

Mechanikai úton reciklálható gyanták és elasztomerek

A cikkben olyan rendszereket ismertetünk, amelyek annak ellenére reciklálhatók a hőmérséklet emelésével és mechanikai keveréssel, nyírással, hogy a felhasználás körülményei között térhálós anyagokként viselkednek. Dinamikusan újraalakuló kötések beiktatásával mindez elérhető, sőt kiderül, hogy egyes, hagyományosan reciklálhatatlannak tekintett epoxi- vagy poliuretán gyanták is reiklálhatóvá tehetők.

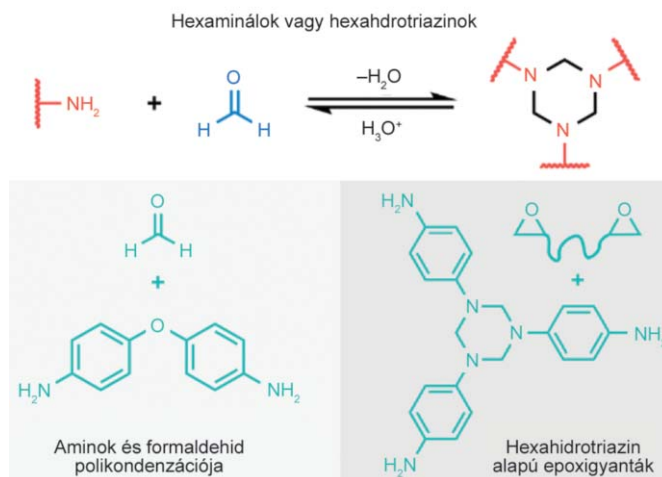
Tárgyszavak: adaptív kovalens térháló, cszreakciók, katalízis

A térhálós polimereknek (amilyenek pl. a gumik, epoxi- és poliészter gyanták) nincs jó hírük reciklálás szempontjából, mert nem dolgozhatók fel ömledékként, illetve magas hőmérsékleten inkább bomlanak és szenesednek. A jelenlegi, kőolaj alapon előállított, hőre lágyuló tömegműanyagoknak (PE, PP, PVC és PS) az USA-ban csak kis töredékét használják fel újra, a csomagolóanyagok esetében mindössze 2%-a kerül hasonló területen alkalmazásra. A hőre lágyuló műanyagok reciklálásának hátránya, hogy mindig lánctüredézzel jár együtt, nő a folyóképesség, és a reciklált anyagot sokszor színezőanyagok, lágyítók, nem összeférhető polimerkomponensek szennyezik. A kőolaj alapú polimerek másik hátránya, hogy (noha jelenleg a kőolajnak csak mintegy 8%-ából készül műanyag), nem megújuló jellegük miatt előbb-utóbb kifogynak. Adódik a megújuló (növényi vagy bakteriális) forrásból származó monomerek felhasználása polimer gyártásra, de jelenleg csak a felhasznált műanyagoknak csak mintegy 1%-a készül ilyen forrásból (elsősorban a PLA, amely ugyan komposztálható, de csak 60 °C-on, nagy nedvességtartalom mellett, úgyhogy a lebontáshoz is mesterséges körülmények szükségesek). A műanyagok 15–20%-át kitevő térhálós gumik és gyanták a hagyományos módszerekkel nem reciklálhatók. Az égetés, elföldelés nem környezetbarát megoldások. Az utóbbi időben egyre több erőfeszítést fordítottak olyan térhálós anyagok kifejlesztésére, amelyekben a térhálópontokat hidrogénkötések, ionos kötések vagy úgynevezett dinamikus kovalens kötések alkotják. Ezek melegítés hatására spontán „begyógyulnak” és ömledék formában reciklálhatók. A dinamikus kereszt-kötéseknek ugyanakkor olyanoknak kell lenniük, hogy normál felhasználási körülmények között ne aktiválódjanak, csak reciklálás során, olyan behatásokra, amelyek specifikusan csak ekkor alakulnak ki. Noha sok energiát fordítottak a dinamikus kereszt-kötések kialakítására, a megújuló jelleg és a degradálhatóság nem volt egyidejű kritérium a fejlesztések során. Itt olyan lehetőségeket mutatunk be a folyamatos reciklálhatóságra, amelyek vagy a depolimerizálhatóságra, vagy dinamikus cszreakciókra épülnek.

