

POLIMEREK MINT MÁSODLAGOS NYERSANYAGOK

Iván Béla

a kémiai tudományok doktora,
MTA Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztály
bi@chemres.hu

Polimer – műanyag – hulladék

Egy, a kémia xx. századi fejlődését összefoglaló tanulmány (Márta, 1999) a tudományterület egyik legjelentősebb, a hétköznapi életben is megjelenő eredményének tekintette a mesterséges (szintetikus) polimerek és a feldolgozásukkal nyert, napjainkban már nélkülözhetetlen műanyagok széleskörű elterjedését. Korunkat ezek alapján joggal nevezhetjük polimerkorszaknak. A Néprajzi Múzeumban 2007-ben megrendezett, *Műanyag* című időszaki kiállítás is alátámasztotta e megállapítást: látható volt, hogy korunkban a polimerekből készült műanyagok meghatározó szerepet töltenek be nemcsak mindennapi életünkben, hanem a modern technológiákban, a gazdaságban és a kultúrában is.

Az első nagyobb mennyiségben gyártott és alkalmazott szintetikus polimert, a megalotójáról elnevezett bakelitet 1907-ben fedezte fel Leo Hendrik Baekeland. Ezt követően, de különösen a xx. század közepétől rohamosan fejlődő polimer kémiai kutatások eredményeinek alkalmazása révén egyre nagyobb ütemben nőtt a polimerek gyártása és a feldolgozásukkal nyert, magyarul „műanyag” néven ismert anyagok felhasználása. A polime-

rek gyártása napjainkban is évi 7–8%-kal nő. Ez a növekedési sebesség jelentősen meghaladja mind a világgazdaság, mind pedig a legtöbb nemzetgazdaság növekedési ütemét. A kőolaj-feldolgozó ipart leszámítva mostanra Magyarországon is a polimerekre alapozott műanyagipar és gumiiipar vált a vegyipar legnagyobb termelési értékű ágazatává.

A világon jelenleg évente már több mint 230 millió tonna polimert gyártanak és használnak fel. Ez térfogatában mintegy kétszerese a világon előállított acél térfogatának. A mesterséges polimereken alapuló műanyagipar és gazdaság, valamint az ehhez kapcsolódó kutatás-fejlesztés azonban nem hagyhat – és nem is hagy – figyelmen kívül két fontos ténytet: (1) a polimerek előállítására használt monomereket szinte kizárólag kőolajból vagy azok származékaiból állítják elő, és mint közismert, a Föld kőolajkészlete véges; (2) az igen nagy mennyiségű polimer termék felhasználásakor igen nagy mennyiségű hulladék képződik, ami környezeti szempontból kelt aggályokat. A polimerek nagy volumenű és igen sokféle területen való – sok esetben immár nélkülözhetetlen – alkalmazása ezek alapján felveti a kérdést, hogy mi fog történni a polimergyártás terén a kőolajforrások ki-

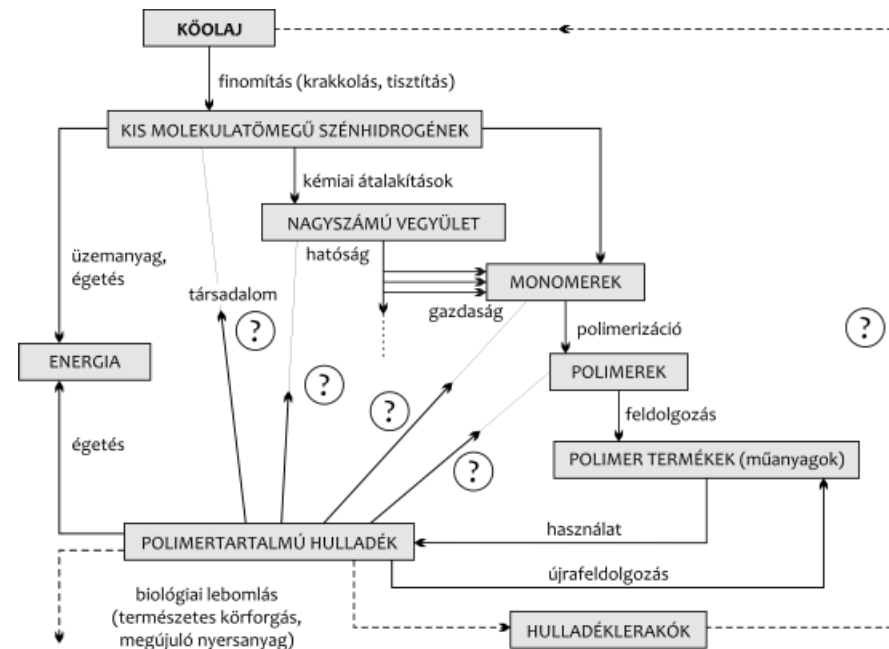
merülése után, valamint hogy mi legyen a nagy mennyiségű műanyag felhasználása során képződő, ugyancsak nagy mennyiségű polimertartalmú hulladék sorsa? E problémákra ugyan részleges, de egyértelmű válaszként adódik, hogy a polimerek elsődleges alapanyagként, műanyag termékek előállítására való felhasználása mellett egyre jelentősebbé kell, hogy váljon a polimerek – mint műanyag hulladékok – másodlagos nyersanyagokként történő alkalmazása is.

