



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

MŰANYAGHULLADÉK SPEKTROMETRIAI MÓDSZEREKKEL
TÁMOGATOTT ÚJRAHASZNOSÍTÁSA

Tézisfüzet

Szerző:
Bodzay Brigitta

Témavezető:

Dr. Csontos István
Adjunktus

Konzulens:

Dr. Marosi György
Egyetemi tanár

Szerves Kémia és Technológia Tanszék

2011

1. Bevezetés

Az Európai Unió (EU) csatlakozással Magyarország vállalta, hogy teljesíti az EU által előírt iránymutatásokat, melyek között kiemelt figyelmet kap a Föld véges erőforrásainak takarékos használata. Zárt láncú gazdálkodás megvalósításával – szem előtt tartva a hulladéklerakók terhelésének csökkentését – a gyártó felelősségi körébe került a hulladékok kezelésének megoldása. Az újrahasznosítás technológiáinak fejlesztése ezért korunk egyik aktuális feladata.

Az elhasználdott gépjárművek sorsát a jogharmonizáció során az EU 2000/53/EC Irányelvét átvéve, Magyarország is külön kormányrendeletben (267/2004. (IX. 23.)) szabályozta. A rendelet 2006. január 1. és 2015 január 1. közötti időszakra, az autó - mint hulladék - legalább 85%-os történő hasznosítását írja elő; 80% anyagában, 5% pedig energiatermelésre használható. 2015. január 1-től ez az arány 95%-ra emelkedik, amely 85% anyagában hasznosítást és 10% energetikai hasznosítást tesz lehetővé. Figyelembe véve az autógyártásban végbemenő tendenciákat, a jövőben az autók tömege, és a műanyagok aránya (jelenleg 11%) tovább nő a fémek rovására, ami éves szinten 31 ezer tonna műanyag hulladékot jelent csak ebből a szektorból. Az elhasználdott műanyagok anyagában, ill. energetikai célra történő újrahasznosításának továbbfejlesztése elkerülhetetlen. Az autókban található műanyagok csaknem felét (41%-át) a polipropilén teszi ki, ezért dolgozatomban ennek a polimer típusnak a hasznosítására helyeztem a hangsúlyt.

2. Szakirodalmi háttér

A gépjárművekből származó műanyag hulladékok vegyesen jelennek meg. Korábban ez az anyagáram hulladéklerakókba került, amit ma már az EU 31/1999/EC (Landfill Directive) irányelvére és a Magyarország hulladékgazdálkodási tervére hivatkozva egyre kevésbé vesznek át, mert a lerakással szemben az anyagában történő (vagy legalább az energetikai) hasznosítást kell preferálni.

A vegyes hulladékot ezután a lehető legtisztább anyagfajtákra kell bontani, amihez a szükséges műszeres anyagvizsgálatok metodikája nem tekinthető teljesen kidolgozottnak; mivel nem eléggé termelékenyek, a minta felületén elhelyezkedő lakk, szennyeződés, vagy festékréteg sok esetben zavarja az analízist, és nem adnak információt az egyes szemcsék degradáltsági fokáról, továbbá a sötét illetve fekete színű hulladékok meghatározására nehézségekbe ütközik. Az utóbbi kihívásra a vegyes hulladék hőbontásán és a gázfázis azonnali

elemzésén alapuló vizsgálat tűnik a legígéretesebbnek, melyre azonban az irodalomban nem találtunk példát.

A sűrűség alapján történő műanyag szétválasztáshoz a megfelelő sűrűséghatárok kiválasztása a szakirodalomban - a legtöbb esetben tiszta anyagok vizsgálata alapján történt, s igen eltérő sűrűséghatár-javaslatokkal találkozhatunk. Megállapítható hogy a gépjárműipari hulladékokra kell meghatározni, sőt - a gépkocsik összetételének változása miatt - esetleg a válogatás közben módosítani kell az elválasztási körülményeket. E változtatásokat támogató komplex hulladékelemzési protokollt azonban még nem publikáltak.

Az autóroncokból származó műanyag hulladékok hasznosítására elsősorban a krakkolás (azaz a 650°C alatti hőbontás), és az energiakinyerés céljából (akár cementműben) történő elégetés terjedt el. Polimer formában történő újrahasznosításra a legtöbb esetben csak a gyártásközi, ismert összetételű és származású hulladékokat használják (a nyersanyagokhoz különböző arányban visszakeverve). A vegyes hulladékok válogatásából származó anyagok nem megfelelő tisztaságuk és kedvezőtlen mechanikai tulajdonságaik miatt nem kívánatosak, ezért piaci értékük alacsony. Felismerték hogy ezek a hulladékból származó másodlagos nyersanyagok értéknövelés nélkül nehezen értékesíthetők, ezért többen (pl. gépjárműgyártók) próbálták természetes vagy mesterséges szálak adalékolásával a hulladék mátrix mechanikai tulajdonságainak javulását elérni. A szakirodalom felhívja a figyelmet a stabilitás fontosságára a másodnyersanyagok gyártása és felhasználása során. A hulladékok égésgátlással történő értéknövelésére mégis csak elvétve találhatunk közleményt, ezért a másodnyersanyagból előállított égésgátolt-erősített kompozit előállítása ma még újdonságnak számít.

A szakirodalomban több cikk is foglalkozik nanocső polimer-pirolízis útján történő előállításával (megemlítve a műanyag hulladékból történő előállítás lehetőségét is). Többségük kemencében történő keletkezéséről számol be, de akadnak olyanok akik lézert alkalmaztak. Felismerték az agyagásványok szerepét a szintézis során, azonban ezeket hordozóként alkalmazták vas-ion vagy nikkal katalizátor jelenlétében általában kis szénatomszámú szénhidrogén gázokból kiindulva. Lézer-pirolízissel, hozzáadott fémkatalizátor nélkül hulladék polimerből agyagásvány segítségével előállított szén-nanoszál vagy szén-nanocső keletkezéséről eddig még nem közöltek eredményeket.