A depolimerizáció mind lineáris, mind térhálós polimerek esetében végbemegy, rendszerint magas hőmérsékleten (>600 °C), és többnyire jól hasznosítható kismolekulás termékeket szolgáltat, amelyek szétválasztása a kőolajfeldolgozáshoz hasonló módszerekkel történhet. A pirolízises módszerrel lehet ugyan üzemanyagot gyártani, de műanyag alapanyagok gyártásához nem használják a bonyolult, energiaigényes szeparációs folyamatok miatt. Olyan polimereket kell kifejleszteni, amelyek jó hatásfokkal specifikus monomerekké bomlanak le. Léteznek olyan polimerek, amelyek a megszokott pirolízisnél jóval alacsonyabb hőmérsékleten (<200 °C) depolimerizálódnak (pl. lakton alapú poliészterek, poli(ftálaldehyd), a poli(tetrametilén-oxid), a poli(metil metakrilát), bizonyos polikarbonátok és a poli(trimetilén-uretán)). Ha ezeket a polimereket az úgynevezett „plafon-hőmérséklet” (T_c) fölé hevítjük, ahol a polimerizáció és a depolimerizáció sebessége egyenlő, nagy tisztaságú monomerek képződnek. A poli(β -metil- δ -valerolakton)-t pl. térhálós állapotból is sikerült jó hatásfokkal depolimerizálni. A kutatások most olyan szerkezetek kialakítására irányulnak, ahol az alacsony T_c megújuló forrásokból előállítható monomerekké elérhető.

Nem minden polimerből kaphatók pirolízissel hasznos bomlástermékek, de pl. a poliészterek és poliuretánok esetében, ha a melegítést olyan nukleofil oldószerek jelenlétében végezzük, mint a víz, vagy a metanol, hasznosítható bomlástermékeket kapunk. Ez a módszer főleg olyan polimerek esetében alkalmazható, amelyek hidrolizálható csoportokat tartalmaznak a főláncban. Ennek legismertebb képviselője a poli(etilén-tereftalát) (PET) újrafeldolgozása vízzel vagy alkohollal. A poliuretánok is sikerrel feldolgozhatók alkoholizissal, és a kapott termékeket új poliuretánok előállítására lehet felhasználni. A megfelelő katalizátorok kidolgozásával ezek az eljárások térhálós poliészterek és poliuretánok, de poliamidokhoz vagy poliacetálok reciklálásához is felhasználhatók.

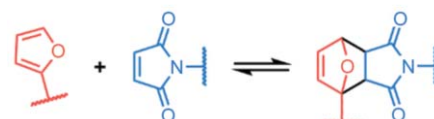
Lehetséges olyan térhálós polimereket is előállítani, amelyek a fentieknél jóval alacsonyabb hőmérsékleten is szolvólízissel lebonthatók. Erre példák az úgynevezett hemiaminálók és hexahidrotriazinok (1. ábra), amelyek szobahőmérsékleten is lebonthatók, de olyan mechanikai tulajdonságok érhetők el velük, mint a nagy teljesítőképességű nitrogén tartalmú hőre keményedő gyantákkal.



1. ábra. Szobahőmérsékleten is lebontható térhálós polimerek, az ún. hemiaminálók és hexahidrotriazinok.