A kőolaj–monomer–polimer–műanyag hulladék ciklus

A Föld ismert és a jelenlegi technológiákkal gazdaságosan kitermelhető kőolajkészletét – meglehetősen nagy bizonytalansággal – ma 140–150 milliárd tonnára teszik. Ha figyelembe vesszük a világ 3,5 milliárd tonna körüli éves kőolaj-felhasználását, akkor könnyen

kiszámolható, hogy változatlan termelést és felhasználást feltételezve ez a mennyiség szűk ötven esztendőre elegendő (Bárdossy – Lelkesné Felvári, 2006). A Földön kitermelt kőolaj nagy részét, több mint 80%-át fűtőanyagként és járműhajtóanyagként energia-termelésre használják fel. A fennmaradó hányad legnagyobb részéből, évi több mint 200 millió tonnából polimert gyártanak.

Az 1. ábra azokat a folyamatokat foglalja össze, amelyek a kőolajból kiindulva a műanyag hulladékokig vezetnek, valamint kérdőjellel megjelölve mutatja azokat a kívánatos utakat, amelyek a polimertartalmú hulladékból újból felhasználható hasznos termékeket eredményezhetnek. Ismeretes, hogy a kőolaj-finomítás (krakkolás és tisztítás) kis molekulatömegű szénhidrogéneket eredményez, amit frakcionálva főleg benzin, gázolaj és kerozin formájában üzemanyagként használ-



1. ábra • A kőolaj–monomer–polimer–műanyag hulladék ciklus

nak fel. Nagy mennyiségben állítanak elő kisebb molekulatömegű frakciókat is, amelyekben megtalálható az etilén (C₂-frakció), a propilén (C₃-frakció), valamint a butadién és az izobutilén (C₄-frakció) is. E frakciókból – mint monomerekből – polimerizáció révén nagy mennyiségben gyártanak polietilént, polipropilént, polibutadiént és poliizobutilént. A szerveskémiai vegyipar ezekből a kis molekulatömegű szénhidrogénekből kiindulva nagyszámú további vegyületet állít elő, köztük számos olyan vegyületet is, amelyekből sokféle egyéb polimert gyártanak (Farkas, 2000).

A polimerek nagyszámú ismétlődő molekuláris egységekből, ún. monomerekből felépülő óriásmolekulák. Előállításuk során a monomereket kémiai kötésekkel kapcsoljuk egymáshoz; ez a folyamat a polimerizáció (1. ábra). Két fő polimerizációs eljárást különböztetünk meg: (1) láncpolimerizáció és (2) lépcsős polimerizáció. Ipari méretekben történő előállításnál az első folyamatban nagyrészt vinil-vegyületeket és egyes oxigén-, illetve nitrogéntartalmú gyűrűs vegyületeket, míg a másodikban különféle, szénen és hidrogénon kívüli, más, úgynevezett heteroatomot (például: oxigén, nitrogén, kén, szilícium) tartalmazó vegyületeket alkalmaznak monomerként (Náray-Szabó, 2006). Az ismertebb monomerek közül az első csoportba tartozik az etilén, propilén, butadién, izobutilén, sztírol, vinil-klorid, (met)akrilátok, valamint az epoxidok. A második csoport monomerejéi között többértékű szerves savakat, alkoholokat, savkloridokat, észtereket, fenolokat, aminokat találunk. A nagyobb mennyiségben gyártott és szélesebb körben alkalmazott polimerek ismétlődő molekuláris egységeinek szerkezetét a 2. ábrán láthatjuk (a hullámvonal (-) a feltüntetett szerkezeti egységekből felépülő, hosszú polimer láncokat jelöli).