A doktori disszertáció célkitűzése

E doktori munka célja egy lehetséges út kidolgozása az autóröncsokból származó műanyag hulladék polipropilén tartalmának értéknövelő újrahasznosítása.

A polipropilén kinyeréséhez a vegyes hulladékok szétválasztása, és összetételének elemzése szükséges, mely a jelenlegi módszerekkel nehézkes, ezért egy új módszer a lézer-pirolízis (LP) – FTIR kapcsolt rendszer kifejlesztése vált szükségessé, amely alkalmas a fekete színű hulladékok elemzésére is. Célunk egyrészt az új módszer széles körű alkalmazhatóságának bizonyítása volt tiszta, hulladék és adalékolt polimerek vizsgálata során, másrészt pedig egy olyan hulladékelemzési protokoll kidolgozása, amely alapján a poliolefinek tiszta kinyerésére, és a különböző műanyagfajták lehető legtisztább elválasztására optimalizált sűrűséghatárok megállapíthatóak.

A sűrűség alapján elválasztott kis töltőanyag tartalmú polipropilén frakció égésgátlással történő értéknövelését céloztuk meg a mechanikai tulajdonságok (húzószilárdság) megtartása, vagy javítása mellett; mely a későbbiekben alkalmas lesz az autóiparban fröccsöntéssel, illetve préseléses technológiával történő alkatrészgyártásra. Célunk továbbá a hulladékban jelen lévő töltőanyag égésgátlásra kifejtett hatásának felderítése.

Az értéktelennek nyilvánított nagy töltőanyag-tartalmú polipropilén hulladékáram hasznosítása is céljaink között szerepelt, melyből új felismerésünk értelmében lézer-pirolízis alkalmazásával szén nanoszálak és szén nanocsövek állíthatóak elő. Kísérleteink során a folyamathoz szükséges anyagok és körülmények felderítését, és az előállított mennyiség maximalizálását céloztuk meg tiszta anyagokkal történő modellezés alapján.

3. Kísérleti módszerek

A kísérleti munka során a lézer-pirolízis (LP)-FTIR kapcsolt rendszer kidolgozásához és a paraméterek beállításához polipropilént (PP - Moplen HP 400 H[®]) használtunk. Polivinilkloridon (PVC - Grabiol Stop JSK[®]) hasonlítottuk össze a halogén tartalmú gázok kimutathatóságát, a pirolízis tanulmányozására alkalmas új módszer (LP-FTIR) és egy égést vizsgáló régebbi módszer mass loss típusú Cone kaloriméter-FTIR (MLC-FTIR) segítségével. Tanulmányoztuk a magnézium- (MH - Magnifin H5MV[®]), az alumínium-hidroxid (ATH - ALOLT 60 DLS[®]) és melamin-borát (MB - saját készítésű) hatását az etilén-vinil-acetát (EVA- Ibucell K 100[®]) bomlására. Különböző agyagásványok (OMMT - Bentone SD-1[®]), (SEP – Pangel S 9[®]) hatását polipropilén mátrixban (PP - Moplen HP 400

H[®]) magnézium-hidroxid (MH - Magnifin H5MV[®]) és kompatibilizátor (MA-g-PP - Licomont AR504[®]) jelenlétében és anélkül, majd sztírol-akrilát kopolimer (SA - Plioway ECT[®], Pliolite Ultra 100[®]), illetve SA alapú égésgátolt festékben (Polylack[®]) vizsgáltuk a kialakult habszerkezetet. Réz-szalicil-aldehid (CuSA) hatását tanulmányoztuk felhabosodó égésgátlót (IFR) tartalmazó polietilén (PE) kompaundok bomlási dinamikájára a Lancashire-i Egyetemről származott polimer lapokon (PE, PE-IFR, PE-IFR-CuSA).

Autóroncsokból származó 0,88-1 g/cm³ sűrűség tartományban 0,01 g/cm³ lépésközzel, 1-1,3 g/cm³ sűrűség tartományban pedig 0,05 g/cm³ lépésközzel sűrűség alapján szétválogatott műanyag hulladékok elemzésén mutatjuk be a poliolefin kinyerésére optimalizált elválasztáshoz szükséges hulladékelemzési protokoll elemeit.

A töltőanyagban szegény polipropilén frakció értékének növelésére újrstabilizálás céljából Irganox B125[®] stabilizátort, égésgátlás céljából pedig ammónium-polifoszfátot (APP – Exolit AP766[®]) használtunk, majd a húzószilárdság növelésére üvegszálat (GF - DS 2200-13P[®]) alkalmaztunk.

Többrétegű erősített kompozit előállításához mátrixként módosíthatatlan polipropilént (PP - Tipplen H 119 F[®]), és polipropilén tartalmú hulladékot felhabosodó égésgátló adalékrendszer (APP – Exolit AP 422, pentaertitrit – PER, őrölt poliuretán hulladék - RecPUR), határfelületi adalékként pedig glicerimonoszearátot (GMS), erősítő adalékként pedig üvegszálat (GF-DS 2200-13P) használtunk. A szén nanocsövek (CNT) és szén nanoszálak (CNF) előállítására használható töltőanyagban gazdag polipropilén frakció modellezésére polipropilént (Moplen 500 N[®]), polietilént (Quamar CD18N[®]), polietilén-polipropilén kopolimert (Moplen EP 340S[®]) és ötféle agyagásványt (MMT – Microtec[®], Fe-MMT – Türkös[®], OMMT K1 – saját készítésű OMMT – Bentone SD-1[®], SEP – Pangel S 9[®]) használtunk.

A hulladékok összetételének meghatározására FTIR (Bruker Tensor 37) és Raman (Horiba Jobin-Yvon LabRAM) spektrométert, LP-FTIR kapcsolt rendszert, és cone kaloriméteres hevítést alkalmaztunk. A frakciók tisztaságának és oxidációs indukciós idejének (OIT) vizsgálatára DSC (Setaram DSC 92), folyásindexének (MFI) meghatározásához pedig Ceast Modular Melt Flow 7027.000 készüléket használtunk, csakúgy mint a stabilizátor tartalmú minták esetében. A újrafeldolgozás hatását pedig többszörös extrúzióval modelleztük (Brabender Plasti-Corder PL2100).