Három mol primer amin és két mol formaldehid reakciójával hemiaminálók állíthatók elő, amelyek az acetálokhoz és félacetálokhoz hasonlóan viszonylag könnyen hidrolizálhatók. Magasabb hőmérsékleten a hemiaminálók kondenzációval hexahidrotriazinokká kondenzálnak, és térhálósítókként felhasználhatók pl. epoxigyantákban, amelyek aztán savas közegben jóval könnyebben reciklálhatók, mint a jelenlegi, aminnal térhálósított gyanták. A hemiaminálókból dinamikus térhálók is kiépíthetők, amelyek szobahőmérsékleten öngyógyuló képességekkel rendelkeznek. Természetesen az ilyen kompozitok savas környezetben nem használhatók, és még meg kell oldani az oldószermentes gyártást is. A reciklálás esetleg mechanikus úton is megoldható, ha savas katalizátorokat építenek be az anyagba.

A végtelen sokszor újra feldolgozható térhálós rendszerek „kedvencei” a disszociatív depolimerizációval reciklálható, termoreverzibilis Diels-Alder (DA) reakcióval működő polimerek. A Diels-Alder reakciók közül, ahol diének és úgynevezett dienofilek reagálnak egymással új gyűrűs vegyületeket képezve, a műanyagiparban leggyakrabban a furán és maleimid párost alkalmazzák (2. ábra). A furán-maleimid reakció azért áll a kutatások középpontjában, mert viszonylag könnyen végrehajtható, reverzibilis, és olyan hőmérsékleten megy végbe a reverzió, ami könnyen elérhető a műanyag-feldolgozás számára. Ezért aztán ezeket a reverzibilis térhálóponthoz sokféle polimer főláncba beépítették. A dién és a dienofil megválasztásával a reakció kinetikai és termodinamikai feltételei széles tartományban hangolhatók.



2. ábra. A furán és maleimid funkciót tartalmazó vegyületek Diels-Alder reakciója.

A DA reakciók gyorsan végbemennek és bomlásuk olyan hőmérsékleten történik, amit még sok főlánc elvisel, ezért térhálósítókként használták őket poliolefinokban, poliészterekben, poliuretánokban, poliamidokban, poliketonokban, polisziloxánokban, de olyan, biológiailag lebontható polimerekben is, mint a poli(ε-kaprolakton) (PCL), a politejsav (PLA) stb. Egyes esetekben a furán és a maleimid csoportok utólag, reaktív ömledékfeldolgozással is felvihető a főláncra. Természetesen a DA reakciók alkalmazása korlátozza az így létrehozott térhálók hőállóságát, de nem minden műanyagnál követelmény az extrém

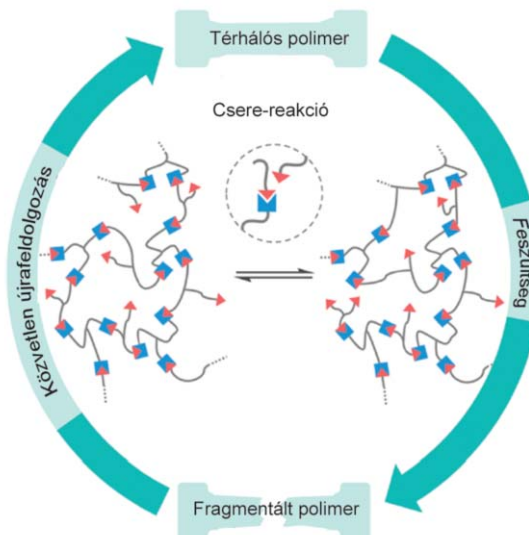
hőállóság. Más esetekben a DA reakció fordítottja, az ún. retro-Diels-Alder reakció (RDA) fény hatására is elindítható.

Vannak olyan törekvések is, hogy a térhálós rendszer spontán átrendeződése pusztán mechanikai behatásra is megtörténjen (3. ábra). Ezeket a térhálókat vitrimereknek is szokták hívni, mert a feldolgozás során bizonyos értelemben úgy viselkednek, mint a szilikátüvegek, a bennük levő dinamikus kötések a mechanikai feszültség hatására felbomlanak, majd lehűtve átrendeződve újra képződnek.