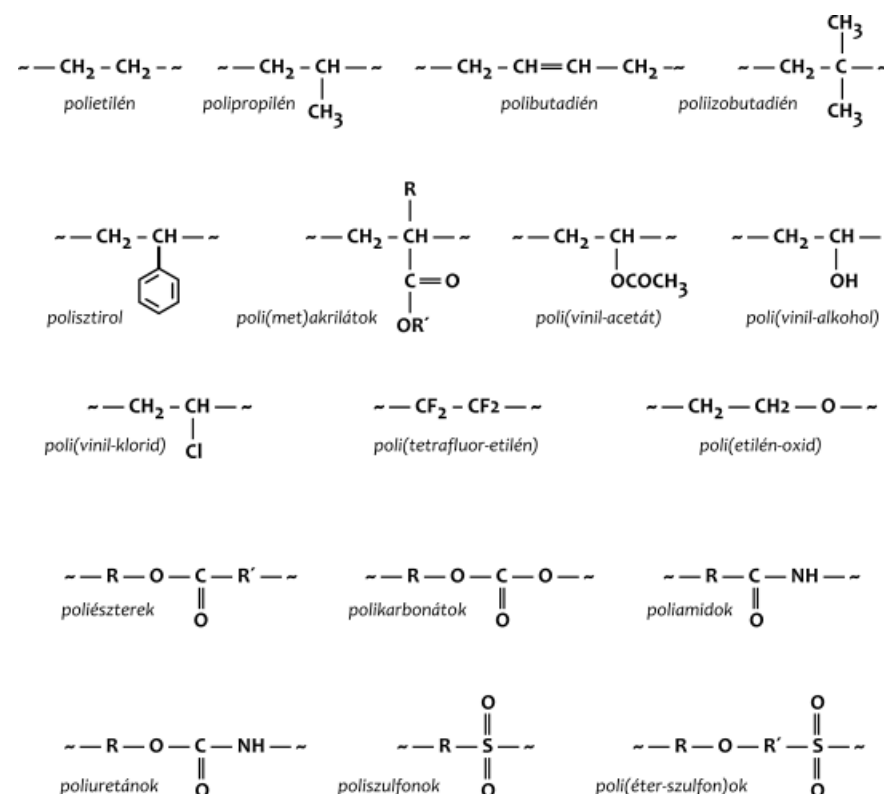
Amint az 1. ábrán is látható, a polimerek feldolgozásakor különféle termékeket, köztük nevükön műanyagokat kapunk. A több tízezer fajta polimert és a többféle monomerekből felépülő ún. kopolimereket többféle módon, így például préseléssel, fröccsöntéssel, sajtolással, hengerléssel, palackfúvással, szálképzéssel, filmképzéssel, fóliafúvással lehet feldolgozni. Az így kapott termékek azonban többnyire nem homogén anyagok, hanem adalékokat, így töltőanyagokat, társítószerket, stabilizátorokat, égésgátlókat, lágyítókat, csúsztatókat és színezékeket is tartalmaznak. Részben ennek is a következménye, hogy a műanyagok oly sok területen alkalmazhatók: tulajdonságaik ugyanis az adalékanyagok segítségével igen széles határok között, a felhasználói kívánalmaknak megfelelően változtathatók. A teljesség igénye nélkül néhány nagyobb volumenű alkalmazási terület: textilipar, gépipar, cipőgyártás, csomagolóanyagok (palackok, dobozok, tasakok stb.), bútortipar, elektrotechnika, építőipar, sportszerek stb. A különleges alkalmazások közé tartozik a mikroelektronika, a gyógyászat, a biotechnológia és a hadiipar. Így például az ún. *reziszt polimerek* nélkül nem alakulhatott volna ki napjaink információs technológiája. A számítógép-processzorok integrált áramköröit ugyanis ilyen polimer rétegben lejátszódo, irányított fotokémiai reakció révén alakítják ki. Ugyancsak igen jelentősek, sőt egyre fontosabbá válnak a mesterséges polimerek gyógyászati és életminőséget javító alkalmazásai. Ezek a gyógyászati segédeszközöktől, szemlencsétől, protézisektől, implantátumoktól, mesterséges erektől a szabályozott gyógyszerleadást biztosító gyógyszerhordozókig, sőt újabban az úgynevezett génterápiában alkalmazott DNS-, RNS- és fehérje-hordozókig terjednek.

