

A RECIKLÁTUM MINŐSÉGÉNEK JAVÍTÁSA STABILIZÁTOROKKAL

BEVEZETÉS

A műanyagok újrahasznosítása égetőbb kérdés, mint valaha volt. Akik ebben az iparágban érdekeltek, azok tudják, hogy mennyi nehézséggel kell szembenéznie annak, aki reciklátumot állít elő. A körültekintően válogatott hulladék beszerzése, a tisztítási művelet, az újabb válogatási szakaszok, az ömledék tisztítása mind nehézséget okozhatnak. Ritkábban esik szó azonban a polimer molekulák stabilitásáról, pedig az EU által propagált fenntartható fejlődés és körforgásos gazdaság (1. ábra) kialakításához ez is elengedhetetlenül fontos lenne. A műanyagok a magas hőmérsékletű feldolgozás és az alkalmazás során degradálódnak, kémiai szerkezetük megváltozik, elveszítik eredeti kémiai, mechanikai tulajdonságaikat. A degradációs folyamatok lassítására stabilizátorokat, antioxidánsokat adagolnak a polimerhez közvetlenül a gyártás után, így az első extrúzió, a granulátumgyártás során védik a polimert a degradációs reakcióktól. Legtöbbször még a primer granulátumot feldolgozó termékgyártó cégnél sem mérülnek fel technológiai problémák, a termék ellátja a funkcióját, majd jó esetben a műanyag szelektív hulladékgyűjtőben végzi.

Ezután kezdődnek a gondok, ugyanis a fenti két feldolgozási ciklus, azaz a műanyag gyártása és az első termék előállítása során, az amúgy is minimálisan elegendő stabilizátor már elreagált és

elvesztette a hatékonyságát. Vannak olyan polimer típusok, amelyekhez a gyártáskor sem kevernek stabilizátort, mert annak hiányában is elő tudják állítani az elsődleges terméket jó minőségben, majd mégis a szelektív hulladékgyűjtőbe kerülnek és az újrahasznosító vállalatok megpróbálnak belőle regranulátumot gyártani. Tipikusan ilyen polimer a kis sűrűségű polietilén (LDPE), amelyből az esetek többségében rövid élettartamú, egyszer használatos fólia termékeket gyártanak. Annak ellenére, hogy a műanyagok degradációjának és stabilizálásának kérdése egyidős magukkal a polimerekkel, és a gyártásban érdekelt szakemberek tisztában vannak a stabilizátorok működési elvével és jelentőségével, a jelenlegi trend ma Magyarországon az, hogy a műanyag újrahasznosító vállalatok ritkán kevernek stabilizátort a polimerhez. A jelenlegi gazdasági helyzetben, amikor a primer granulátum és a reciklátum ára nagyon hasonló, a vevők inkább fordulnak a tisztán primer alapanyag felé. A vevők másik része pedig pusztán a megtakarítás lehetőségét látja a reciklátum alkalmazásában, az újrahasznosítók így nem tudnak plusz költségeket vállalni és nem alkalmaznak revitalizálást, vagyis nem adnak stabilizátorokat a műanyag hulladék darálékához, mielőtt újraextrudálnák és reciklátumot gyártanának belőle.