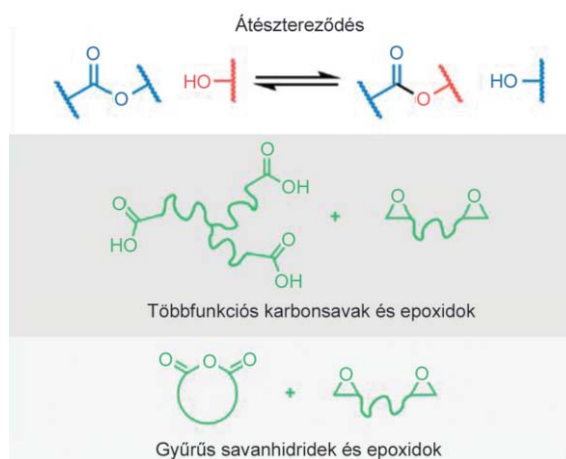
Természetesen ezek a kötés-átrendeződések egészen más hőmérsékleten és más mechanizmussal következnek be a szervetlen szilikátüvegek és a szerves vitrimerek esetében. Többféle megoldás is létezik a vitrimer szerkezetek kialakítására. Az egyik lehetőség az átészterezés, amely alkohol-főleg jelenlétében alakulhat ki Lewis-sav vagy más szerves katalizátor jelenlétében. A 4. ábra ilyen megoldást mutat be, ahol többfunkciós karbonsavak és diepoxi vegyületek, vagy ciklusos savanhidridek és diepoxi vegyületek alkotják a térhálóképző párokat és Zn(II) sókat használhatunk katalizátorként.

Ezeknek a rendszereknek a mechanikai tulajdonságai hasonlóak a hagyományos epoxigyantákéhoz, de melegítés hatására viszkozitásuk fokozatosan változik, újra fröccönthetőek, mintha hőre lágyuló műanyagok lennének. A katalizátor kémiai összetételétől és mennyiségétől függően a viszkozitásváltozás hőmérséklete és mereedsége beállítható. Tekintettel arra, hogy sokféle epoxivegyület és anhidrid vagy polisav áll rendelkezésre, sok ilyen rendszert előállítottak a merev újrafeldolgozható epoxigyantáktól az elasztomerekig. Az átészterezési reakció arra is kiváló lehetőséget kínál, hogy természetes alapú vegyületeket (pl. növényi olaj származékokat, oligomer zsírsavakat, citromsavat stb.) vigyünk be főkomponensként. Ha a savas csoportokat feleslegben alkalmazzuk, azok maguk is katalizálhatják az átészterezési reakciókat az átmeneti fém katalizátorok helyett. Alkohol vagy savas komponensként számos szénhidrát-származék is felhasználható. Az is bebizonyosodott, hogy az újrafeldolgozás többször is megismételhető, de még további vizsgálatok szükségesek az így előállított gyanták hosszú távú környezeti stabilitásának, az alkalmazott katalizátorok esetleges kioldódásának, dezaktiválódásának bizonyítására. Figyelmet kell még fordítani a katalizált reakciók sebességének további gyorsítására, mert a normál fröccsöntés során szokásos idők nem elegendők a folyamatok teljes lezajlásához, de folynak kísérletek szilárd fázisú polimerizációval és reaktív extrúzióval is, hogy az ilyen anyagok ipari léptékben felhasználhatók legyenek.

Az újrafeldolgozhatóság elemei a kénnel vulkanizált gumiknál is mutatkoznak (amelyek között ugyancsak vannak növényi eredetű alapanyagok), amelyek 60 °C fölött (azaz viszonylag alacsony hőmérsékleten) kémiai feszültségrelaxációt és irreverzibilis kúszást mutatnak, amelyeknek egy valódi térháló esetében nem kellene mutatkoznia. Az ok a kén-kén kötés dinamikus természete, amely képes gyökösen hasadni és rekombinációval (változott pozícióban) újraképződni. A kénnel vulkanizált gumikat mégsem számítjuk a reverzibilisen újrafeldolgozható térhálók közé, mert normál esetben a kénhidak



3. ábra. Mechanikai behatásra spontán átrendeződő térhálós polimer elvi vázlata.