A polimer kompozitok komponenseit Brabender Plasti Corder PL 2000 típusú belső keverőben a mátrix megömlését követően homogenizáltuk, majd Collin P 200 E laboratóriumi présgéppel préseltük le. A próbatestek éghetőségét UL-94,

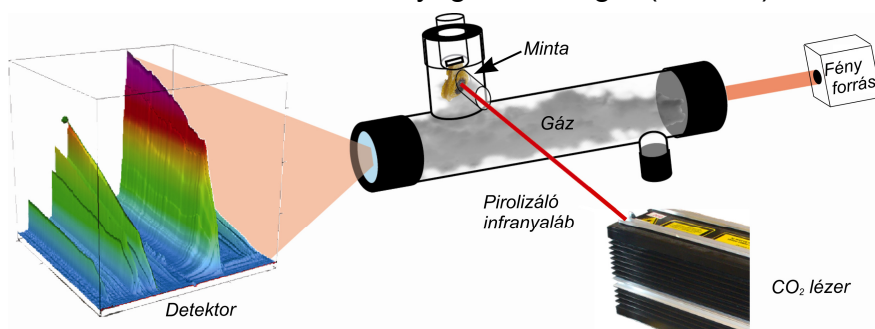
oxigénindex és mass loss típusú Cone kaloriméteres vizsgálatokkal jellemeztük; húzó- és hajlítószilárdságát Zwick Z020 univerzális szakítógéppel, ütésállóságát pedig CEAST Resil Impactor Junior ütőművön határoztuk meg.

A szén nanoszálak és nanocsövek vizsgálatához transzmissziós (TEM - FEI Morgagni 268D) és pásztázó (SEM - JEOL JSM-6380LA) elektronmikroszkópot, Raman spektrométert használtunk, a kitermelést pedig termograviméterrel (TG - SETARAM Labsys TG) határoztuk meg.

4. Eredmények

4.1 LP-FTIR módszer kifejlesztése és alkalmazása

Egy olyan új vizsgálati módszert fejlesztettünk ki, amely a polimerek bomlásának elemzésén keresztül segíti a hulladékok összetételének meghatározását, és az adalékolt polimerek vizsgálatát. A pillanatszerű hőmérséklet felfutást egy szén-dioxid lézer biztosítja, és a gyors „on-line” gázfázis elemzését, pedig egy FTIR spektrométer teszi lehetővé. A két berendezés összekapcsolásához egy olyan mérőcellát alakítottunk ki, ami direkt kapcsolatot biztosít a gázok keletkezési és detektálási zónája között, kiküszöbölve ezzel a mintavető cső okozta információ és anyagvesztéséget (1. ábra).



1. ábra - A lézer-pirólízis (LP)-FTIR sematikus ábrája

Módosítatlan polipropilénen vizsgáltuk a rendszer a lézerteljesítmény-függését, reprodukálhatóságát, a különböző atmoszférák és mintavételezési módok, továbbá a besugárzási idő hatását. Megállapítottuk, hogy a polipropilén mérésére a 0,5-2,5 W lézerteljesítmény-tartomány alkalmas, majd a keletkező gázok fejlődésének dinamikája alapján az 1 W-ot találtuk optimálisnak, így további kísérleteinkben ezt a teljesítményt használtuk. Párhuzamos mérések elvégzése után a polipropilén bomlásából származó három független (nem átlapoló) csúcs (2964 cm^{-1} (-CH₃), 1730 cm^{-1} C=O, 889 cm^{-1} C-H) időbeli lefutása alapján a módszert reprodukálhatónak találtuk.

A mérőcella kialakítása lehetővé teszi a zárt cellában – gáz bevezetése nélkül – a statikus, „átfolyó” cellában levegő, vagy nitrogén bevezetése mellett pedig a

dinamikus termikus-, vagy termo-oxidatív bomlás tanulmányozását. A módszer tervezett alkalmazásaihoz a legjobban a zárt cella illeszkedik, ezért a további vizsgálatokhoz ezt használtuk. Zárt cellában a besugárzási idő növelésével (10-50 s) spektrumbeli eltérést nem, csak abszorbancia-növekedést tapasztalunk.

Klór tartalmú polimert (PVC) vizsgálva az LP-FTIR rendszert összehasonlítottuk egy égési folyamatok elemzésére általánosan használt mass-loss típusú Cone kaloriméter (MLC)-FTIR módszerrel, mely során megállapítottuk, hogy a lézer-pirolízis kisebb anyag és energiaigény mellett jobban szabályozható, pontos és gyors mérést tesz lehetővé; továbbá folyamatos technológiába iktatható.

A módszer széleskörű alkalmazhatóságát adalékolt rendszereken végzett kísérletekkel bizonyítottuk. Fém-hidroxid égésgátló adalékot tartalmazó etilén-vinil-acetát kopolimer esetében a gáz fázis vizsgálata során esetsav-megkötést tapasztaltunk, amit szilárd fázisú ATR vizsgálatokkal is alátámasztottunk.

Lézer-pirolízissel már gáz fázisban is kimutatható az agyagásványok katalizáló és szenesítő hatása, ami a spektrumokban kis szénatomszámú gázok (polipropilénben: metán, etilén, acetilén, sztiol-akrilát kopolimerben pedig a monomerek rovására) szén-dioxid és szén-monoxid megjelenéséhez vezet. Ez a szenesítő hatás egyben segítheti a felhabosodó égésgátló rendszer hatékonyságát és a habosodás folyamatának pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) történő nyomon követését. Már 0,2 %-ban alkalmazott fém-kelát szinergetikus hatása is kimutatható foszfor és nitrogén tartalmú felhabosodó égésgátló adalékok mellett, ami a szenes védőréteg hatását időben elnyújtva tovább megvédi a polimert a hőhatástól.

