

Új alapanyagok és új polimerek megújuló forrásból

A polimerek előállításához alkalmas, megújuló forrásból származó alapanyagok új tagja egy 18 szénatomot tartalmazó dikarbonsav, amelyet polikondenzálással gyártott polimerek szintéziséhez lehet felhasználni. Az ezzel a dikarbonsavval szintetizált poliamidoknak, poliuretánoknak, poliakrilátoknak számos előnyös tulajdonsága van. A megújuló források felhasználása jegyében próbálnak vegyi anyagokat (pl. tejsavat) készíteni közvetlenül metánból. Egy cég megújuló forrásként PP-ben osztrigakagylók őrleményét alkalmazza töltőanyagként.

Tárgyszavak: környezetvédelem; megújuló források; algák; metán; biopolimer; alapanyagok; poliamid; poliuretán; poliakrilát; osztrigahéj.

Megújuló forrásból – főképpen növényi anyagokból (pl. ricinusolajból, keményítőtőből), lehetőleg mezőgazdasági vagy ipari eredetű növényi hulladékból (pl. a nádcukorgyártás melléktermékeiből) – már jelenleg is gyártanak műanyagokat. Ezekben a szén forrása a levegő szén-dioxidja, amely beépül a növényekbe, amelyekből biokémiai és/vagy kémiai eljárásokkal műanyagok szintéziséhez alkalmas vegyi anyagok (pl. alkohol) formájában vonják ki azt. Az ilyen polimerek részaránya egyre növekszik.

A további cél az volna, hogy lerövidítsék ezt az utat, és egyszerűbb szénvegyületekből (pl. metánból) vagy közvetlenül a levegő szén-dioxidjából készíthessék el a szükséges vegyi anyagokat. A laboratóriumokban már vannak erre vonatkozó kezdeti eredmények.

Új technológiával készített biobázisú C18-as dikarbonsav polimerek gyártásához

Hosszú alifás láncú poliamidok

A dikarbonsavak a vegyipar fontos alapanyagai, amelyekből az iparág évente több tízezer tonnát használ fel. Ezek a vegyületek fontos alapanyagai a poliamidoknak (és a poliuretánoknak), amelyek egy részét diaminok $[\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH}_2]$ és dikarbonsavak $[\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}]$ polikondenzációjával állítják elő. (Más részüket ún. laktámokból, amelyek egyik végükön amint, másik végükön karboxilcsoportot tartalmazó CH_2 -láncokból képződő gyűrűs vegyületek.) Az Elevance Renewable Sciences, Inc. Woodridge (Ill. USA) a közelmúltban kezdett forgalmazni egy biobázisú, 18 szénatomot tartalmazó dikarbonsavat *Inherent C18* márkanéven. Az

ilyen dikarbonsav kémiai neve oktadekán-dikarbonsav, rövid jelzése ODDA, kémiai képlete $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{HOOC}$. Az új biobázisú vegyi anyagot metatézisen alapuló, nagyon termelékeny új technológiával gyártják. [A metatézis jelentése cserebomlás, a kémiai reakciónak az a fajtája, amelyben két vegyület egymásra hatásakor az őket alkotó összetevők (gyökök, ionok) kicserélődnek.] A cég indonéziai biofinomítójában (Gresik) ez az első ilyen technológiával gyártott termék. A technológia szavatolja a termék tisztaságát, a gyártási költségek pedig versenyképességét a más módon gyártott dikarbonsavakéval.

Ez a közepes lánchosszúságú dikarbonsav lehetővé teszi olyan vegyi anyagok – mindenekelőtt olyan polimerek – előállítását, amelyek tulajdonságai jelentősen eltérnek a rövidebb szénláncú dikarbonsavakkal gyártottakétól, és ennek következtében hiánypótlóak lehetnek bizonyos alkalmazási területeken.