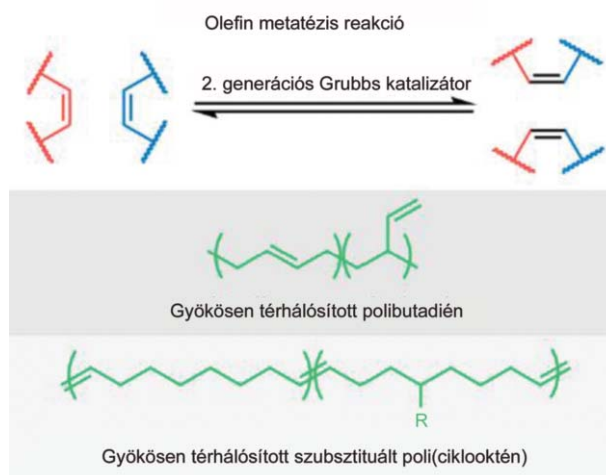
4. ábra. Átésztereződési reakcióval működő vitrimerek.

hossza széles határok között változhat, a reakciók nem egyszerre következnek be. Bázisok jelenlétében ionos mechanizmus is kialakulhat, ami gyorsabb a gyökösnél. Ha sikerül egységes módon diszulfid-hidakat kialakítani, ezek redox reakciókkal is átrendezhetők, hasonlóan az élő szervezetben levő fehérjék cisztein-cisztein átalakulásához, amely fehérjék térszerkezetét képes stabilizálni vagy lazítani a szervezet rH (oxidatív vagy redukív) értékétől függően. A cserereakciók jóval gyorsabbak aromás diszulfidok esetében, és ezek segítségével szobahőmérsékleten „öngyógyuló” elasztomereket, vagy nagy üvegesedési hőmérsékletű polimereket lehetett kialakítani. A diszulfid-hidak beépíthetők többek között megújuló nyersanyagforrásból készülő epoxigyantákba is. A tiol-diszulfid átalakulásnak azonban van egy természetes „ellensége”, a levegő oxigéntartalma, amelynek hatására a reverzibilis átalakulás lehetősége vagy megszűnik, vagy maga a kötés irreverzibilisen megszakad. Tekintettel azonban arra, hogy rengeteg kénvel vulkanizált gumi van „raktáron” és arra, hogy az elemi kén nagy mennyiségben képződik a nyersolaj feldolgozás melléktermékeként, biztos, hogy ezzel a lehetőséggel még sokáig foglalkozni fog a vegyipar.

Van sok más érdekes reakció is, amely alkalmas telítetlen maradék kötések tartalmazó térhálós rendszerekben a kötések átrendeződésére és a mechanikai feszültség csökkentésére. Az egyik ilyen az ún. olefin metatézis reakció, amelyben két kettőskötés szubsztituensei mintegy helyet cserélhetnek (5. ábra). A reakciót az ún. Grubbs katalizátor gyorsítja. Ez a reakció hasznosítható olyan gumik kötés átrendeződésével járó feldolgozására, amelyeket nem kénnel, hanem gyökös módszerrel térhálósítottak, és amelyben vannak maradék kettőskötések, amelyek szubsztituenseket cserélhetnek.