1. ábra: A körforgásos gazdaság elvi ábrája ➤

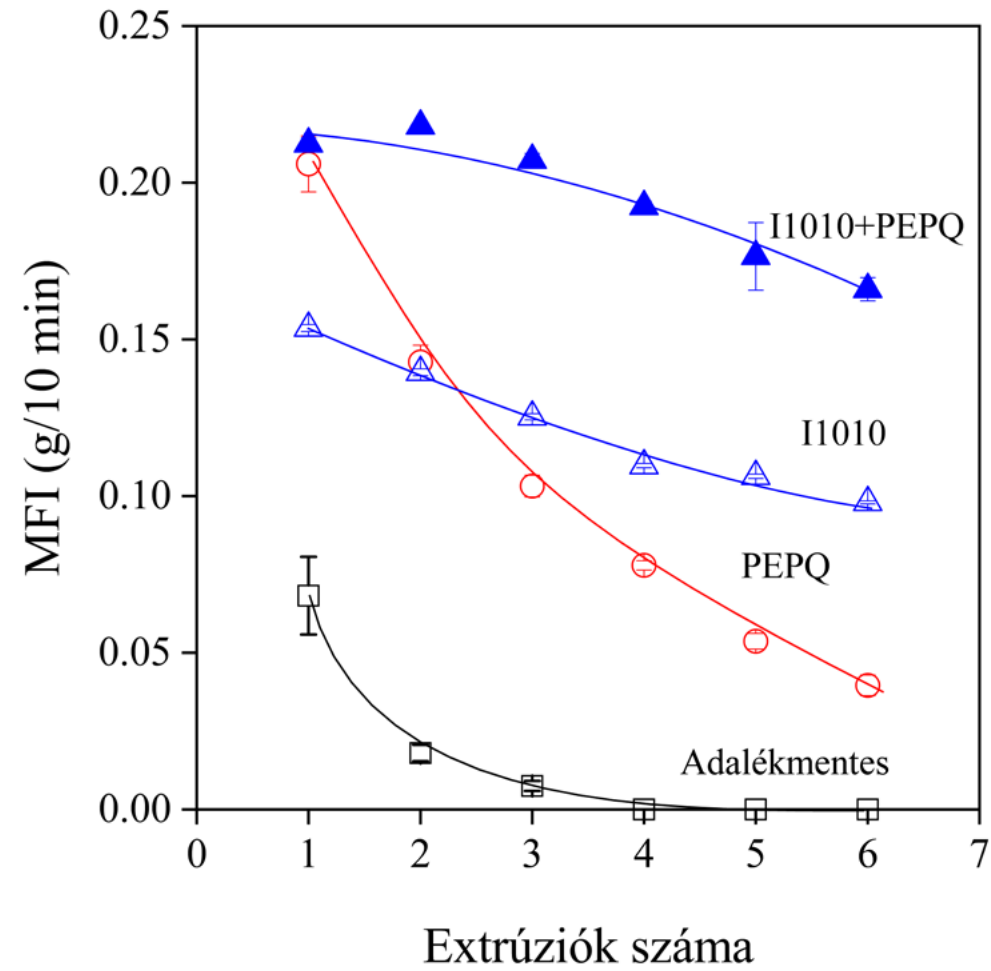
Az EU által kitűzött cél, hogy a műanyag csomagolóanyagok 2030-ra 35% reciklátumot tartsanak [1] egész biztosan nem érhető el, ha nem változtatunk a jelenlegi gyakorlaton. Már most is műszaki nehézségeket okoz a degradálódott műanyaghányad a reciklátum tartalmú alapanyagok feldolgozása során. A polietilén (PE) termékek gyártásánál elsősorban gélesedés következik be, ami ellehetetleníti a fóliafűvást, míg a polipropilén (PP) termékeknél a folyóképesség (Melt Flow Index; MFI) növekedése és a termék törési ellenállásának csökkenése vezet gyártási és alkalmazási nehézségekhez. A harmadik legnagyobb mennyiségben újrafeldolgozott alapanyag, a polietilén-tereftalát (PET) esetében szintén a polimerláncok tördelődése és a folyóképesség növekedése következik be. Ennél az anyagnál azonban az újrafeldolgozás előtt a víznyomok eltávolítása, az alapos szárítás kulcsfontosságú, a stabilizátorok szerepe kisebb. A fenti különbségeket az okozza, hogy az eltérő kémiai szerkezettel rendelkező polimerek eltérő mechanizmus szerint degradálódnak, így a fel lépő hibajelenségek is különbözők.

