10.1016/0032-3861(94)90698-X).
- [17] Borggreve R. J. M., Gaymans R. J., Schuijjer J., Housz J. F. I.: Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size. *Polymer (Guildf.)*, **28**, 1489–1496 (1987). [http://doi:10.1016/0032-3861\(87\)90348-X](http://doi:10.1016/0032-3861(87)90348-X).
- [18] Wu S.: A generalized criterion for rubber toughening: The critical matrix ligament thickness. *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 549–561 (1988). <http://doi:10.1002/app.1988.070350220>.
- [19] Pearson R. A., Yee A. F.: Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies. *J. Mater. Sci.*, **26**, 3828–3844 (1991). <http://doi:10.1007/BF01184979>.
- [20] Cigna G., Lomellini P., Merlotti M.: Impact thermoplastics: Combined role of rubbery phase volume and particle size on toughening efficiency. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1527–1540 (1989). <http://doi:10.1002/app.1989.070370607>.
- [21] Dompas D., Groeninckx G., Isogawa M., Hasegawa T., Kadokura M.: Toughening behaviour of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 2. Rubber cavitation behaviour in poly(vinyl chloride)/methyl methacrylate-butadiene-styrene graft copolymer blends. *Polymer (Guildf.)*, **35**, 4750–4759 (1994). [http://doi:10.1016/0032-3861\(94\)90728-5](http://doi:10.1016/0032-3861(94)90728-5).
- [22] Kanai H., Sullivan V., Auerbach A.: Impact modification of engineering thermoplastics. *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 527–541 (1994). <http://doi:10.1002/app.1994.070530507>.
- [23] Dompas D., Groeninckx G., Isogawa M., Hasegawa T., Kadokura M.: Toughening behaviour of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 3. Impact mechanical behaviour of poly(rmvinyl chloride)/methyl methacrylate-butadiene-styrene graft copolymer blends. *Polymer (Guildf.)*, **35**, 4760–4765 (1994). [http://doi:10.1016/0032-3861\(94\)90729-3](http://doi:10.1016/0032-3861(94)90729-3).
- [24] Oshinski A. J., Keskkula H., Paul D. R.: Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 2. Nylon-6,6. *Polymer (Guildf.)*, **33**, 284–293 (1992). [http://doi:10.1016/0032-3861\(92\)90985-6](http://doi:10.1016/0032-3861(92)90985-6).
- [25] Oshinski A. J., Keskkula H., Paul D. R.: The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 2. Room temperature Izod impact toughness. *Polymer (Guildf.)*, **37**, 4909–4918 (1996). [http://doi:10.1016/0032-3861\(96\)00374-6](http://doi:10.1016/0032-3861(96)00374-6).

- [26] Loyens W., Groeninckx G.: Phase morphology development in reactively compatibilised polyethylene terephthalate/elastomer blends. *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1702–1714 (2002). [http://doi:10.1002/1521-3935\(200207\)203:10/11<1702::AID-MACP1702>3.0.CO;2-6](http://doi:10.1002/1521-3935(200207)203:10/11<1702::AID-MACP1702>3.0.CO;2-6).
- [27] Yuryev Y., Mohanty A. K., Misra M.: A New Approach to Supertough Poly(lactic acid): A High Temperature Reactive Blending. *Macromol. Mater. Eng.*, **301**, 1443–1453 (2016). <http://doi:10.1002/mame.201600242>.
- [28] You X., Snowdon M. R., Misra M., Mohanty A. K.: Biobased Poly(ethylene terephthalate)/Poly(lactic acid) Blends Tailored with Epoxide Compatibilizers. *ACS Omega*, **3**, 11759–11769 (2018). <http://doi:10.1021/acsomega.8b01353>.
- [29] Wei B., Lin Q., Zheng X., Gu X., Zhao L., Li J., Li Y.: Reactive splicing compatibilization of immiscible polymer blends: Compatibilizer synthesis in the melt state and compatibilizer architecture effects. *Polymer (Guildf.)*, **185**, 121952 (2019). <http://doi:10.1016/j.polymer.2019.121952>.