Sztérikusan gátolt alkoxilaminok viszonylag alacsony hőmérsékleten (100 °C körül) képesek homolitikus hasadásra úgy, hogy stabil gyökök képződnek belőlük, amelyek később rekombinálódhatnak. Ez a módszer jól ismert az ún. TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi) gyökkel történő ún. élő gyökös polimerizáció megindításánál, de ha ezeket a molekulákat beépítjük a térhálós szerkezetbe (pl. polisztról, akrilát vagy poliuretán térhálókba) úgy, hogy a gyökös hasadás épp a térhálópontokban lépjen fel, újrafeldolgozható térhálós rendszereket kapunk, amelyekben az eredeti mechanikai jellemzők nagyrészt visszanyerhetők.

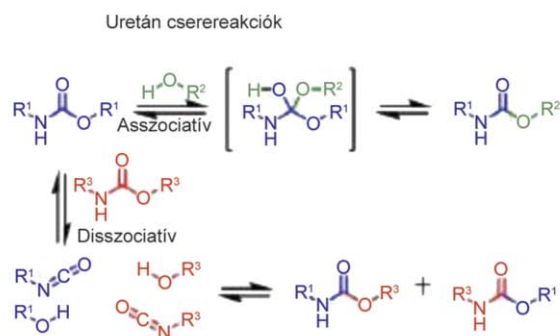
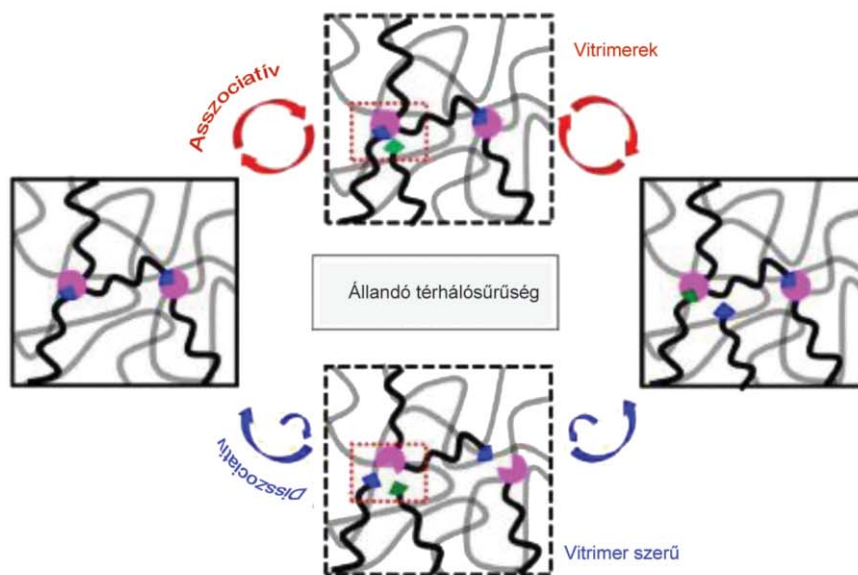
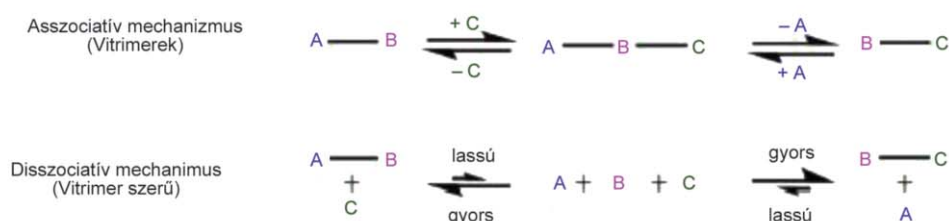
További lehetőségeket kínálnak az imin (vagy Schiff-bázis) cserereakciók, ahol a metatézis reakcióhoz hasonlóan a szubsztituensek cserélhetnek helyet, a vinilóg urretán és a karbamid-urretán cserereakciók. Az imin-cserereakciók gyors feszültségcsökkenést eredményeznek olyan rendszerekben, ahol pl. polifunkciós aminokat reagáltatnak dialdehidekkel és így alakul ki a térhálós szerkezet. Vizsgálatra szorul még azonban az ilyen rendszerek hosszú távú hidrolitikai stabilitása. Polifunkciós aminok és acetoacetát észterek reakciójával még gyorsabb átrendeződés érhető el – akár katalizátorok nélkül is. Az urretán kötések reverzibilitása (vagyis a visszaalakulás lehetősége izocianáttá és alkohollá) ismert tény, eddig mégsem nagyon használták arra, hogy térhálós poliuretánok újrafeldolgozásához hasznosítsák. Kiderült azonban, hogy ha a poliuretánban polimerizációs katalizátor marad (pl. dibutil-ón-dilaurát), akkor még szabad alkohol hiányában is megfordítható a reakció. Azt is megfigyelték, hogy urretán kötéssel térhálósított PEG (polietilén-glikol) vagy PLA (politejsav) esetében, Sn(II) katalizátor jelenlétében az urretán cserereakció gyorsabb, mint az átésztereződés. Ebből kiderült, hogy megfelelő katalizátor jelenlétében valószínűleg a legtöbb, eddig hulladéknak ítélt poliuretán újrafeldolgozhatóvá válik. Keresni kell azonban az erre alkalmas, nem toxikus katalizátorokat.