4.2 Az autóroncsokból származó műanyag hulladékok összetételének és szeparációs határainak meghatározása

A műanyagok elemzésére és sűrűség alapján történő szeparálásához egy komplex több vizsgálatból álló protokollt (1. táblázat) állítottunk össze, amivel az elválasztáshoz szükséges sűrűséghatárok is megállapíthatóak.

A különböző mérési módszerek kiegészítik egymást, elősegítve hogy teljes képet kapjunk a műanyag hulladékok összetételéről és viselkedéséről. A Fourier Transzformációs Infravörös Spektrometria a fő komponensek, a Raman Spektrometria pedig a kisebb koncentrációban jelenlévő összetevők és a degradációs állapot meghatározására használható. A fekete szemcsék analízisének problémáját pedig a lézer-pirolízis segítségével küszöböltük ki, ugyanis a polimerek bomlása során keletkező gázok minőségéből és arányából

vissza lehet következtetni a pirolizált minta összetételére. A töltőanyagok mennyiségét termogravimetriás módszerrel, a minőségét pedig FTIR mérésekkel határoztuk meg. Az egyes frakciók kristályos fázisainak tisztasága és termikus viselkedése differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) segítségével tanulmányozható.

1. Táblázat - Vizsgálati protokoll a hulladékok elemzéséhez

	Módszer	A vizsgálat típusa	A vizsgálat célja	Információ
Elválasztás előkészítése	FTIR	In-line	Általános azonosítás	Major komponensek
	Micro-Raman	In-line	Minor komponensek azonosítása	Degradáció mértéke
	LP-FTIR	In-line	Fekete szemcsék azonosítása	Polimerek összetétele
	TG	At-line	Töltőanyag-tartalom meghatározása	Összetétel-sűrűség korrekció
Elválasztott frakciók jellemzése	DSC	At-line	A kristályos fázis mennyisége, minősége	A frakciók tisztasága, és várható termikus viselkedése
	Reológia	In/at-line	Olvadék jellemzése	A várható reológiai tulajdonságok
	SEM (opcionális)	Off-line	Szerkezet jellemzése	A várható mechanikai tulajdonságok
	Mechanika	Off-line	Mechanikai tulajdonságok	Használati érték

A szétválasztott polimer-frakciók termikus tulajdonságainak vizsgálatára a DSC, a reológiai tulajdonságok jellemzésre pedig a folyási mutatószám (MFI) alkalmas. A hulladékokból próbatestet gyártva az egyes frakciók minősítésének alapjául szolgálnak a mechanikai (húzó-, hajlító, és ütő) vizsgálatok. A minta folytonosságát pedig pásztázó elektronmikroszkóppal ellenőrizhetjük. Az autórondból származó műanyag hulladék sűrűség alapján történő válogatásával a következő anyagokat nyerhetjük ki viszonylag tisztán: PP $\rho < 0,92 \text{ g/cm}^3$; PE: $0,94 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$, PS/ABS $1 < \rho < 1,1 \text{ g/cm}^3$. Ezek közül a polipropilént és esetleg a polietilént javasoljuk anyagában történő hasznosításra.

4.3 A töltőanyagban szegény polipropilén frakció érték növelő újrahasznosítása

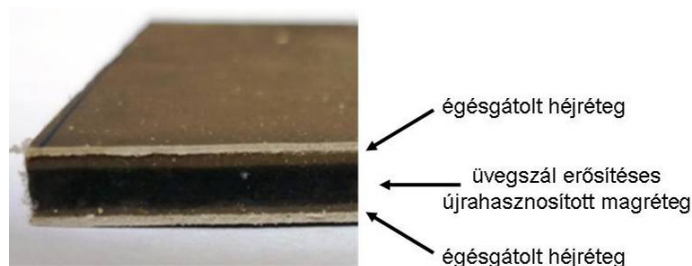
A hulladékok piaci értékének növelése csak speciális funkciók (pl.: nagy stabilitás, vegyszerállóság, égésgátoltság, zajtompítás, hőszigetelés) betöltésével érhető el. Ezek a használati értékek pedig a felhasználási terület

követelményeivel összhangban, különböző adalékok hozzáadásával biztosíthatóak.

A másodlagos polipropilén újrástabilizálására 0,8% Irganox B215 feldolgozási stabilizátor ígéretes eredményeket mutatott. A többszörös extrúzió okozta MFI növekedés mértéke így csökkent, oxidációs indukciós idő (OIT) pedig jelentős mértékben megnőtt, jelezve ezzel a minta megfelelő stabilitását, s a mechanikai tulajdonságok javulását vonva maga után.

Ammónium-polifoszfát égésgátló adalékból 26 % elegendő a V-0 minősítés eléréséhez, és a maximális hőkibocsátás – a referencia mátrixhoz képest – negyedére csökkentéséhez, ugyanis hulladékok töltőanyag-tartalmának köszönhetően csöpögésgátló hatást figyeltük meg. Hulladék mátrixban 30 % üvegszál-tartalom mellett figyeltük meg a legnagyobb erősítő hatást a szakítószilárdságban. Ezzel alátámasztottuk, hogy a kis koncentrációban jelen levő szerves komponensek (pl. agyagásványok) az égés során lejátszódó reológiai, valamint termikus és termooxidatív bomlási folyamatokban meghatározó szerepet játszanak, ami a kisebb égésgátló koncentráció esetén a habzilárdság növelésében, míg nagyobb égésgátló koncentráció esetében a már egyébként is merev hab törékennyé tételében mutatkozik meg. A hulladékban jelenlévő kis mennyiségű töltőanyag csöpögést gátló (viszkozitást növelő) hatásának eredményeként, a szabvány szerinti besorolás alapján kevesebb adalékkal is elérhető a kedvező V-1 fokozat. Ez a hatás az oxigénindex vizsgálatok körülményei között nem tud érvényesülni, ezért ez utóbbi esetben a hulladék már kis égésgátló koncentrációnál is könnyebben meggyújtható.

