

Polimerek, mint a jövő másodlagos alapanyagai

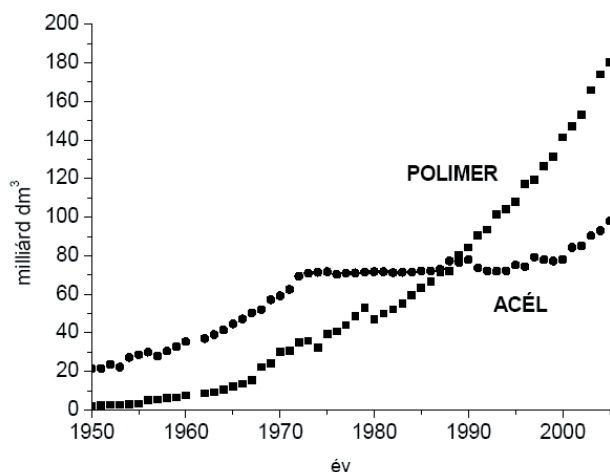
IVÁN Béla

MTA Kémiai Kutatóközpont, Anyag- és Környezatkémiai Intézet, Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztály, 1025 Budapest, Pusztaszeri u. 59-67.

1. Bevezetés

Amint azt egy a kémia XX. századi fejlődésével foglalkozó tanulmány¹ is megállapította, az elmúlt 50 év kétségtelenül egyik, a mindennapi életben is jól észlelhető változása a polimer (műanyag) termékek egyre nagyobb mennyiségű megjelenése és egyre szélesedő körű alkalmazása volt. Így korunkat méltán nevezhetjük a polimerek korának – kettős értelemben is. Egyrészt a biomakromolekulák (DNS, RNS, fehérjék), másrészt pedig szintetikus polimerek terén elért fejlődés alapján. Ha számba vesszük az emberiség korszakait, akkor annak egyik felosztása a történelem során megjelenő új anyagok szerint történik. Így a következő korszakok különböztethetők meg: kőkorszak, rézkorszak, bronzkorszak, vaskorszak és végezetül napjaink kora, a *polimer korszak*.

Ez utóbbi, vagyis a „polimer korszak” elnevezés jogosságát tükrözi az a tény is, hogy példátlanul rövid idő – mintegy 50 év – alatt a polimerek termelése és egyúttal felhasználása kétszázszorosára nőtt. Napjainkban évente több mint 200 millió tonna polimert állítanak elő és használnak fel a világon. Ez térfogatában (~200 milliárd dm³) mintegy kétszer akkora, mint a megtermelt nyersacél térfogata (~110-120 milliárd dm³). A polimer gyártás növekedési ütemét mutatja az 1. ábra. Az összehasonlítás kedvéért a nyersacél termelésének az alakulása is szerepel ezen az ábrán. Erről az ábráról egyértelműen kitűnik, hogy míg a nyersacél termelésének növekedése az 1970-es évektől kezdődően jelentősen lecsökkent, a polimerek (és az ezekből előállított műanyagok) termelése – és egyre bővülő területeken való felhasználása – gyakorlatilag exponenciálisan nőtt az elmúlt 50 évben. Ez a növekedés napjainkban is folytatódik, mégpedig a fejlett országok gazdasági növekedésénél jelentősen nagyobb, évente közel 7%-os mértékben.



1. Ábra. A polimerek és az acél termelésének alakulása az idő függvényében.

A szintetikus polimereken alapuló műanyagipar nem hagyhat – és nem is hagy – figyelmen kívül két alapvető tény: (1) a polimer gyártás alapját képező monomerek kőolajtermékek vagy azok származékai, és mint ismert a Föld kőolaj készlete véges; (2) a rendkívül nagy mennyiségű polimer termék felhasználása igen nagy mennyiségű hulladékot is eredményez, ami környezeti szempontból lehet aggályos. Mindezek következtében a polimerek elsődleges alapanyagként történő alkalmazása mellett egyre jelentősebbé válik a polimerek – mint műanyag hulladékok – másodlagos alapanyagokként történő felhasználása.