5. ábra. Az olefin metatézis reakció felhasználása gyökösen térhálósított polibutadién és szubsztituált poli(ciklooktén) kötéseinek újrendezésére.

A poliuretánok újrafeldolgozhatóságával egy egész áttekintő cikk foglalkozik, különös tekintettel arra, hogy itt pl. a poliiolefineknél használt energetikai hasznosítás nem jó opció, mert toxikus égéstermékek képződnek, amiket külön semlegesíteni kell. Noha ismertek olyan kémiai reciklálási módszerek, amelyekben a poliuretán hulladékot pl. főlős alkohol jelenlétében részlegesen lebontják, majd újra felhasználják, az ún. kovalens adaptív térhálók alkalmazása lebontás nélkül is lehetővé teszi az újrahasznosítást ömledékfázisban, sőt, nemcsak az újrahasznosítást, de a használat során fellépő sérülések „ön-gyógyulását” is (persze hőkezelés hatására). A korábbi irodalmat áttekintve sok próbálkozás történt arra, hogy meglévő poliuretánokat dolgozzanak fel mechanikai módszerekkel, kihasználva az uretán kötés reverzibilitását, és ehhez sokféle vegyszert is felhasználtak, de kétségtelen, hogy kis módosításokkal a poliuretánok reciklálhatósága tovább javítható.

Az úgynevezett adaptív térhálóknak két osztályát különböztetik meg: az asszociatívát és a disszociatívát. Mindkét esetben a kötések újraképződéséről beszélünk, de az egyik esetben a kötések felbomlása majd újraképződése időben elválik, a másik esetben szimultán eseményekről beszélünk (6. ábra). A vitrimer



6. ábra. Az asszociatív és disszociatív kötés-átrendeződés lehetőségei poliuretánok mechanikai újrafeldolgozása során.

kifejezést azért is alkották meg, mert az ilyen rendszerekben a viszkozitás hőmérsékletfüggése Arrhenius-szerű (akárcsak pl. a kvarcüveg olvadék esetében), és nem polimerekre jellemző, Williams-Landels-Ferry vagy Vogel-Fulcher-Tammann egyenletekkel leírható „görbült” alakot mutatja. Ez arra utal, hogy a viszkozitást nem a molekulaláncok mozgása határozza meg, hanem egy egyensúlyra törekvő kémiai reakció. A két „osztály” közötti különbség azonban nem éles és függ a körülményektől, noha hagyományosan az átészterezésre, a transz-karbonizációra, átaminálásra és a vinilóg karbamid transzaminálásra épülő rendszereket az asszociatív, míg a Diels-Alder, karbamid disszociációra és az átalkilezésre épülő reakciókat a disszociatív osztályba sorolták. Az uretánok esetében pl., ha óntartalmú katalizátor van jelen, akkor inkább a disszociatív mechanizmus érvényesült, ha viszont alkohol csoport felesleg van jelen, akkor az asszociatív mechanizmus. Az adaptív térhálók esetében különbséget kell tenni az üvegesedési hőmérséklet (T_g) között, amit a molekulaláncok mozgékonyasága határoz meg és egy másik „befagyási” hőmérséklet (T_v) között, amely alatt a cserereakciók olyan lassúvá válnak, hogy a rendszer gyakorlatilag hagyományos hőre keményedő rendszerként viselkedik.