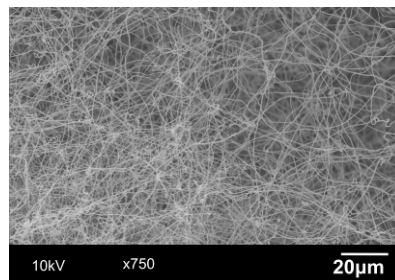
A korábbi eredmények felhasználásával az égésgátolt és erősített minták esetében a felhasznált üvegszál az égésgátló mentes kompozit tömegének a 30 %-a, az égésgátló-tartalom pedig a polimer hányad 26 %-a. Az égésgátló mellett az erősítés nem tudott kellőképpen érvényesülni, így egy olyan réteges kompozitot alakítottunk ki, ahol az égésgátló és az erősítő anyag külön rétegbe került. A felhasznált hulladékok részarányának növelése céljából pedig szenesedő komponensként hulladék poliuretánt használtunk. Két különböző technológiával gyártott erősített és égésgátolt kompozitot hasonlítottunk össze, melynek összetétele megegyezett, a szerkezetük azonban eltérő volt. Míg a keveréssel készült kompozit esetében a komponenseket belső keverőben homogenizáltuk, majd 4 mm vastagság lapokká préseltük, addig a réteges kompozitot egy 2 mm-es mag és két 1 mm-es héj réteg sajtolásával alakítottuk ki (**2. ábra**). A próbatestek szerkezetének megváltoztatásával az égés időben elnyújtható, és biztosítható a referencia polipropilén húzószilárdsága égésgátolt, erősített, másodlagos nyersanyagból előállított réteges szerkezettel is .



2. ábra - A másodlagos alapanyagokból készült többrétegű kompozit

4.4 A töltőanyagban gazdag polipropilén frakció értékönvelő újrahassznosítása

A korábban értéktelennek tartott nagy töltőanyag tartalmú polipropilén hulladék megfelelő szénforrásnak bizonyult nano mérettartományba eső szén módosulatok lézer-pirólízissel történő előállításához (3. ábra). A szerkezet felderítése során bebizonyosodott, hogy többfalú szén-nanocsövek mellett rendezetlen falszerkezetű szén-nano és mikroszálak is jelen vannak. A szükséges anyagok és körülmények feltérképezéséhez modellvizsgálatokat végeztünk különböző poliolefinék és agyagásványok felhasználásával. Az LP-FTIR segítségével megállapítottuk, hogy a polimerek bomlásából származó kis szénatomszámú szénhidrogéneknek (etilén, metán, acetilén) kulcsszerepe van, így ezek a gázok markerként használhatóak a folyamat optimalizálásában. Hozzáadott fémkatalizátor nélkül polipropilén mátrix és 5 % organofilizált montmorillonit – mint katalizátor – esetében, 7,5 W-os 1 percig tartó lézerbesugárzás hatására érték el a legjobb kitermelést. A katalitikus hatás kifejtése érdekében a megfelelő diszperzítátsfok kialakításához a felületkezelés elengedhetetlen; az agyagásvány geometriája pedig a szénforrásként szolgáló gázok visszatartásában, és a szálképződéshez szükséges mikroklíma kialakításában játszik kulcsszerepet. Olyan hulladékfrakciók esetében, amelyek anyagában történő hasznosítását a nem megfelelő tisztaság és inhomogenitás korlátozza, a vázolt módszer jó alternatívát jelenthet.



3. ábra - A hulladékból előállított szén-nanoszálak

5. Tézisek

5.1 Egy új kapcsolt analitikai módszert (lézer-pirolízis (LP)-FTIR Spektrométer) fejlesztettünk ki és meghatároztuk működési körülményeinek (kialakítás, lézerteljesítmény, mintavételezés, atmoszféra, időtartam) hatását. Az új módszerrel a hulladékműanyagok klórtartalma a folytonos technológiákhoz illeszkedő valós idejű vizsgálattal nagy érzékenységgel detektálható. Lézer-pirolízis módszerrel, valamint ATR-infra vizsgálatokkal bizonyítottuk, hogy etilén-vinil-acetát kopolimer termikus bomlása közben fejlődő ecetsav fém-hidroxid égésgátló adalékon megkötődik. Égésgátolt polipropilén gyújtásakor a láng és az anyag felszíne között található - „dark flame” zónának nevezett - pirolízis tartományban lejátszódó folyamatokat lézer-pirolízis módszerrel modellezve, szinergetikus hatású égésgátló (agyagásvány, illetve réz-szalicil-aldehid) adalékkomponensek hatásmechanizmusának fontos részleteit sikerült tisztázni. [I]

5.2 Elsőként dolgoztunk ki egy több vizsgálatból álló protokollt a műanyag hulladékok jellemzésére és összetételének elemzésére, amelyben a fekete hulladékszemcsék beazonosításának problémáját az LP-FTIR módszerrel küszöböltük ki. A vizsgálat során polimer-specifikus gázok keletkeznek, így ujjlenyomatszerű információt kapunk a különböző típusú műanyagok esetében. A protokoll alkalmazhatóságát gépjárműipari hulladékok vizsgálatával ellenőriztük. Autóroncsból származó műanyag hulladék elemzése során megállapítottuk, hogy sűrűség alapján történő szétválasztással $0,92 \text{ g/cm}^3$ alatti tartományban viszonylag tiszta polipropilén, a $0,94\text{-}0,97 \text{ g/cm}^3$ sűrűségi tartományban pedig polietilén nyerhető ki, amelyek alkalmasak anyagukban történő hasznosításra. A $0,92\text{-}0,94 \text{ g/cm}^3$ tartományban a polietilén és a polipropilén vegyesen, az $1\text{-}1,1 \text{ g/cm}^3$ frakciókban pedig főként a polisztirol alapú polimerek (PS, ABS, SBS, SIBS, SAN) vannak jelen. Megállapítottuk, hogy 1 % körüli szervetlen adalékkoncentráció (CaCO_3 , talkum és agyagásvány) a viszonylag tiszta PP frakcióban is található. [II-V]