2. A polimerek előállításának, feldolgozásának és alkalmazásának rövid áttekintése

A polimerek nagyszámú ismétlődő molekuláris egységekből, monomer egységekből felépülő makromolekulák. Előállításuk monomerek kémiai kötésekkel történő egymáshoz kapcsolásával, polimerizáció révén történik. Kétféle fő polimerizációs eljárást különböztetünk meg: (1) láncpolimerizáció és (2) lépcsős polimerizáció. Az iparban az első folyamatban nagyrészt vinil-vegyületeket és egyes oxigén- illetve nitrogéntartalmú gyűrűs vegyületeket, míg a másodikban különféle, heteroatomot tartalmazó vegyületeket alkalmaznak monomerként a polimerek gyártásához. A közismertebb monomerek közül az első csoportba tartozik az etilén, propilén, butadién, izobutilén, sztirol, vinil-klorid, (met)akrilátok, valamint az epoxidok. A második csoport monomerjei között többértékű savakat, alkoholokat, savkloridokat, észtereket, fenolokat, aminokat stb. találunk. Leszögezhetjük, hogy napjaink vegyipara ezeket az anyagokat (monomereket) szinte kizárólag kőolajból kiindulva nyeri. Ma még elenyésző – bár növekedésre lehet számítani – a megújuló nyersanyagforrásokból származó monomerek felhasználásával előállított polimerek mennyisége.

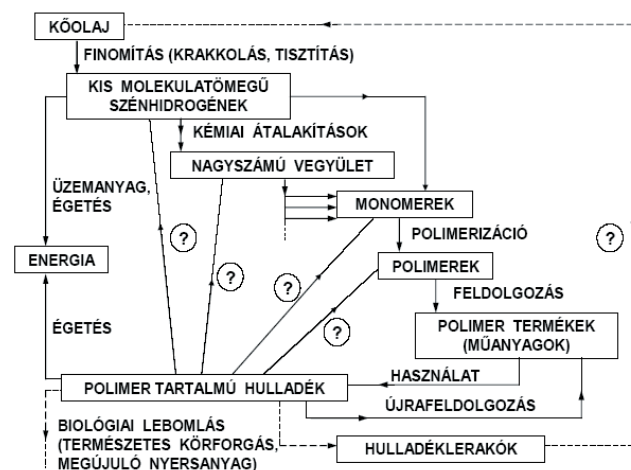
A több tízezer fajta polimer és a többféle monomerből felépülő kopolimerek feldolgozása – elsősorban a polimerek viskoelasztikus tulajdonságait kihasználva – többféle módon történhet, pl. préselés, fröccsöntés, extrudálás, hengerlés, palackfűvés, szálképzés, filmképzés, fóliafűvés stb. Az így kapott termékek többnyire nem homogén anyagok, hanem adalékanyagokat is tartalmaznak. Ezek lehetnek töltőanyagok, társítószerke, stabilizátorok, égésgátlók, lágyítók, csúsztatók, színezékek stb. Ennek következtében a polimereket (műanyagokat) nagyon sok területen alkalmazzák. A teljesség igénye nélkül csak néhány nagyobb volumenű alkalmazást említek meg: textilipar, cipőgyártás, csomagolóanyagok (pl. palackok, dobozok, tasakok stb.), elektrotechnika, építőipar, sportszerek stb. A speciális alkalmazások körébe tartozik a mikroelektronika, gyógyászat, biotechnológia és a hadiipar.

Tekintettel arra, hogy nem gyakran esik szó a polimereknek a mikroelektronika és az információs technológia rendkívül gyors fejlődésében betöltött alapvető szerepéről, említésre érdemes, hogy az úgynevezett *reziszt polimerek* nélkül nem alakulhatott volna ki napjaink számítógépeken alapuló információs világa. A jelenleg használt számítógépes chippek integrált áramköröit ugyanis egy ilyen polimer rétegben lejátszódó irányított fotokémiai reakció segítségével alakítják ki². Ugyancsak igen jelentősek – sőt egyre jelentősebbé válnak – a szintetikus polimerek gyógyászati alkalmazásai. Ezek az igen széles spektrumot felölelő segédesszközöktől, szemlencsétől, protézisektől, implantátumokig, mesterséges erekig, szabályozott gyógyszerleadást biztosító gyógyszerhordozókig, sőt újabban az úgynevezett génterápiában alkalmazott DNS-hordozókig stb. terjednek³.