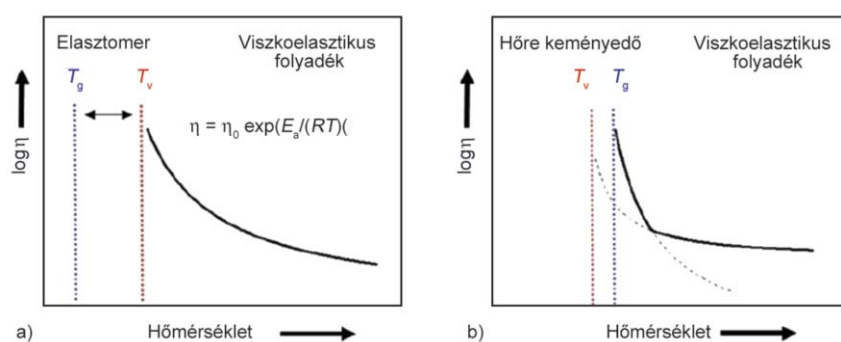
Különbséget kell tenni két eset között, ha $T_g < T_v$ és ha $T_v < T_g$, amelyek eltérő viselkedést eredményeznek (7. ábra).

Az ismertett módszerek kiterjeszhetők heteroatomokat tartalmazó főláncú polimerekre is, pl. szilikonokra a sziloxán cserereakciókkal, bórtartalmú térhálósítókra a bórszter metatézis reakciókkal stb. Mindezek a kémiai módszerek alkalmazhatók a szintetikus polimereknél ismert főláncokra is, de olyan monomerekre is, amelyek megújuló nyersanyagforrásokból származnak.

A leírtak nagyrészt laboratóriumi kísérleteket tartalmaznak, és még sok vizsgálatra van szükség, amíg ezekből ipari alkalmazások születnek, de a lehetőség adott, hogy az eddig hulladékhegyeket produkáló térhálós polimereket újrafeldolgozhatóvá tegyük.

Összeállította: dr. Bánhegyi György

D.J. Fortman, J.P. Brutman, G.X. De Hoe, R.L. Snyder, W.R. Dichtel, M.A. Hillmyer: Approaches to Sustainable and Continually Recyclable Cross-linked Polymers = ACS Sustainable Chem. Eng., 6.k. 2018, p. 11146–11159
E. Miravalle, P. Bracco, V. Brunella, C. Barolo, M. Zanetti: Improving Sustainability through Covalent Adaptable Networks in the Recycling of Polyurethane Plastics = Polymers, 15.k., 2023, 3780.



7. ábra. A viszkozitás változása adaptív kovalens térhálók esetében a hőmérséklet függvényében. a) $T_g < T_v$ ilyenkor a T_g és a T_v közötti hőmérsékleten az anyag elasztomerként viselkedik, T_v fölött viszont a viszkozitás Arrhenius szerű hőmérsékletfüggést mutat, b) $T_v < T_g$ a kötések átrendeződése már a T_g alatt megindul, de T_v alatt az anyag hőre keményedő jellegzetességeket mutat, T_g fölött azonban egy érdekes törés jelentkezik a viszkozitás hőmérsékletfüggésében, ahol a polimerlánc mozgékonyaságra jellemző viszkozitás metszi a kémiai folyamatok által meghatározott viszkozitást.