DEGRADÁCIÓ ÉS STABILIZÁLÁS

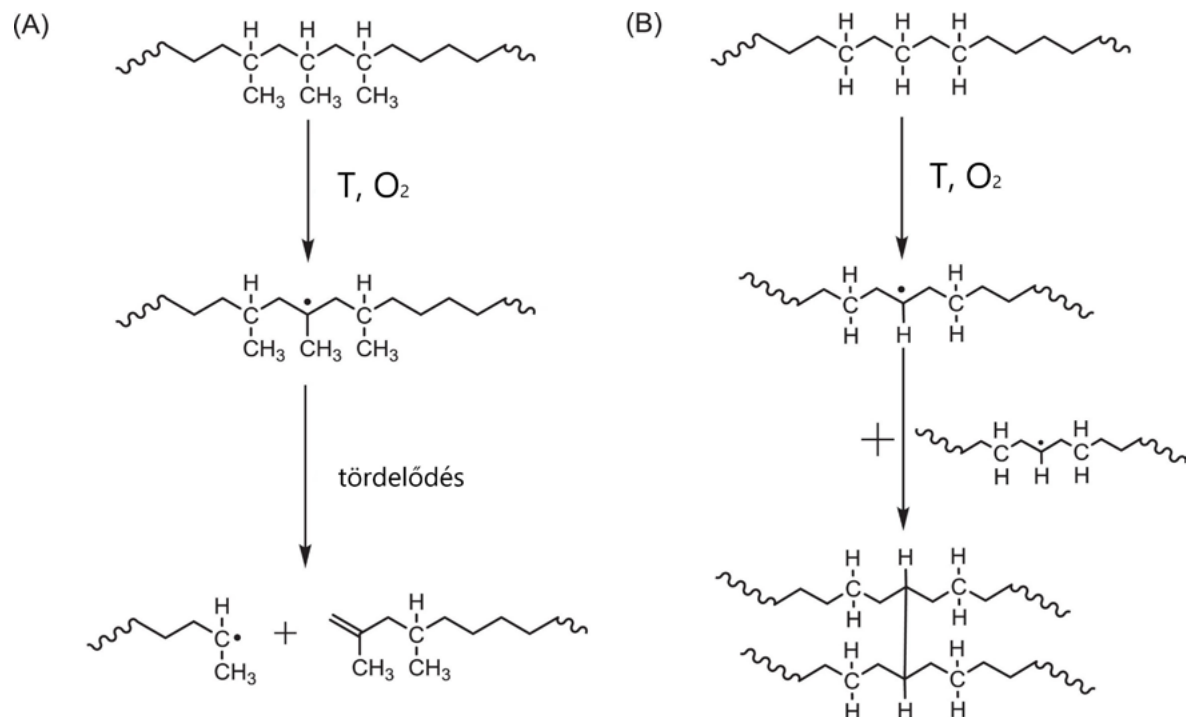
Poliolefinek degradációja során az első lépésben a mindig jelenlévő kis mennyiségű oxigén miatt hidrogén atom (H) elvonással polimer gyök alakul ki. PE esetén a gélesedést az okozza, hogy a degradáció során keletkező polimergyökök oxigénszegény környezetben (extruderben) elsősorban egymással reagálnak, így keresztkötéseket hoznak létre. Mivel a gyökös reakciók autokatalitikus folyamatok, így antioxidánsok hiányában nagyon gyorsan kialakul egy lokális, nagy keresztkötöttségű rész, a gél. A PP esetében a β -láncszakadás a meghatározó degradációs mechanizmus, ami az említett lánc tördelődéshez és ezzel MFI növekedéshez vezet. A két mechanizmus összehasonlítása a 2. ábrán látható [2].

Stabilizátorként a leggyakoribb esetben valamilyen gátolt fenolos antioxidáns alkalmaznak, amit kombinálnak foszfor kén tartalmú másodlagos antioxidánsokkal. A fenolos antioxidánsok gyökdonorként funkcionálnak, képesek úgy H gyököt leadni a polimerből képződő gyököknek, hogy önmaguk stabil gyökké alakulnak. Ez a gyök nem hasít le H atomot a polimer láncról, de reagálhat további gyökökkel, ezzel megállítva az öngyorsító degradációs folyamatot. A foszfor és kén tartalmú vegyületek az oxigén jelenlétében képződő peroxidok ártalmatlanítását végzik. Az alapstabilizálási folyamatok már régen ismertek, évtizedek óta alkalmazott segédanyagokról van szó [3], de napjainkban is számos fejlesztés folyik a területen. Töreksenek a még hatékonyabb adalékrendszerek kifejlesztésére, de az újabb polimer típusok megjelenésével új megoldandó kérdések is felmerülnek. Az újrahasznosítás miatt megjelenő új kihívások és a problémák kezelésére is számos fejlesztés zajlik és sok publikáció jelenik meg [4].

Azért, hogy a stabilizátorok hatásának jelentőségét bemutassuk, egy Phillips típusú, keresztkötések kialakítására hajlamos, nagy sűrűségű PE polimer egymást követő többszöri extrúziója során mért MFI értékeket ábrázoltuk a feldolgozás számának függvényében. Látható, hogy stabilizátorok alkalmazása nélkül a folyóképesség a 4. extrúzió után gyakorlatilag nullára csökken a keresztkötések képződése következtében, azaz gélesedik az anyag és feldolgozhatatlanná válik. A klasszikus ipari stabilizátorok alkalmazása mellett, ha külön-külön alkalmazzuk őket [1000 ppm gátolt fenolos antioxidáns, Irganox 1010 (I1010) vagy 1000 ppm foszfor tartalmú antioxidáns, Sandostab PEPQ (PEPQ)], akkor nem érünk el maximális hatást, a kettő kombinációjával azonban akár 6 feldolgozást is kibír a polimer jelentős degradáció nélkül (3. ábra).