5.3 Igazoltuk, hogy a másodlagos polipropilén értéknövelése égésgátló adalékkal megvalósítható, s a hulladékban kimutatott töltőanyag következtében az értéknövelő égésgátlást biztosító ammónium-polifoszfát hatása a módosítatlan referenciától eltérő tendenciát mutat. Ezzel alátámasztottuk, hogy a $<1 \%$

koncentrációban jelen levő szervesen komponensek (pl. agyagásványok) az égés során lejátszódó reológiai, valamint termikus és termooxidatív bomlási folyamatokban meghatározó szerepet játszanak. Kisebb égésgátló koncentráció esetén a polipropilén hulladékfrakció szennyező komponenseinek hatása a habszilárdság növelésében, míg nagyobb égésgátló koncentráció esetében a már egyébként is merev hab törékennyé tételében mutatkozik meg. A hulladékban jelenlévő kis mennyiségű töltőanyag csöpögést gátló (viszkozitást növelő) hatásának eredményeként, a szabvány szerinti besorolás alapján kevesebb adalékkal is elérhető a kedvező V-1 fokozat. Ez az előnyös hatás az oxigénindex vizsgálatok körülményei között nem tud érvényesülni, ezért ez utóbbi esetben a hulladék már kis égésgátló koncentrációnál is könnyebben meggyújthatónak adódik. [VI-IX]

5.4 Új módszert dolgoztunk ki a polipropilén hulladék égésgátlásának és erősítésének együttes megoldására. Mivel az üvegszál erősítő hatása égésgátló adalék jelenlétében csökken, a kompozit szerkezetének módosításával - azonos összetétel mellett - értünk el javulást az égésgátlás és a kompozit-szilárdság vonatkozásában egyaránt. Ennek eredményeként 65,5% újrahasznosított polimer felhasználásával elsőként fejlesztettünk ki olyan réteges kompozitot, amelynek erősített belső (mag) rétege viseli a terhelést, és a külső égésgátló héjak csökkentik a polimer éghetőségét. Megállapítottuk továbbá, hogy a rétegelt kompozit hőkibocsátási maximuma 5 perccel később jelentkezik, mint az ugyanolyan összetételű kevert kompozit esetében, ami azt jelenti, hogy csupán a szerkezet megváltoztatásával sikerült a menekülésre rendelkezésre álló időt jelentősen megnövelni. [X- XV]

5.5 Felismertük, hogy lézer-pirolízis módszerrel polipropilén tartalmú hulladékból, fémkatalizátor alkalmazása nélkül állítható elő szén-nanoszál (CNF) és többfalú szén nanocső (MWCNT) Az új módszer a szakirodalomból ismert szén-nanoszál, illetve többfalú szén nanocső előállítási módszereknél jóval egyszerűbben valósítható meg, s lehetővé teszi olyan polipropilénben gazdag, nagy töltőanyag-tartalmú hulladékfrakciók hasznosítását, amelyek újrafeldolgozása szekunder polimer alapanyagként nem valósítható meg. Szisztematikus modellkísérletek elvégzésével határoztuk meg az előállítást befolyásoló (agyagásvány típusa, gázzáró képessége, vastartalma, a hulladék összetétele, polipropilén-tartalma, lézerteljesítmény, besugárzási idő, atmoszféra) paramétereket. Összefüggést figyeltünk meg a keletkező gázok

összetétele és a szén-nanocső/nanoszál képződés között, ami a paraméterek optimalizálásánál markerként is használható. Megállapítottuk, hogy az agyagásvány vastartalma, alakja és megfelelő eloszlata kulcsfontosságú. A legjobb kitermelést polipropilénben elosztatott 5 % organofilizált montmorillonit 7,5 W-on, 1 percig történő pirolízisével, zárt cellában értük el. [XII, XIII, XVI]

6. Az eredmények gyakorlati alkalmazhatósága

A doktori munka során meghatározott határsűrűségek alapján egy shredderből származó műanyagáramból a poliolefinok nagy tisztasággal leválaszthatóak. Az így kinyerhető kis töltőanyag tartalmú másodlagos polipropilén frakcióból égésgátolt, erősített és stabilizált autóiipari termékek készíthetők, melynek szemléltetésére üvegszállal erősített és többrétegű, égésgátolt termék prototípusok készültek. Egy belső autó ajtónyitó kar tervezésével és egy előállításával szemléltettük, hogy hulladékból stabilizátor és erősítő (üvegszál) felhasználásával értékes termék gyártható. Hulladék polipropilén, valamint gépjárműülésből származó másodlagos poliuretán égésgátló komponensként történő felhasználásával hulladéklerakók szigetelésére szolgáló 50% hulladék tartalmú égésgátolt geomembrán prototípust is készítettünk, mely egyrészt lehetőséget nyújt a lerakók terhelésének csökkentésére, másrészt nyersanyag-megtakarítást eredményez. A nagy töltőanyag tartalmú vegyes polipropilén tartalmú műanyagok egyéb módon nem hasznosítható frakciójából lézer-pirolízissel előállított szén nanoszálakat hulladékba visszakeverve erősítő és égésgátló hatású adalékanyagként lehet felhasználni. [IV, V, XV, XIV]

7. Publikációk az értekezés témaköréből

Közlemények:

- I. B. Bodzay, B.B. Marosfoi, T. Igricz, K. Bocz, G. Marosi, Polymer Degradation Studies Using Laser Pyrolysis-FT-IR Microanalysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85 (2009) 313-320.
- II. Andrea Toldy, Brigitta Bodzay, Mircea Tiorean, Recycling of Mixed Polyolefin Wastes, Environmental Engineering and Management Journal 8 (2009) 967-971.
- III. Balázs Vajna, Katalin Palásti, Brigitta Bodzay, Andrea Toldy, Silvia Patachia, Roxana Buican, Croitoru Catalin, Mircea Tiorean, Complex analysis of car shredder light fraction, The Open Waste Management Journal, 3 (2010) 46-55.
- IV. Dr. Ronkay Ferenc, Bodzay Brigitta, Dr. Dogossy Gábor, Műanyag alkatrész előállítása vegyes műanyag hulladékból, Műanyag és Gumi, 47 (2010) 344-347
- V. B. Bodzay, A.Toldy, M. Fejős, K. Madi, F. Ronkay, Gy. Marosi, Fire Retardancy and Reinforcement of Plastic Waste Originating from Different Industrial Sources, Proceeding Paper ID: 661-ECCM14, 14th European Conference on Composite Materials, Budapest, 2010
- VI. Sz. Matkó, A. Szabó, B. Bodzay, P. Anna, Gy. Marosi, Fire retardancy and environmental assessment of rubbery blends of recycled polymers, eXPRESS Polymer Letters, 2 (2008) 126-132.
- VII. B. Bodzay, K. Bocz, Zs. Bárkai, Gy. Marosi, Influence of Rheological Additives on Char Formation and Fire Resistance of Intumescent Coatings, Polymer Degradation and Stability, 96 (2011) 355-362.
- VIII. Nagy Tibor, Bodzay Brigitta, Marosi György, Néhány olajálló gumitípus oxidatív öregedése Műanyag és Gumi, 44 (2007) 247-252.
- IX. B.B. Marosfoi, S. Garas, B. Bodzay, F. Zubonyai, G. Marosi, Flame Retardancy Study on Magnesium Hydroxide Associated with Clays of Different Morphology in Polypropylene Matrix, Polymer for Advanced Technologies, 19 (2008) 693-700.
- X. Bocz Katalin, Bodzay Brigitta, Toldy Andrea, Bárány Tamás, Marosi György, Égés gátolt szövet erősítő kompozitok fejlesztése vegyes műanyag hulladékból, Műanyag és Gumi, 48 (2011) 84-87.
- XI. A. Toldy, B. Bodzay, K. Bocz, F. Ronkay, Gy. Marosi, Multilayer Flame Retarded Composites from Recycled Automotive Shredder Plastic Waste Sources, Proceeding Paper ID: 800-ECCM14, 14th European Conference on Composite Materials, Budapest, 2010.
- XII. Nagy Zsombor, Patyi Gergő, Bodzay Brigitta, Vajna Balázs, Dr. Marosi György, A kompozitoktól a nano-gyógyszerekig, Műanyag és Gumi, 46 (2009) 450-454.

- XIII. Zs. Nagy, G. Patyi, B. Bodzay, B. Vajna, G. Marosi Prüfungen und Herstellungsverfahren von Composites bis zu Nanomedikamenten, Gummi Fasern Kunststoffe (GAK), 64(2) (2011) 100-104.
- XIV. B. Bodzay, M. Fejős, K. Bocz, A. Toldy, F. Ronkay, G. Marosi, Upgrading of Recycled Polypropylene By Preparing Flame Retarded Layered Composite, Polymer Degradation and Stability (beadva)
- XV. Fejős Márta, Bodzay Brigitta, Autóipari polipropilén hulladék értéknövelő újrahasznosítása, Műanyag és Gumi (elfogadva)
- XVI. K. Bocz, B. Bodzay, A. Toldy, B. B. Marosfői, T. Igricz, G. Marosi, The use of Laser Pyrolysis-FTIR method for synthesis and monitoring the formation of carbon nanotubes and fibres, Carbon (beadva)

Könyvfejezetek

- [1.] Fire Retardancy of Polymeric Materials (Charles A. Wilkie, Alexander B. Morgan) ISBN: 978-1-4200-8399-6 (2009) Design of Interlayers for Fire Retarded Polymer System, Chapter 13, 329-348.
- [2.] Marosi Gy., Marosfői B. B., Bodzay B., Pataki H., Anna P.: Interfaces in Polyolefin Based Fire Retarded Nanocomposites, In Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials Vol. 20 (ed.: Lewin M.) BCC. Inc., 2009, 302.

Orális előadások

- (1.) B. Bodzay, G. Marosi, B.B. Marosfoi, Thermal Analytical Studies for Understanding the Fire Retardancy of Polymer Nanocomposites, 1st Joint Czech - Hungarian - Polish - Slovakian Thermoanalytical Conference, 2007 Sopron
- (2.) B. Bodzay, B.B. Marosfoi, T. Igricz, K. Bocz, G. Marosi, Polymer Degradation Studies Using Laser Pyrolysis-FT-IR Microanalysis, 18th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Lanzarote, Spanyolország, 2008
- (3.) B.B. Marosfoi, B. Bodzay, T. Igricz, G. Marosi, Polymer Degradation Studies Using Laser Pyrolysis-FT-IR Microanalysis, 5th International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilization, Liege, Belgium, 2008
- (4.) Bodzay Brigitta, Lézerpirolízis-FTIR-Raman analízis alkalmazása polimerek degradációjának vizsgálatára, 11. MTA-KK Doktori Iskola, Mátrafüred, 2008
- (5.) Bodzay Brigitta, Lézerpirolízis-FTIR-Raman analízis alkalmazása polimerek degradációjának vizsgálatára, Doktoráns Konferencia - BME, Budapest, 2008
- (6.) B. Bodzay, A. Toldy, Role of Spectrometry in Development of High Quality Recycled Polyolefins for Industrial Application, Bramat Konferencia, Brassó, Románia 2009
- (7.) Bodzay Brigitta, Bocz Kata, Marosi György, Polimerek újrahasznosításának kihívásai és az anyagtudomány válaszai a termikus analízis és a spektrometria segítségével, Francelab tudományos napok, Budapest, 2009