Használat után a műanyagok hulladékként jelennek meg (1. ábra). A probléma súlyosságát jelzi, hogy a világon ma évente mintegy 230 millió tonna műanyagterméket gyártanak, s ennek 75–99%-a típusától függően az élettartam lejártával hulladékként jelenik meg. Kérdés: mi legyen e hulladék sorsa?

A műanyag hulladékok mint nyersanyagok

A polimer tartalmú műanyag hulladék jelentős része napjainkban hulladéklerakókba kerül. Az ún. biológiailag lebontható polimerek biológiai – főleg enzimatis – folyamatok révén lebomlanak, és a bomlástermékek visszakérülnek a természetes körforgásba, ezáltal elvileg újra felhasználhatók. A bioló-

giai polimerek terén ugyan intenzív kutatás és fejlesztés folyik, jelenleg azonban ipari jelentőségük még elenyésző. A legnagyobb mennyiségben felhasznált műanyagok, azaz a polietilén és polipropilén, a poli(vinilklorid) (PVC), a polisztirol és származékai, a műgumik alapanyagai (a polibutadién, a polikloroprén és a poliizobutilén), valamint a polimetakrilátok természetes körülmények között nem vagy csak részlegesen, és akkor is rendkívül hosszú idő alatt bomlanak le. A hulladéklerakók szerves anyagai, így a polimertartalmú hulladékok is geológiai/geokémiai folyamatok révén ugyan ismét kőolajjá alakulhatnak, ez azonban több százmillió év alatt játszódik le.



2. ábra • A leggyakoribb ipari polimerek monomer egységeinek szerkezete

Magától értetődőnek tűnik, és környezetvédelmi szempontból is legelőnyösebb az előállított és felhasznált, majd hulladékként megjelenő polimerek újrahasznosítása, vagyis másodlagos nyersanyagként történő felhasználása. Ennek érdekében már eddig is jelentős erőfeszítések történtek világszerte, ám a jelenlegi gyakorlat ezen a téren messze elmarad a kívánatostól. Ennek is tulajdonítható, hogy a polimerek újbóli felhasználását célzó igen intenzív kutatás-fejlesztési tevékenység folyik napjainkban szerte a világon, elsősorban a fejlett országokban (Farkas, 2000, La Mantia, 1996, Scheirs – Kaminsky, 2006).

A műanyag- és gumihulladékok legegyszerűbben *elégetéssel*, vagyis energiatermelés révén hasznosíthatók. Ezen anyagok égéshője közel azonos a fűtőolajéval, azaz belőlük – tömegegységre vonatkoztatva – háromszor-négyszer több energiát lehet nyerni, mint kőszén elégetésével. Ennek alapján már hosszabb ideje jelentős mennyiségű műanyag-hulladékot dolgoznak fel hulladékégetőkben, kohókban és cementgyárakban. A legtöbb fejlett ipari országban már előírás, hogy az ezekben az üzemekben termelt energia mekkora hányadának kell polimer tartalmú hulladék (például gumiabroncs) elégetéséből származnia. Megjegyzendő, hogy az energia-termelésre nyersanyagként alkalmazott műanyag-hulladék ugyan jelentős mennyiségű fűtőolajat, földgázt vagy szenet vált ki, az így hasznosított polimerek azonban elvesznek, mint újabb hasznos termékek alapanyagai. Ráadásul nem elhanyagolhatók az energetikai hasznosítás környezeti hatásai sem.