3. ábra: A HDPE többszöri feldolgozása során bekövetkező folyóképesség csökkenés adalék alkalmazása mellett és annak hiányában



2. ábra: A PP (A) és a PE (B) degradációs mechanizmusa feldolgozás közben

GAZDASÁGI KÉRDÉSEK

A fentiekből egyértelműen következik, hogy a műanyag hulladékok újraszabilizálása jelentős előnyökkel jár, azonban, ahogy a bevezetőben is említettük, sok esetben ez elmarad. Amennyiben megnézzük az adalékok piaci árát kiderül, hogy 2-3 USD/kg körül mozog mind az I1010, mind a leggyakrabban alkalmazott Irganox 168 foszfor tartalmú szekunder antioxidáns ára, ha nagy tételben szerezzük be. Amennyiben ezeket az árakat tekintjük alapnak és figyelembe vesszük, hogy a legtöbb PE és PP típusnál nem csak a klasszikus stabilizátorokat használják, illetve egyéb járulékos költségekkel is számolni kell, akkor könnyen érthető, hogy az adalékrendszer a 100% reciklátumoknál 5-10 EUR többletet jelenthet tonnánként, ami nem tűnik jelentősnek, de amikor a megrendelők eurocentek miatt is beszállítót váltanak, akkor a minőség kérdése háttérbe szorul és a stabilizátorok elmaradnak.

A reciklátumok önmagukban is alkalmasak lehetnek termék gyártásához, még akár azonos terméktípushoz is, azonban 100% reciklátum esetén még megfelelő újraszabilizálás mellett sem lehetséges az elvárt minőség fenntartása végtelen cikluson keresztül. A megoldás a reciklátum feljavítása primer alapanyaggal, valamint az EU által is elvárt 35-50% reciklátum tartalom bevezetése lehet. Néhány alkalmazástól eltekintve így tudnánk biztosítani a relatíve állandó termékminőséget több cikluson keresztül. Problémát jelent azonban, hogy a reciklátum tartalmú anyagoknál még mindig nagyon sok vevő a költségcsökkentés lehetőségét

látja az alkalmazásukban, és nem is vár el primer minőséget. A natúr színt, a szagmentességet szeretnék, és a granulátum legyen olcsóbb, mint a primer alapanyag. Ezeket az elvárásokat lehetetlen együtt biztosítani.

Ha megnézzük, hogyan állna össze egy ilyen jó minőségű, reciklátumot tartalmazó keverék ára, akkor egyértelmű, hogy különleges esetektől eltekintve drágább lesz a keverék, mint a primer alapanyag, és nem csak az extra stabilizátor miatt.

Nézzük, miből jön össze az ár:

- Primer alapanyag ára.
- Reciklátum ára, ami az előválogatás, mosás, szárítás, színre válogatás, szagmentesítés, extrudálás, szűrés, granulálás költségéből adódik.
- A keverék előállításának ára. Több oka is van annak, hogy külön lépésben kell az értékesítésre kerülő keveréket előállítani. Az egyik, hogy a regranulátumnak homogénnek (szín és tulajdonság) kellene lennie, ezért a legyártott reciklátumot célszerű pihentetni egy homogenizáló, akár kigázosító silóban, így javítva a minőségét, a homogenitást. A másik ok, hogy a darabolt hulladékból (ami fólia vagy merev hulladék daráléka) kiindulva az extrudálás, kigázosítás, szűrés hatékonyabb, ha nincs jelen a primer anyag.

- A stabilizátor rendszer ára. A megszokott stabilizátorokon kívül az anyag sok esetben tartalmaz olyan egyéb adalékanyagokat is, amelyek segítenek a már degradálódott láncok negatív hatásának ellensúlyozásában. Ezek polimer típusonként változó anyagok lehetnek.
- Logisztika és egyéb költségek, esetleg vámok, ha az alapanyagok képződésének helye és/vagy a gyártás nem egy helyen van.