- [30] Panigrahi H., Sreenath P. R., Bhowmick A. K., Dinesh Kumar K.: Unique compatibilized thermoplastic elastomer from polypropylene and epichlorohydrin rubber. *Polymer (Guildf.)*, **183**, 121866 (2019). <http://doi:10.1016/j.polymer.2019.121866>.
- [31] Zong Y., Cheng Y., Dai G.: The Relationship Between Rheological Behavior and Toughening Mechanism of Toughened Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Compos. Mater.*, **42**, 1571–1585 (2008). <http://doi:10.1177/0021998308090829>.
- [32] Amanizadeh F., Naderi A., Jarestani Y. C., Kaptan N.: Rheologically determined phase behavior and miscibility of reactively compatibilized poly(ethylene terephthalate)/polypropylene blends. *Polym. Bull.*, **71**, 1315–1329 (2014). <http://doi:10.1007/s00289-014-1124-3>.
- [33] Kudva R. A., Keskkula H., Paul D. R.: Compatibilization of nylon 6/ABS blends using glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymers. *Polymer (Guildf.)*, **39**, 2447–2460 (1998). [http://doi:10.1016/S0032-3861\(97\)00583-1](http://doi:10.1016/S0032-3861(97)00583-1).
- [34] Martin P., Devaux J., Legras R., van Gorp M., van Duin M.: Competitive reactions during compatibilization of blends of polybutyleneterephthalate with epoxide-containing rubber. *Polymer (Guildf.)*, **42**, 2463–2478 (2001). [http://doi:10.1016/S0032-3861\(00\)00496-1](http://doi:10.1016/S0032-3861(00)00496-1).
- [35] Liu H., Chen F., Liu B., Estep G., Zhang J.: Super Toughened Poly(lactic acid) Ternary Blends by Simultaneous Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization. *Macromolecules*, **43**, 6058–6066 (2010). <http://doi:10.1021/ma101108g>.
- [36] Meyva Y., Kaynak C.: Influences of three different ethylene copolymers on the toughness and other properties of polylactide. *Plast. Rubber Compos.*, **45**, 189–198 (2016). <http://doi:10.1080/14658011.2016.1153821>.
- [37] Cheng H., Tian M., Zhang L.: Toughening of recycled poly(ethylene terephthalate)/glass fiber blends with ethylene–butyl acrylate–glycidyl methacrylate copolymer and maleic anhydride grafted polyethylene–octene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2795–2801 (2008). <http://doi:10.1002/app.27564>.
- [38] Gok A., Fagerholm C. L., French R. H., Bruckman L. S.: Temporal evolution and pathway models of poly(ethylene-terephthalate) degradation under multi-factor accelerated weathering exposures. *PLoS One*, **14**, e0212258 (2019). <http://doi:10.1371/journal.pone.0212258>.
- [39] Kunimune N., Yamada K., Leong Y. W., Thumsorn S., Hamada H.: Influence of the reactive processing of recycled poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 50–55 (2011). <http://doi:10.1002/app.32836>.
- [40] Liu J., Ye L., Zhao X.: Preparation of long-chain branched poly(ethylene terephthalate): Molecular entanglement structure and toughening mechanism. *Polym. Eng. Sci.*, **59**, 1190–1198 (2019). <http://doi:10.1002/pen.25099>.
- [41] Perkins W. G.: Polymer toughness and impact resistance. *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 2445–2460 (1999). <http://doi:10.1002/pen.11632>.



- [42] Welle F.: Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview. *Resour. Conserv. Recycl.*, **55**, 865–875 (2011). <http://doi:10.1016/j.resconrec.2011.04.009>.
- [43] Bocz K., Ronkay F., Decsov K. E., Molnár B., Marosi G.: Application of low-grade recycle to enhance reactive toughening of poly(ethylene terephthalate). *Polym. Degrad. Stab.*, **185**, 109505 (2021). <http://doi:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109505>.
- [44] Mihályfi Á., Helmajér L., Lovas Z., Bordácsné Bocz K., Ronkay F., Molnár B., Marosi G.: Thermoplastic polyester and production process thereof, patent filed at: Hungarian Intellectual Property Office, application number: P2000393, filing date: 24 Nov 2020 (Pending Patent) (2020).