A dikarbonsavak a poliamidmolekula két karboxilcsoportja között alifás szénhidrogénláncot – metilénblokkot – képeznek. A blokk hossza befolyásolja a polimer fizikai tulajdonságait. A szintézishez alkalmazott dikarbonsavval ezeket az igényeknek megfelelően lehet módosítani. A szintézisekhez használt dikarbonsavak szénhidrogénlánc általában 0-22 metilénecsoporthoz áll.

A rövid szénhidrogénláncot tartalmazó poliamidok (PA46, PA66) olvadáspontja magas (~270 °C), a lánc növekedésével csökken, a közepes lánchosszúságú PA1012-é már megközelíti a 190 °C-t (*1. ábra*, bal oldali görbe). Az ilyen poliamidokból jó ömledékragasztókat készítenek.

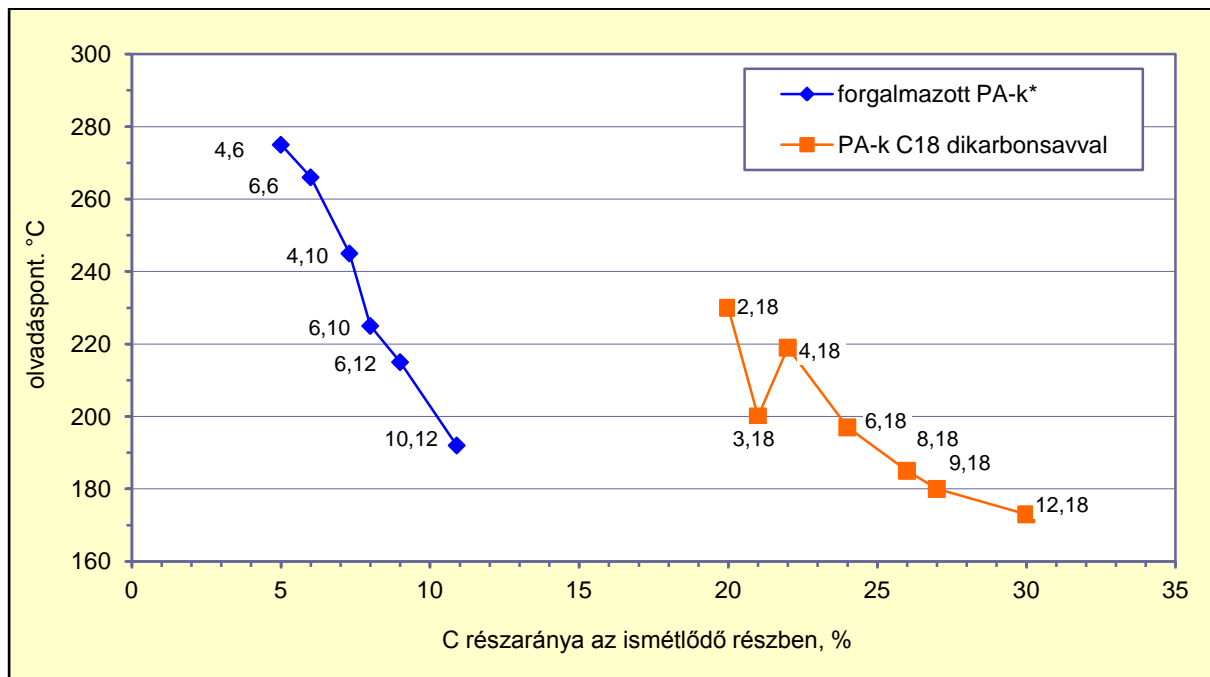
A szénhidrogénblokk további hosszításával (C18-as dikarbonsavval) növekszik a poliamidok nedvességállósága, átlátszósága, szívóssága, ami kapóssá teheti őket a gépkocsigyártásban és az elektronikai iparban. (Poliésztertípusú poliolookban alkalmazva az ODDA rendkívül jó oldószerállóságot, hidrolízisállóságot, szívósságot, optikai tulajdonságokat kölcsönöz a poliuretánoknak is.)