Ezek után érthető, hogy az így előállított keverék ára magasabb, mint a primer alapanyag ára, akár 20-50%-kal is drágább lehet, cserébe állandóbb és jobb minőséget nyújtanak, mint a 100%-os reciklátumok. Műszakilag tehát megoldhatónak látszik a 30-50%-os reciklátum tartalom elérése, a probléma csak az, hogy a piac olcsóbban szeretne reciklátum tartalmú anyaghoz jutni, mint a primer alapanyag. A megoldás a termékdíj lehet, amit az EU be kíván vezetni azokra a termékekre, amelyek nem tartalmaznak megfelelő arányban reciklátumot. Az előzetes értesülések szerint 400-800 EUR/t termékdíjat terveznek, amit ha hozzáadunk a primer alapanyag árához, akkor hozzávetőlegesen megkapjuk a keverék árát, és így már nem csak a körforgásos gazdálkodás, hanem az ár miatt is érdekelt lehet a vevő a regenerulátumot tartalmazó termékek vásárlásában. Ahhoz, hogy ezt elérjük, szükség van azonban az állam és az EU anyagi támogatására és megfelelő szabályozás kialakítására.

MEGOLDÁSOK

Számos kérdést vet fel azonban a termékdíj bevezetése is. Az egyik, hogy az EU-nak nincs ráhatása arra, hogy a világ többi részén hogyan szabályozzák a reciklátumok kérdését, tehát védeni kell az EU piacát az olcsóbb beáramló anyagoktól, ami egyéb jogi és gyakorlati problémákat szül. A másik megoldandó feladat, hogy a reciklátumok minőségét szigorúan kellene ellenőrizni, hiszen a termékdíj megfizettetése a tiszta primer alapanyagot felhasználó cégekkel még nem biztosíték arra, hogy a reciklátumot vagy a keveréket forgalmazó gyártók a megfelelő minőségben állítják elő a termékeket. Nem garantált, hogy tényleg felkészítik a polimert a következő ciklusra vagy a nagyobb haszon érdekében mellőzik az adalékanyagok használatát, esetleg reciklátum tartalmú anyagként árusítanak olyan granulátumot, ami valójában 100% primer anyagot tartalmaz. Ajánlatos lenne valamilyen minimális termooxidatív stabilitás értéket (oxidációs indukciós idő; OIT) elvárni a 100% regenerulátumoktól és a reciklátum tartalmú keveréktől is, ami bizonyítaná, hogy ellátták megfelelő stabilizátor csomaggal a polimert. A fentiek miatt évek óta tolódik a szabályozás életbeléptetése, a gyártók pedig kívánnak. Jogszabályi beavatkozás vagy anyagi támogatás nélkül nem várható változás a minőségben, a valódi körforgásosság nem valósulhat meg. Ezután az anyag már csak a kémiai újrahasznosításra alkalmas, ami poliolefinnek esetén elsősorban pirolízist jelent. Alternatív megoldás lehet még az energiavisszanyerés mellett égetés, illetve a legkevésbé támogatott lerakás. Érdemes lenne egy kiterjedt életút analízist végezni és alaposan megfontolni, hogy egy olyan gigantikus beruházást támogassanak-e, amelynek során pirolízis üzemeltetnek és utána üzemeltetnek évtizedeken keresztül fosszilis tüzelőanyagok alkalmazásával, várhatóan extrém magas szén-dioxid kibocsátás mellett, vagy az újrahasznosítókat támogassák, hogy a termékeiket jobb minőségben

tudják előállítani és értékesíteni, hosszabb élettartamot biztosítva a polimernek. Természetesen az újrafeldolgozásra alkalmatlan, erősen szennyeződött, degradálódott vegyes műanyag hulladékáram kezelését is meg kell oldani, de erre jelenlegi ismereteink alapján a magas hőmérsékletű, energiavisszanyerés mellett égetés a legalkalmasabb, a pirolízis üzemeltetése viszont csak nagy, 10-20 kt nemkívánatos szennyezőktől mentes anyagáram mellett érné meg működtetni.

	TÁTRAALJAI DÓRA csoportvezető Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Műanyag- és Gumiipari Laboratórium
	DUDÁS ZSOLT csoportvezető MOL Petrolkémia ZRt., Poliolefin Kutatás-Fejlesztési Részleg
	PUKÁNSZKY BÉLA professzor emeritus Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Műanyag- és Gumiipari Laboratórium

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] European plastics producers call for a mandatory EU recycled content target for plastics packaging of 30% by 2030, 2024. <https://plasticseurope.org/media/european-plastics-producers-call-for-a-mandatory-eu-recycled-content-target-for-plastics-packaging-of-30-by-2030-3/>.
- [2] S. Saikrishnan, D. Jubinville, C. Tzoganakis, T. H. Mekonnen, Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling, Polymer Degradation and Stability, 182, 109390 (2020).
- [3] H. Zweifel, Stabilization of polymeric materials, Springer, Berlin, 1-42 (1998).
- [4] J. Markarian, Let's go round again: additives revive plastics, Compounding World, 9, 45-53 (2024).