A polimerek nagy volumenű és igen sokféle területen való – immár sok esetben nélkülözhetetlen – alkalmazása nemcsak a jövő, de a jelen szempontjából is felvet két alapvető kérdést: (1) Mivel a polimer gyártás kőolaj alapú, mi történik a kőolaj források kiaknázása után? (2) Tekintettel arra, hogy a nagy mennyiségű felhasználás nagy mennyiségű polimer tartalmú műanyag hulladékot eredményez, mi legyen ennek a sorsa?

3. A kőolaj – polimer – műanyag hulladék ciklus

A Föld jelenleg ismert, a jelenlegi technológiákkal gazdaságosan kitermelhető kőolajkészletét mintegy 160000 Mt-ra becsülik. Évente a világ kőolaj-felhasználása 3500 Mt. Könnyen kiszámolható, hogy a jelenlegi gazdasági és technológiai körülményeket változatlanul tételezve fel, ez a kőolaj mennyiség szűk 50 esztendőre elegendő. Napjainkban a kitermelt mennyiség több mint 80 %-át energiatermelésre használják fűtőanyagként és jármű hajtóanyagként. A fennmaradó hányad legnagyobb részét, azaz több mint 200 millió tonnát polimer gyártásra fordítják.



2. Ábra. A kőolaj – polimer – műanyag hulladék ciklus.

A 2. ábra összefoglalja azokat a folyamatokat, amelyek a kőolajból kiindulva a műanyag hulladékokig vezetnek. A kőolaj finomítás (krakkolás és tisztítás) kis molekulatömegű szénhidrogéneket eredményez, amit frakcionálva főleg benzin, gázolaj és kerozin formájában üzemanyagként használnak fel. A kisebb molekulatömegű frakciókban azonban megtalálható az etilén (C2-frakció), a propilén

(C3-frakció), valamint a butadién és az izobutilén (C4-frakció), melyeket monomerként felhasználva nagy mennyiségben gyártanak polietilént, polipropilént, polibutadiént és poliizobutilént. A szerves kémiai vegyipar a kis molekulatömegű szénhidrogénekből kiindulva igen nagyszámú vegyületet állít elő⁴. Ezek közé tartoznak azok a vegyületek is, amelyeket monomerként polimer gyártásra használnak fel.

Az iparilag legnagyobb mennyiségben gyártott homopolimerek ismétlődő egységének (monomer egységének) a szerkezetét mutatja a 3. ábra. Egyértelműen szembeötlik erről az ábráról, hogy összetételük szempontjából két nagy csoportba sorolhatók ezek a polimerek: (1) szénhidrogének és (2) heteroatomot (N, O, Si, Cl) tartalmazó polimerek. Más megközelítésben poláros és apoláros monomer egységekből felépülő polimerekre történő felosztás is lehetséges, aminek – mint a későbbiekben látni fogjuk – az elegyíthetőség szempontjából van nagy jelentősége. A polimerek feldolgozása eredményezi a műanyag termékeket. Ezek – mint már említésre került – igen nagy hányadban nem tisztán csak polimerekből állnak, hanem többféle, a feldolgozás és alkalmazás szempontjából fontos segédanyagot tartalmaznak (pl. csúsztatók, lágyítók, stabilizátorok, színezékek, töltőanyagok stb.). Használat után ez a sokféle műanyag termék a hulladékba kerül. A műanyag hulladék mennyiségét nehéz becsülni, leszögezhető azonban, hogy az előállított polimerek mennyiségének növekedésével egyre nagyobb mennyiségű műanyag hulladék is keletkezik.

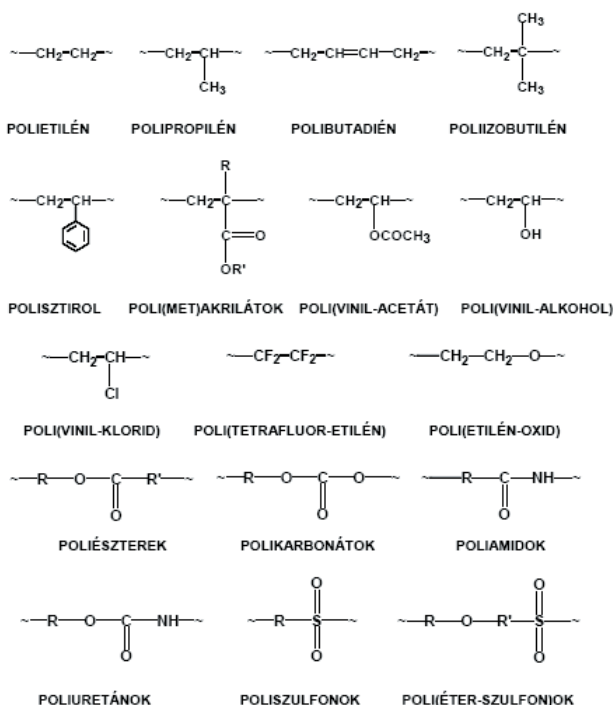
4. A polimerek újrahasznosítása másodlagos alapanyagként