A rövid láncú poliamidokból készített ömledékragasztók friss állapotukban nagyon jól tapadnak, de mivel sok nedvességet vesznek fel, nyirkos környezetben később le is válhatnak a különböző felületekről. A nagyon hosszú (C36-os láncú) poliamid ömledékragasztó kis polárossága miatt nagyon kevés nedvességet vesz fel, de amidcsoportjainak kisebb száma miatt gyenge a tapadása. A két szélső tulajdonságú ragasztó között optimális lehet az ODDA-val készített ömledékragasztó alkalmazása.

Az Elevance cég laboratóriumában különböző lánchosszúságú (2-10 C-atomos) diaminokkal reagáltatták a C18-as dikarbonsavat. A kapott poliamidok kristályossági foka viszonylag magas volt, olvadáspontja ezeknek is csökkent, miután a távolság nőtt a két amidcsoport között (*1. ábra*, jobb oldali görbe). A PA618 poliamidot PA6-tal (kaprolaktámmal) kopolimerizálták. Az így nyert polimer jobban ellenállt a sós víz korrozív hatásának, mint a PA66 és a PA610. PA618-ból ömledékragasztót is készítettek, amelyet gépkocsiszűrőkben próbáltak ki. Ez a poliamid jobban ellenállt a gépkocsiban előforduló vegyi anyagoknak, mint a szokásos ragasztók, közöttük a benzin és alkohol keverékeinek is.

Cikloalifás diaminnal [bisz(2-metil-4-amino-ciklohexil)metánnal] és ODDA-val cikloalifás poliamidot is szintetizáltak. Ennek a fröccsenhető amorf polimernek ki-

sebb a sűrűsége, nagyobb a rugalmassága, jobb a vegyszerállósága, kisebb a homályossága, mint a C12-es dikarbonsavval gyártott poliamidé, átlátszósága pedig hasonló a poli(metil-metakrilát)-éhoz és a polisztiroléhoz.



1. ábra Diaminból és dikarbonsavból szintetizált alifás poliamidok olvadáspontja az ismétlődő szakasz %-os szénarányának függvényében. (A *-gal jelölt bal oldali görbén a pontok különböző lánc hosszúságú diaminokból és dikarbonsavakból készített, kereskedelmi forgalomban lévő poliamidokat képviselnek, a jobb oldali görbe poliamidjai különböző lánc hosszúságú diaminokkal C18-as dikarbonsavból polikondenzált kísérleti termékek. A pontok melletti számok közül az első a diamin, a második a dikarbonsav szénatomszámát jelzi.)

Poliamidokból és poliéterekből felépülő blokk-kopolimerekből [más néven poli(éter-észter-amidokból)] szálat, fóliát, rudakat, csöveket, cipőtálpakat, fröccsöntött cikkeket készítettek. Az ODDA-t tartalmazó polimerekből gyártott termékeknek az optikai tulajdonságai jobbák voltak, mint a rövidebb szénláncú dikarbonsavakat tartalmazóknak.