A polimertartalmú hulladékok legideálisabb újrahasznosítási lehetősége a különféle termékekkel való újrafeldolgozás (Farkas, 2000, La Mantia, 1996, Scheirs – Kaminsky, 2006). Az 1. ábrán ezeket a lehetőségeket

kérdőjellel jelezzük: kismértékű alkalmazással már sok területen lehet találkozni, számos lehetőség és probléma azonban még tisztázásra vár (Farkas, 2000). A felmerülő megoldások közül legegyszerűbb az elhasznált polimertartalmú anyagok polimerként történő újbóli feldolgozása, ami újra műanyagterméket eredményezhet. Ehhez azonban két fontos feltételnek kell teljesülni: (1) a műanyag hulladékok újrahasznosítása szelektív hulladékgyűjtést igényel; (2) az így kapott hulladékot is még polimerfajtként szét kell válogatni. Az első feltétel elsősorban szabályozási és környezettudatos társadalmi kérdés. A második feltétel pedig abból ered, hogy a nagyszámú műanyag sokféle polimerből áll, és ezek, valamint a sokféle segédanyag többnyire igen korlátozottan elegyednek egymással. A már említett feldolgozási eljárásokkal, az egymással nem elegyíthető polimerekből olyan anyagokat kapunk, amelyek fizikai tulajdonságai az elkülönülő összetevők miatt annyira előnytelenek (könnyen repednek, törnek), hogy további felhasználásra nem alkalmasak. A műanyag hulladékok *mechanikai újrahasznosítása* tehát egységes anyagokat eredményező szelektív gyűjtést, majd ezt követően válogatást igényel. Az így kapott műanyag-hulladékból általában őrlés, granulálás, majd további feldolgozás révén készül új műanyag termék. A műanyag-hulladékok mechanikai újrahasznosítása, ha lassan is, de egyre bővül világszerte. Magyarországon a műanyagok újrahasznosítását több terület koordinálja. Negyven körüli hulladékgyűjtő, és több mint húsz újrahasznosító cég foglalkozik műanyag-hulladékok szelektív gyűjtésével és másodlagos nyersanyagként történő, mechanikai újrahasznosításával.

A másik lehetőség a *kémiai újrahasznosítás*. Ez vezethet kis molekulatömegű szénhidro-

génekhez (olajokhoz, gázokhoz), különböző más vegyületekhez, vagy akár monomerekhez. Mindegyik esetben vegyipari alapanyagokhoz – beleértve a műanyagipari alapanyagokat is – jutunk. A fejlett országokban már számos olyan vegyipari üzem működik, amelyek kémiai módszerekkel, másodlagos nyersanyagként igyekeznek újrahasznosítani a műanyag hulladékokat. A legtöbb polimerből, különösen pedig a szénhidrogén-alapú polimerekből *pirolízissel*, azaz magas hőmérsékletű hőbontással igen jó kitermeléssel (40–80%) gázolaj nyerhető (Scheirs – Kaminsky, 2006). Ez a lehetőség egy széles körben kutatott terület, hazánkban például intézetünkben és a Pannon Egyetemen folyóknak ilyen irányú kutatások (Bozi et al., 2007, Miskolczi et al., 2006). A polimerek *elgázosításával* főleg szén-monoxid/szén-dioxid tartalmú gázkeveréket lehet előállítani (Scheirs – Kaminsky, 2006). Egyes polimerekből lépésenkénti lebontással, a polimerizáció ellentétes folyamatával, az úgynevezett *depolimerizálással* a polimerek kiindulási anyagai, a monomerek nyerhetők vissza. Ilyen vegyipari eljárás például a poliészterek és poliamidok hidrolízise, amely a megfelelő monomereket eredményezi (Farkas, 2000). Működnek már olyan üzemek is, amelyekben a többkomponensű műanyag hulladékból szelektív *kioldással* tisztított polimert nyernek, és ezt használják fel újra műanyag termékek előállítására. Ilyen például a PVC újrahasznosítására kidolgozott, ún. „VinyLoop” eljárás (<http://www.vinyloop.com>).