Amint az a 2. ábrán látható, a polimer termékek (műanyagok) használat után hulladékként jelennek meg. A biológiai lebomlásra képes, úgynevezett biodegradábilis polimerek bomlástermékei visszakörülnek a természetes körforgásba vagy nyersanyagként újból felhasználhatók. Ugyan intenzív kutatás és fejlesztés folyik az ilyen típusú polimerek terén, jelenleg azonban ipari jelentőségük még elenyésző⁵. A napjainkban legnagyobb mennyiségben gyártott polimerek, azaz a poliolefinok (polietilén és polipropilén), poli(vinilklorid) (PVC), polisztirol és származékai, a műgumik alapanyagai (polibutadién, polikloroprén, poliizobutilén), a polimetakrilátok stb., a természetben nem vagy csak részlegesen – akkor is igen hosszú idő alatt – bomlanak le. Mint azt a 2. ábrán is feltüntetettük, a polimer tartalmú hulladékok geológiai/geokémiai folyamatok révén ugyan ismét kőolajjá alakulhatnak, azonban ez több százmillió évet igényel.

A legkézenfekvőbb és környezetvédelmi szempontból is legelőnyösebbnek tűnik a már egyszer előállított és felhasznált polimerek újrahasznosítása másodlagos alapanyagokként. A legegyszerűbb a polimer tartalmú hulladékok *elégetése*, vagyis energiatermelésre való alkalmazása. Mint azt a 3. ábrán látható polimer szerkezetek is sugallják, a polimerek égéshője gyakorlatilag megegyezik az olajéval, azaz ily módon fajlagosan több energiát lehet nyerni, mint a kőszén elégetésével. Ennek megfelelően napjainkban már jelentős energiatermelés folyik polimer hulladékok elégetésével a szeméttételekben, kohókban

és cementgyárakban. Megjegyzendő, hogy a fejlett ipari országokban immár előírás, hogy ezekben az üzemekben a termelt energia mekkora hányadának kell polimer tartalmú hulladék (pl. gumiabroncs) elégetéséből származnia.

A másik újrahasznosítási lehetőség a polimer tartalmú hulladékok újrafeldolgozása különféle termékekké⁶⁻¹⁵. Ezeket a lehetőségeket kérdőjellel jelöltük a 2. ábrán, jelezve, hogy kis volumenű alkalmazással már mindegyik irányban lehet találkozni, számos lehetőség és probléma azonban még mindig sok nyitott kérdést vet fel. Az elhasznált polimer alapú termékek polimerként történő újbóli feldolgozása újra műanyag termékeket eredményezhet. Ennek azonban két jelentős előfeltétele van: (1) a polimer tartalmú hulladékok újrahasznosítása szelektív hulladékgyűjtést igényel; (2) az így kapott hulladékot válogatni kell polimer fajtánként. Ez utóbbi azért szükséges, mert a nagyszámú műanyag sokféle polimerből áll, és ezeknek, valamint a sokféle segédanyagoknak többnyire igen korlátozott az elegyíthetősége. Mint azt már említettük is, a különböző szerkezetű polimer csak ritkán elegyednek egymással. A már ugyancsak említett feldolgozási eljárásokkal a nem elegyíthető polimerekből olyan anyagokat kapunk, amelyek fizikai tulajdonságai az elkülönülő fázisok miatt annyira előnytelenek (könnyen repednek, törnek), hogy felhasználásra nem alkalmasak. A műanyag hulladékok *mechanikai újrahasznosítása* tehát szelektív gyűjtést majd ezt követően szelektálást igényel. Ezt általában őrlés, granulálás majd a megkívánt feldolgozási eljárás követi. A műanyag hulladékok mechanikai újrahasznosítása ha lassan is, de egyre bővül világszerte. Hazánkban ezt a tevékenységet több testület koordinálja, 40 körüli begyűjtő és több mint 20 újrahasznosító cég foglalkozik műanyag hulladékok szelektív gyűjtésével és mechanikai újrahasznosításával.