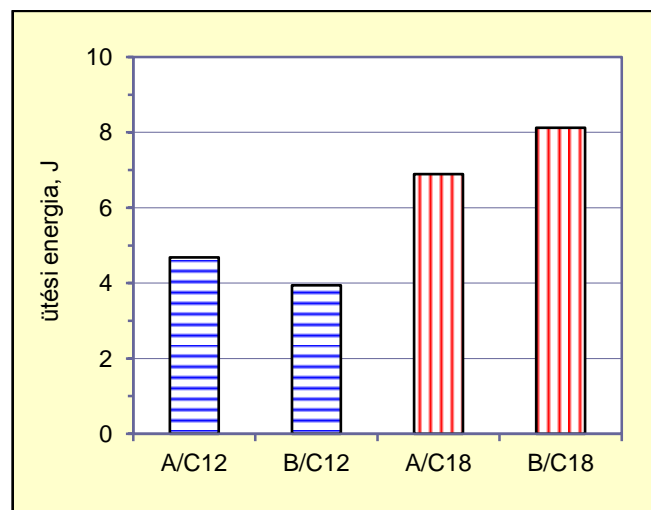
Az ODDA hatása más polimerrendszerekben

A poliuretánokat diizocianát (tipikusan MDI, metilén-difenil-diizocianát), lánc-hosszabbító (tipikusan butándiol) és egy hosszabb láncú poliál (tipikusan poliészter vagy poliéter) polikondenzációjával állítják elő. Hosszabb szénláncú dikarbonsavakból (pl. ODDA-ból) készített poliészter-poliállal lágy szegmenseket lehet beépíteni a poli-

uretánba. A hosszú hidrofób metilénblokk révén a poliuretánoknak alacsony hőmérsékleten is nagyon rugalmas, nedves környezetben is kevés nedvességet felvevő változatát lehet gyártani.

Porbevonatokhoz különféle polimereket alkalmaznak. Az akrilátok közül magas fényük, tartósságuk, kopásállóságuk miatt különösen kedvelik a glicidil-metakrilátokat (GMA), amelyeket dikarbonsavakkal, gyakran dodekánsavval (C12) térhálósítanak. A térhálósítót mikronizálva adják a gyantaszemcsékhez, a térhálós szerkezet a felszórás utáni hőkezelés hatására következik be. A kikeményedett bevonat erősen tapad az alaphoz, rendkívül jó a vegyszerállósága (olyan oldószerek sem támadják meg, mint a metil-etil-keton), szabadtéri alkalmazásra is bevált. Gépkocsik alumínium dísztárcsáinak, kerti bútoroknak fedőrétegeként is használják. Az ilyen bevonat egyetlen hátránya, hogy rideg, emiatt könnyen törik és lepattan a felületről.

Ha a térhálósítást ODDA-val végzik, a hosszabb, rugalmasabb metilénlánc miatt csökken a bevonat ridegsége. A dikarbonsav kicserélése semmiféle technológiai változtatást nem igényel, mert a két vegyület olvadáspontja nagyon közel áll egymáshoz (C12: 128 °C, C18: 124 °C). Az ODDA-val térhálósított akrilátokból készített próbatesten kétszer akkora ütésiállóságot mértek, mint a C12-es dikarbonsavval (2. ábra), emellett fémre felhordva fényesebb, tartósabb, oldószerállóbb volt, és jobban is tapadt.



2. ábra Két különböző akrilgyantából (A és B) készített próbatest töréskor mért ütési energiája C12 és C18 dikarbonsavval végzett térhálósítás után

Az ODDA-t tartalmazó valamennyi kondenzációs polimer nedvességfelvétele kisebb volt, mint a C12-es dikarbonsavat tartalmazó változatoké, ezért nedves környezetben magasabb hőmérsékleten is jobban ellenálltak a hidrolízisnek. Emiatt különösen alkalmasak motortéri gépkocsialkatrészek gyártására.

Az Elevance cég gyártástechnológiája alkalmas arra, hogy a legkülönbözőbb megújuló alapanyagokból– pálmából, mustárból, szójából, algából vagy purgódíóból

sajtolt olajból – állítsa elő az ODDA-t. (Az élelmiszerként nem használható purgódíó – *Jatropha curcas* – a remények szerint a jövő biodízelforrása.)