- (8.) Bodzey Brigitta, Polimerek értéknövelő újrahasznosítása, Mechanoplast Konferencia, Balatonaliga, 2009
- (9.) Brigitta Bodzey, B.B. Marosfői, P. Anna, Prof. György Marosi, Nanofillers in Fire Retarded Polymer Composites, 2009.06.08-12, Guilin, Kína
- (10.) Brigitta Bodzey, K. Bocz, A. Toldy, B. B. Marosfői, Prof. György Marosi, Active Fillers For Polymer Recycling, Eurofillers 2009, Alessandria, Olaszország 2009
- (11.) Bodzey Brigitta, Lézer-Pirolízis (LP-FTIR) Alkalmazhatósága a Polimerek Újrahasznosításában, PANNON Tudományok Közhasznú Egyesület, „Gyógyszer- biztonság- és környezettechnológia válogatott témakörei”, Vörösberény 2009
- (12.) Brigitta Bodzey, K. Bocz, T. Igricz, B. B. Marosfői, Zs. Bárkai, György Marosi, Effect of Nanoadditives on Intumescent Polymer Coatings, 12th European Meeting on Fire Retardant Polymers, Poznan, Lengyelország, 2009
- (13.) Gy. Marosi, B. Marosfoi, B. Bodzey, A. Toldy, T. Igricz, P. Anna, The Body and the Skin: Model for FRPM, 12th European Meeting on Fire Retardant Polymers, Poznan, Lengyelország, 2009
- (14.) A. Toldy, B. Bodzey, WP2 Market analysis, tests and applications of high purity secondary plastics, W2Plastics meeting, Latina, Olaszország 2009
- (15.) A. Toldy, B. Bodzey, WP5 Chemical and physical improvement of the quality of recycled polyolefins, W2Plastics meeting, Latina, Olaszország 2009
- (16.) B. Bodzey, A. Toldy, WP2 Market analysis, tests and applications of high purity secondary plastics, W2Plastics meeting, Delft, Hollandia 2010
- (17.) B. Bodzey, A. Toldy, M. Fejős, K. Madi, K. Bocz, F. Ronkay, Gy. Marosi, Fire retardancy and reinforcement of plastic waste originating from different industrial sources, 14th European Conference on Composite Materials, Budapest 2010
- (18.) A. Toldy, B. Bodzey, K. Bocz, F. Ronkay, Gy. Marosi, Multilayer flame retarded composites from recycled automotive shredder plastic waste, 14th European Conference on Composite Materials, Budapest 2010
- (19.) Brigitta Bodzey, Additives and their characterisation for recycling of secondary polymers, Pannon Public Association for Sciences, 2nd Colloquium on Safety-, Pharmaceutical- and Environmental Technologies, „Gyógyszer-biztonság- és környezettechnológia” II. Szakmai Kollokvium 2010
- (20.) Gy. Marosi, B. Bodzey, K. Madi, M. Fejos, K. Bocz, Upgrading recycling of polymer wastes, 6th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt), Athén, Görögország 2010

Poszter előadások

- /1./ B. Bodzay, B.B. Marosfői, G. Marosi, Fire retarded polymer blends and composites, 3rd China-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers, Budapest, 2007
- /2./ B. Marosfői, B. Bodzay, Gy. Marosi, Flame retarded polyolefins with nanofiller inclusions, 3rd China-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers, Eurofillers Conference, Zalakaros, 2007
- /3./ Anna Péter, Marosi György, Bertalan György, Bodzay Brigitta, Térhálós elasztomerek újrahasznosítása kontrollált lebontással, 3rd Rubber Symposium of Countries on the Danube, Szeged 2008
- /4./ B. Bodzay, B. B. Marosfoi, T. Igricz, K. Bocz, G. Marosi, Thermal Degradation of EVA-Metal Hydroxide Composites, 5th International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilization, Liege, Belgium, 2008
- /5./ A. Toldy, B. Szolnoki, B. Bodzay, A. Szabó, G. Marosi, T. Czigány, Comparison of Flame Retardant and Mechanical Performance In Aliphatic and Aromatic Epoxy Resins, 5th International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilization, Liege, Belgium, 2008
- /6./ B. Bodzay, B. B. Marosfoi, T. Igricz, K. Bocz, G. Marosi, Thermal Degradation of EVA-Metal Hydroxide Composites, VI. Doktoráns Konferencia – BME, Budapest 2009
- /7./ F. Ronkay, L. Mészáros, T. Czigány, T. Sterzynski, Sz. Matkó, B. Bodzay, M. Fejős, A. Toldy, G. Marosi, Recycling of Mixed Polymer Waste Upgraded with Flame Retardancy, 12th European Meeting on Fire Retardant Polymers, Poznan, Lengyelország, 2009
- /8./ B. Bodzay, B. B. Marosfoi, T. Igricz, K. Bocz, G. Marosi, Doktoráns Konferencia - BME, Budapest, 2009
- /9./ B. Bodzay, K. Bocz, A. Toldy, B.B. Marosfői, G. Marosi, 5th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, Párizs, Franciaország, 2009
- /10./ Bocz K., Bodzay B., Bárkai Zs., Berényi Sz., Marosi Gy., Hargitai H., Csanády Á.: Égésgátló festékek fejlesztése nano adalékanyagok alkalmazásával VII. Országos Anyagtudományi Konferencia, Balatonkenese, 2009
- /11./ F. Ronkay, L. Mészáros, T. Czigány, T. Sterzynski, Sz. Matkó, B. Bodzay, M. Fejős, A. Toldy, G. Marosi, Recycling of Mixed Polymer Waste Upgraded with Flame Retardancy, 7th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Budapest, 2010
- /12./ A. Toldy, B. Szolnoki, B. Bodzay, A. Szabó, G. Marosi, T. Czigány, Comparison of Flame Retardant and Mechanical Performance In Aliphatic and Aromatic Epoxy Resins, 7th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Budapest, 2010

- /13./ K. Bocz, B. Bodzay, A. Toldy, Gy. Marosi, Use of laser pyrolysis (LP)-FTIR method for controlled synthesis of carbon nanotubes/fibers, 6th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt 2010), Athén, Görögország, 2010
- /14./ B. Bodzay, K. Madi, M. Fejos, K. Bocz, A. Toldy, Gy. Marosi, Stabilization and degradation in polymer recycling, 6th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt 2010), Athén, Görögország, 2010
- /15./ M. Fejős, B. Bodzay, Gy. Marosi, Landfill application of flame retardant polymer systems made of waste components 6th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt 2010), Athén, Görögország, 2010