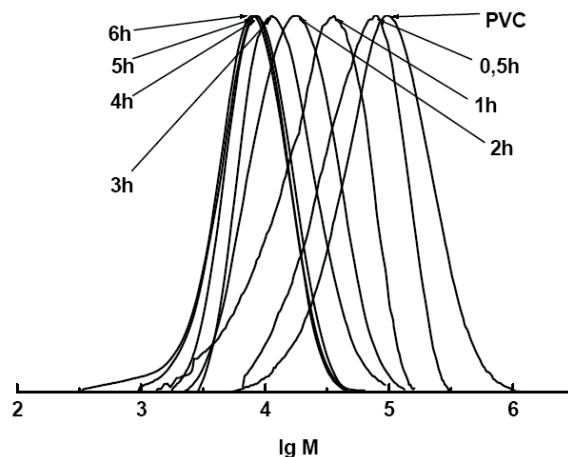
3. Ábra. Az iparilag leggyakoribb polimerek szerkezete.

A fejlett országokban máris számos üzem működik, amelyek *kémiai újrahasznosítás* révén igyekeznek kihasználni a

hulladék polimereket, mint alapanyagokat különböző vegyületek előállítására. A legtöbb, különösen szénhidrogén alapú polimerből *pirolizissal* gázolaj nyerhető 40-80 % kitermeléssel⁹. Hazánkban például a Veszprémi Egyetemen folynak ilyen irányú kutatások¹⁰. A polimerek *gázosítása* főleg CO + CO₂ gázkeveréket eredményez⁶. *Depolimerizálás* révén monomerek nyerhetők. Ilyen eljárás például a poliészterek és poliamidok hidrolízise, amely a megfelelő monomereket eredményezi⁶⁻⁸. Működnek olyan üzemek, amelyekben a többkomponensű műanyagokból szelektív *kioldással* megtisztított polimert nyernek, és ezt használják fel újra. Ilyen például a PVC újrahasznosítására kidolgozott úgynevezett „VinyLoop” eljárás¹¹. Megállapíthatjuk, hogy az egyre növekvő mennyiségű műanyag hulladék polimer tartalmát másodlagos alapanyagként lehet tekinteni. Az így felhasznált polimerek egyrészt csökkentik a környezeti terhelést, másrészt pedig kiváltják az előállításukhoz szükséges kőolaj mennyiségét. Napjainkban máris jelentősnek mondható az energiatermelésre felhasznált polimer tartalmú hulladék. Egyre növekvő mértékű a mechanikai és kémiai újrahasznosítás is. Ez utóbbiaknak korlátokat szab az, hogy szelektív hulladékgyűjtést majd ezt követő további szelektálást igényel, vagyis ezek az eljárások a legtöbb polimer esetében még nem gazdaságosak. Várható azonban, hogy a kőolaj források véges volta valamint a kőolaj ár függvényében egyre inkább előtérbe kerül a polimerek, elsősorban a polimer hulladékok másodlagos alapanyagként történő felhasználása.

5. A PVC környezetileg előnyös termikus oxidációja újrahasznosítható polimerre

A poli(vinil-klorid) (PVC) a világon a harmadik legnagyobb mennyiségben gyártott és alkalmazott polimer. Így újrahasznosítási lehetőségeinek kutatása és fejlesztése is igen nagy jelentőséggel bír¹². A polimerek alapanyagként történő hasznosításával kapcsolatos saját kutatásaink is a PVC-vel kapcsolatosak, annak oxidatív átalakítására irányulnak¹³⁻¹⁶. Eddigi munkánk során kidolgoztunk egy eljárást a PVC láncban az elsődleges feldolgozás során elkerülhetetlenül képződő kettős kötések epoxidációjára¹³. Erről bebizonyosodott, hogy feldolgozási körülmények között is kivitelezhető¹⁷.



4. Ábra. A poli(vinil-klorid) termooxidatív kezelésének hatása a molekulatömeg-eloszlásra a reakcióidő függvényében (1 % PVC dioktil-ftalátban, 5 dm³/min oxigén áram, 200°C).