VÁMOS CSENGE^{1,2}, BÁRÁNY TAMÁS^{1,3}

AZ ÜVEGSZÁL ERŐSÍTÉS HATÁSA AZ OLDÓSZERESEN KEZELT POLIPROPILÉN KOMPOZIT FELÜLET SZUPERHIDROFOBICITÁSÁRA

EFFECT OF GLASS FIBER REINFORCEMENT ON THE SUPERHYDROPHOBICITY OF SOLVENT-TREATED POLYPROPYLENE SURFACE

Szuperhidrofób felületű, rövid üvegszál erősítésű polipropilén kompozit lemezeket állítottunk elő oldószeres felületkezeléssel. A kompozit minták száltartalmának az oldószeres kezelést követően kialakuló felületi morfológiára gyakorolt hatását vizsgáltuk. A kompozit minták maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilén tartalma gócképző hatással bír, amit a DSC vizsgálatokból kapott kristályosodási csúcshőmérséklet növekedése igazolt. A felületi SEM felvételek alapján, a felületkezelt kompozit minta porózus rétegét alkotó szferolitok mérete ~23 µm-ről ~6 µm-re csökkent, illetve a felületen lévő szálak teljes felülete szferolitokkal borított. Nedvesíthetőség vizsgálat alapján a felületkezelt kompozit minták szferolit méret csökkenése nem eredményezett szignifikáns haladó peremszög változást a felületkezelt PP mintákhoz képest. A nedvesíthetőségi vizsgálatok alapján, a kompozit minták szuperhidrofób, valamint vízlepergető tulajdonságukat továbbra is képesek megtartani. Mind az erősítettlen, mind a kompozit minták esetén jelentős haladó peremszög növekedést (~160°) a polipropilénhez használt heterogén gócképző szer adagolásával tudtunk elérni, mivel az így kapott felületi szferolit méretek átlagosan 1,5 µm-re csökkentek.

We produced superhydrophobic, short glass fiber reinforced polypropylene composite sheets using solvent-based surface treatment. We studied the effect of fiber content on the surface morphology of the composite samples after the solvent treatment. The polypropylene-graft-maleic anhydride content in the composite samples has a nucleating effect, as indicated by the increase in crystallization peak temperature observed in DSC tests. Based on SEM images, the size of the spherulites in the porous layer of the surface-treated composite sample decreased from ~23 µm to ~6 µm, and the entire surface of the fibers was covered with spherulites. Based on the surface wettability test, the reduction in spherulite size for the surface-treated composite samples did not significantly change in advancing contact angle compared to the surface-treated PP samples. The wettability tests also showed that the composite samples retained their superhydrophobic and water-repellent properties. For both unfilled and composite samples a significant increase in advancing contact angle (~160°) was achieved by adding a heterogeneous nucleating agent used for polypropylene, as the resulting surface spherulite sizes were reduced to an average of 1,5 µm.

1. BEVEZETÉS

A szuperhidrofób felületek az utóbbi években világszerte széleskörű érdeklődést váltottak ki, amit a témával kapcsolatos publikációk egyre növekvő száma is mutat [1]. Ennek oka, hogy ezek a felületek egyedi nedvesedési tulajdonságokkal rendelkeznek, mint például a víztaszító és öntisztuló képesség [2, 3]. A szuperhidrofób felületi nedvesíthetőség a megnövelt felületi érdeség következménye. A sima felszínen elérhető legmagasabb peremszög körülbelül 120°, aminek eléréséhez hexagonális elrendezésű –CF3 csoportok felvitele szükséges a felület energiájának kellő lecsökkentése érdekében. A szuperhidrofób felületeken ezzel szemben 150° feletti vízperemszög mérhető, ami a

felület hierarchikus mikro- és nanoléptékű strukturáltságának köszönhető [4]. A szuperhidrofób felület pontosabb definíciójához hozzátartozik a felületen mért hiszterézis (haladó és hátráló szögek különbsége) mértéke is, amelynek 10°-nál kisebbnek kell lennie [4]. A vízlepergető, szuperhidrofób felületekre példaként említhetjük a kültéri elektronikai eszközök vagy kültéri elemek burkolatát (kamerák, világítási rendszerek, teraszburkolatok),

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

² Furukawa Electric Technológiai Intézet, 1158 Budapest, Késmárk utca 28/A

³ MTA-BME Lendület Fenntartható Polimerek Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.