Alga és metán mint polimer-alapanyag

Az Aimplas kutatóintézet (Paterna, Spanyolország) és 14 más európai partnere projektet indított mikroalgák tenyésztésére fotobioreaktorban. Ehhez nincs másra szükség, mint napfényre és az iparban emittált szén-dioxidra. Terveik szerint az algák közreműködésével különböző vegyi anyagokat, mindenképp szintetikus üzemanyagot fognak gyártani. A *Bisigodos* elnevezésű projektet a 7. keret-munkaprogram részeként az Európai Bizottság támogatja. Az első fázisban ki kell választani a mikroalgák optimális variációját, meg kell kezdeni kultivációjukat, majd meg kell határozni azokat a körülményeket, amelyek között tenyésztésük a legnagyobb hozamot eredményezi. A mikroalgák szén-dioxidban gazdag környezetben gyorsan növekednek. Arra számítanak, hogy a fotobioreaktorokban évente és hektáronként 150 tonna száraz biomasszát tudnak majd előállítani.

A Calysta Energy (Menlo Park, Kalifornia, USA) és a NatureWorks (Blair, Nebraska, USA) bejelentette, hogy K+F együttműködés keretében dolgozik metánból közvetlenül előállítható tejsav gyártási eljárásának kifejlesztésén. A több éves kutatási terv szerint az első lépésben ki kell dolgozniuk egy olyan egyszerű, a világon bárhol alkalmazható eljárást, amellyel *a fermentáláskor keletkező metánt tejsavvá, laktid intermedierekké, majd polimerré alakíthatják*. Ha a kutatás sikeres lesz, a NatureWorks jelenleg is gyártott *Ingeo* biopolimerjeinek gyártási költségei jelentősen csökkenni fognak. A remélhető siker forradalmasítaná a vegyipart, mert szerves vegyületeket számos eddig szükséges lépés elhagyásával közvetlenül egy egyszerű szénvegyületből lehetne előállítani.

A cég a biopolimereket jelenleg is a levegő szén-dioxidjából állítja elő, amelynek széntartalmát közvetve a növények kötik meg, és adják át a műanyagoknak. Az USA-ban az ipari célra termesztett kukorica keményítőjét használják alapanyagként, délkelet-ázsiai üzemükben cukornádat alkalmaznak majd. Párhuzamosan vizsgálják a „másodgenerációs” cellulózforrások, a kipréselt cukornád (*bagasse*), a lignocellulóz hasznosíthatóságát is.

A Calysta Energy cég *BioGTC* programjában azt is kutatja, hogy hogyan lehet a biológiai eredetű metánból nagy értékű egyéb alapanyagokat előállítani a vegyipar számára. Speciális vegyületeket, közöttük tejsavat valószínűleg nem tudnak majd a jelenlegi katalizátorok segítségével gyártani. Ha eljutnak a megoldásig, a cég hajlandó lesz megfelelő megállapodások alapján a technológiát más gyártók számára is átadni.

Osztrogakagylóval erősített PP

Az Eurostar Engineering Plastics (Fosses, Franciaország) egyik polipropilén-típusához erősítő adalékként „megújuló forrásból” származó osztrogakagylóból készített töltőanyagot kever. Ez az ásványi töltőanyag szó szerint „az utcán hever”, nem kell

nagy költséggel kibányászni, és nagy energiaráfordítással előkészíteni. A kompaund kifejlesztésében a Lillei Egyetem kutatói is részt vettek.

Mivel a kérdéses PP éghetőségét is csökkenteni kellett, ehhez a Clariant cégtől (Basel, Svájc) kértek segítséget. A cég *Exolit AP760* márkanevű égésgátlóját ajánlotta. Ez a foszfáttartalmú égésgátló nem mérgező, és mivel biodegradálható, nem halmozódik fel a környezetben,

Összeállította: Pál Károlyné

Beuhler, A.: New technology for making diacid building-blocks creates novel polymer options = *Plastics Engineering*, 70. k. 5. sz. 2014. p. 32–35.

Plastics made from algae cultivated by industrial CO₂ = *European Plastics News*, 41. k. 3. sz. 2014. p. 16.

Methane-to-lactic acid polymer collaboration = *European Plastics News*, 41. k. 3. sz. 2014. p. 17.

Clariant offers fire-resistance to oyster-reinforced PP = *European Plastics News*, 41. k. 3. sz. 2014. p. 17.