A PVC degradációjával kapcsolatos kutatásaink során felismertük, hogy a PVC oldatban kivitelezett termooxidatív degradációja láncszakadást eredményez¹⁵. Ezt mutatja a 4. ábra. Látható ezen az ábrán, hogy a PVC molekulatömegeloszlása enyhe oxidatív körülmények között a kisebb molekulatömegek felé tolódik el, azaz a termooxidatív kezelés a polimer láncok jelentős szakadását idézi elő. Egyidejűleg poláros oxo csoportok képződnek a polimer láncban, és az így kialakult módosított PVC elegyíthetősége jelentősen kiszélesedik. Ez azt jelenti, hogy az így kezelt PVC a tiszta PVC-től eltérően jóval szélesebb körű újrahasznosítási területeken alkalmazható.

Összefoglalás

Jelen tanulmány áttekinti a polimerek előállításának és felhasználásának rohamos fejlődését, amely alapján korunkat polimer korszaknak tekinthetjük. Az évente előállított több mint 200 millió tonna polimer többnyire köölaj alapú

termék, és ennek alkalmazása egyúttal nagy mennyiségű műanyag hulladékot is eredményez. Ezt másodlagos alapanyagként tekintve számos lehetőség kínálkozik a polimer tartalmú hulladékok újrahasznosítására, azaz energiatermelésre elégetés révén, valamint mechanikai és kémiai újrafeldolgozás útján. Ez utóbbi intenzíven kutatott terület elsősorban pirolízis, gázosítás, hidrolízis és kioldás útján vezet hasznos termékekhez. Saját kutatásaink a PVC környezetileg előnyös oxidatív átalakítására irányulnak, melyek újrahasznosítható polimereket eredményeznek.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetét fejezi ki ennek a tanulmánynak az elkészültében nyújtott segítségükért a következő kollégáknak: *Dr. Fónagy Tamás, Dr. Földes Enikő, Dr. Groh Werner Péter, Kovács Barbara, Dr. Máthé Árpád, Pálfi Viktória, Pollreisz Ferenc, Dr. Szakács Tibor, Dr. Szesztay Andrásné, Tyroler Endréné.*

Hivatkozások

1. Márta, F. *Magyar Tudomány* **1999**, 6. 651.
2. Handbook of Semiconductor Technology. Eds., K. A. Jackson, W. Schröter, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
3. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. Eds., B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. S. Schoen, J. E. Lemons, Academic Press, New York, **1996**.
4. Weisermel, K.; Arpe, H.-J. *Ipari szerves kémia*, Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest, **1993**.
5. Biodegradable Polymers. Ed., D. Platt, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, **2006**.
6. Scheirs, J.: Polymer Recycling - Science, Technology and Applications. John Wiley & Sons Ltd., New York, **1998**.
7. Földes, E. *Műanyagok és környezetvédelem*, BMGE, egyetemi segédanyag, **2005**.
8. Farkas, F. *Műanyagok és a környezet*, Akadémiai Kiadó: Budapest, **2000**.
9. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel or Other Fuels. Eds., J. Scheirs, W. Kaminsky, John Wiley & Sons Ltd.: New York, **2006**.
10. Miskolczi, N.; Bartha, L.; Deák, G. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91. 517.
11. <http://www.vinyloop.com>
12. Recycling of PVC and Mixed Plastic Waste. Ed., F. P. La Mantia, ChemTec Publishing: Toronto, **1996**.
13. Szakács, T.; Iván, B. *Polym. Prepr.* **2000**, 41. 1540.
14. Szakács, T.; Iván, B. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 85. 1035.
15. Szakács, T.; Pollreisz, F.; Iván, B. *Polym. Prepr.* **2001**, 42. 838.
16. Szakács, T.; Iván, B. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2004**, 91. 502.
17. Bica, N.; Serkai, B. F.; Gazi, M. *Polym. Bull.* **2003**, 51. 231.

Polymers as secondary raw materials in the future

This study summarizes the rapid developments of polymer production and applications. More than 200 Mt of polymeric material is produced yearly. This is manufactured by using natural resources (oil) and produces large amount of waste. Plastic wastes as secondary raw materials are subjects of several recycling processes like energy production by combustion, mechanical

and chemical reprocessing. The latter two are intensively studied research fields involving the procedures of pyrolysis, gasification and selective dissolution leading to useful products. Research carried out in our laboratories focuses on the environmentally friendly oxidative transformation of poly(vinyl chloride) resulting in novel reprocessable polymers.