A fenti áttekintés alapján egyértelműen megállapítható, hogy az egyre nagyobb mennyiségű műanyag-hulladékot másodlagos nyersanyagként kell tekinteni. Megfelelő kémiai és mechanikai eljárásokkal ugyanis energia és újrafelhasználható vegyületek, vagy

műanyagipari alapanyagok nyerhetők belőlük. Így egyúttal csökken a műanyagok okozta környezetterhelés, másrészt pedig kiváltják az előállításukhoz szükséges kőolaj egy részét. Máris jelentős mennyiségű műanyag-hulladékot használnak energiatermelésre. Várhatóan egyre bővül a mechanikai és kémiai újrahasznosítás is. Ez utóbbiaknak korlátokat szab az, hogy napjainkban ezek még nem gazdaságosak, továbbá környezettudatos szelektív hulladékgyűjtést, majd ezt követő további – többnyire kézi – válogatást igényelnek. Várható azonban, hogy a kőolajforrások véges volta, valamint a kőolajár függvényében egyre gazdaságosabbá válik a műanyag hulladékok újrahasznosítása is.

Kitekintés saját kutatásokról: a PVC termikus oxidációjára újrahasznosítható polimerekké

A poli(vinil-klorid) (PVC) a világon a harmadik legnagyobb, évente több mint 35 millió tonna mennyiségben gyártott és alkalmazott polimer, ami a műanyagipar egyik legtöbbet vitatott anyaga. Ezt a polimert az elmúlt évtizedekben támadták klórtartalma, egyes források szerint rákot okozó monomerje, valamint az égetése során keletkező – bár igen kis mennyiségű – dioxin miatt. Az utóbbi két probléma megoldottnak látszik, klórtartalma pedig az utóbbi időben inkább előnye, semmint hátránya ennek az anyagnak. A klórt igénylő technológiák (például a papírgyártás), valamint a klórtartalmú oldószerek és gázok felhasználásának visszaszorulása ugyanis megköveteli a világon előállított (egyébként igen mérgező, az I. világháborúban harci gázként is alkalmazott) klór biztonságos elhelyezését. Erre jelenleg a legalkalmasabb a jelentős mennyiségben gyártott és alkalmazott PVC, amelynek minden egyes monomer egysége egy klóratomot tartalmaz

(2. ábra). A konyhasó elektrolízisével nyert, és az iparban egyre nagyobb mennyiségben igényelt nátrium-hidroxid társterméke a vele egyenértékű mennyiségben képződő klórgáz. A PVC nagy előnye, hogy olcsón, kis energia-befektetéssel állítható elő, és igen széles tulajdonságskálával rendelkező műanyagok gyárthatók belőle. A lágy anyagoktól (műbőr, padlózat, orvostechnikai eszközök stb.) az igen kemény ajtó- és ablakkeretekig, vízvezetékcsövekkig állítanak elő PVC-termékeket.

A fentiek alapján a PVC újrahasznosítási lehetőségeinek kutatása és fejlesztése igen nagy jelentőségű (La Mantia, 1996). A nagymennyiségű PVC-termék ugyanis előbb vagy utóbb hulladékként jelenik meg. Említettük már a kioldást, mint az egyik lehetséges újrahasznosítási eljárást, amivel a tiszta polimer nyerhető vissza. Ennek az eljárásnak azonban komoly korlátai vannak, és csak tiszta PVC-termékek esetében alkalmazható.

A polimerek alapanyagként történő hasznosításával kapcsolatban saját kutatásaink a PVC enyhe körülmények közötti, oxidatív átalakítására irányulnak. Kidolgoztunk egy eljárást a PVC-láncban az elsődleges feldolgozás során elkerülhetetlenül képződő kettős kötések epoxidációjára (Szakács – Iván, 2000, 2004). Erről az epoxidálási eljárásról bebizonyosodott, hogy feldolgozási körülmények között is kivitelezhető (Bicak et al., 2003). Az így kapott, kémiaileg módosított PVC számos területen alkalmazható.

A PVC lebontásával kapcsolatos kutatásaink során felismertük, hogy a PVC-oldatban kivitelezett termooxidatív lebomlásokor láncszakadás következik be (Szakács et al., 2001). Egyidejűleg oxigéntartalmú, poláros csoportok képződnek a polimer láncban, és az így kialakult módosított PVC sokkal jobban elegyíthető más anyagokkal. Ez azt je-

lenti, hogy az így kezelt PVC a tiszta PVC-nél jóval szélesebb körben használható fel.

Összefoglalás

A polimerek termelése és felhasználása mintegy fél évszázada folyamatosan, évente 7–8 %-kal növekszik. A napjainkban évente előállított több mint 230 millió tonna polimer többnyire kőolaj-alapú vegyipari technológián alapszik. A nagyszámú és rendkívül változatos szerkezetű és tulajdonságú polimerekből előállított műanyagokból egyúttal egyre nagyobb mennyiségű hulladék képződik. Mindez két fontos kérdést vet fel: (1) mi történik a kőolaj alapú műanyagiparral a kőolaj források kiapadása után, (2) mi legyen a sorsa a nagymennyiségű, polimertartalmú hulladéknak. Utóbbi problémára már napjainkban is számos megoldás található a gyakorlatban. A polimertartalmú hulladék ugyanis olyan anyagnak tekinthető, amelyet többféleképpen lehet újrahasznosítani, így például elégetéssel energiatermelésre, valamint mechanikai és kémiai újrafeldolgozás útján, másodlagos nyersanyagként. Ez utóbbi, intenzíven kutatott terület elsősorban pirolízis, gázosítás, hidrolízis és kioldás útján vezet hasznos termékekhez. Saját kutatásaink a PVC környezetileg előnyös oxidatív átalakítására irányulnak, amelyek újrahasznosítható polimereket eredményeznek. Előrevetíthető, hogy e területeken a kőolajkészlet és -ár függvényében az eddigieknél is jelentősebb kutatás-fejlesztés várható már a közeljövőben.

A szerzőt a tanulmány elkészítésében segítették: Dr. Fónagy Tamás, Dr. Földes Enikő, Dr. Groh Werner Péter, Kovács Barbara, Dr. Máthé Árpád, Pálfi Viktória, Dr. Pollreisz Ferenc, Dr. Szakács Tibor, Dr. Szesztay Andrásné, Tyroler Endréné.

Kulcsszavak: *polimerek, műanyagok, hulladék, újrahasznosítás, nyersanyag*

IRODALOM

- Bárdossy György – Lelkesné Felvári Gyöngyi (2006): Gondolatok és kételyek Földünk szénhidrogénkészleteivel kapcsolatban. *Magyar Tudomány*. 1, 62–71.
- Bicak, Niyazi – Senkal, B. F. – Gazi, M. (2003): Epoxide containing spherical beads from PVC. *Polymer Bulletin*. 51, 3, 231–236.
- Bozi János – Czégény Zs. – Mészáros E. – Blazsó M. (2007): Thermal Decomposition of Flame Retarded Polycarbonates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 337–345.
- Farkas Ferenc (2000): *Műanyagok és a környezet*. Akadémiai, Budapest
- La Mantia, Francesco Paolo (ed.) (1996): *Recycling of PVC and Mixed Plastic Waste*. ChemTec Publishing, Toronto
- Náray-Szabó Gábor (szerk.) (2006): *Kémia*. Akadémiai, Budapest
- Márta Ferenc (1999): A kémia lehetőségei és feladatai. *Magyar Tudomány*. 6, 651–666.

- Miskolczi, Norbert – Bartha L. – Deák Gy. (2006): Thermal Degradation of Polyethylene and Polystyrene From Packaging Industry over Different Catalysts into Fuel-Like Feed Stocks. *Polymer Degradation and Stability*. 91, 517–526.
- Scheirs, John – Kaminsky, Walter (eds.) (2006): *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel or Other Fuels*. John Wiley & Sons Ltd., New York
- Szakács Tibor – Iván Béla (2000): Epoxidation of Degraded Poly(vinyl chloride). *Polymer Preprints (of the American Chem. Society)*. 41, 2, 1540–1541.
- Szakács Tibor – Pollreisz Ferenc – Iván Béla (2001): Degradative Transformations of Poly(vinyl chloride) to New Potentially Useful Products. *Polymer Preprints (of the American Chemical Society)*. 42, 2, 838–839.
- Szakács Tibor – Iván Béla (2004): Epoxidation of Thermally Degraded poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*. 85, 1035–1039.

