



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Funkcionális PET alapú oligomerek, polimerek szintézise és jellemzése térhálós rendszerekhez

Tézisfüzet

Kárpáti Levente

Témavezető: Vargha Viktória

Műanyag- és Gumiipari Laboratórium
Fizika-Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Polimer Fizika Kutatócsoport
Anyag és Környezetkémiai Intézet
Természettudományi Kutatóközpont
Magyar Tudományos Akadémia

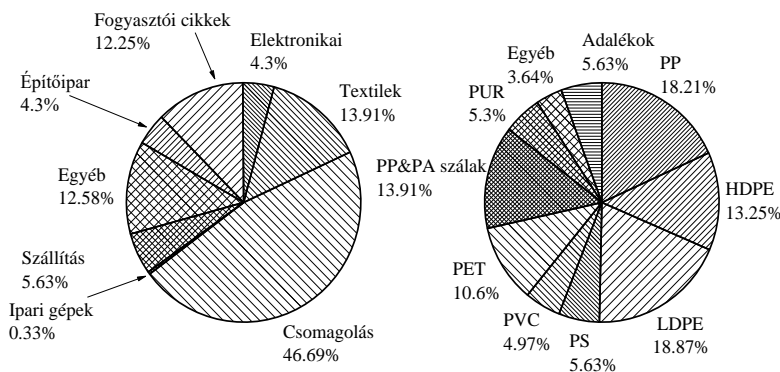


2020



1. Bevezetés

A műanyag termékek folyamatosan növekvő felhasználása, illetve a fogyasztói társadalom következtében évről évre egyre nagyobb mennyiségű műanyag hulladékkal kell megbirkóznia az emberiségnek (1. ábra). A 80-as, 90-es évekkel kezdődően a környezet tudatosság egyre fontosabbá vált. Ebből adódóan egy ma már megkerülhetetlen, s folyamatosan növekvő irányzattá nőte ki magát, ami magával hozta az újra-hasznosítási módszerek fejlődését. Az Európai Unió vezető szerepet vállalt magára ebben a tekintetben új hulladékképzési rendeletek, törvények beiktatásával. Olyan cégek, mint a Coca-Cola, BASF és a magyar MOL az APK-val együttműködésben részt vesznek a műanyagok újra-hasznosításában. A műanyagok használata ma már a mindennapi életünk részét képezi kiváló, széles tartományban változtatható tulajdonságaiknak köszönhetően, s az ipari környezet-ben ugyancsak elengedhetlenné, szinte pótolhatatlanná váltak. S pontosan ezen tulajdonságaik miatt okoznak problémát életciklusuk végén



1. ábra A 2015 évben keletkezett műanyag hulladék eloszlása az egyes iparágak és műanyag típusok szerint. A teljes évi mennyiség 302 millió tonna. Geyer et al. publikációja alapján²

A ma gyártott műanyag termékek jelentős részét egyszeri vagy rövid idejű felhasználásra tervezték (csomagoló anyagok, evő eszközök, egészségügyi eszközök stb). Mivel a műanyag termékek újra-hasznosítása egy jelenleg is függőben lévő probléma, évről évre egyre nagyobb mennyiségű kezeletlen műanyag hulladék gyűlik össze. Az Európai Unió egyszer használatos műanyagokra vonatkozó rendelete alapján betiltják a műanyag evőeszközöket, kávé keverő pálcákat, szívószálakat, fülpucoló pálcákat és a léggömb-tartó pálcák használatát¹. Mindezek mellett egyéb műanyag termékek, például palackok szelektív gyűjtését irányozzák elő 2025-től. A műanyag hulladékok újra-hasznosításának egyik legnagyobb hátráltató tényezője abból ered, hogy egy vegyes hulladékot kell kezelnünk. Ha az újrahasznosítás célja az, hogy tiszta, típus szerint elválasztott műanyagokhoz

¹ Javaslat AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS IRÁNYELVE egyes műanyagtermékek környezetre gyakorolt hatásának csökkentéséről COM/2018/340 final - 2018/0172 (COD)

jussunk ügyelve a fenntarthatóságra, akkor elengedhetetlen az elválasztási és tisztítási lépések alkalmazása. E-miatt, gyakorta drágábban értékesíthetőek, mint a gyári alapanyagok. Mindezek mellett tulajdonságaik az ismételt feldolgozásnak köszönhetően már nem felelhetnek meg a velük szemben támasztott követelményeknek^{1,2}

A tömeg- és műszaki műanyagok közül a poli(etiléntereftalát) (PET) az a műanyag típus, amelyet a legszélesebb körben hasznosítanak újra.³⁻¹⁰ Számos szabadalom és tudományos publikáció keretében foglalkoztak ezzel a témával. Legtöbb esetben ezeknek a célja az, hogy tiszta szennyezőanyagoktól mentes állapotú PET-t nyerjenek ki a műanyag hulladékból. A műanyagok újra-hasznosításának egyik legnagyobb kihívása az, hogy olyan anyaghoz jussunk az újra-hasznosítási lépéseket követően, amelyik megközelíti a gyári, szűz műanyag tulajdonságait. Ebből adódóan több kutató, illetve kutató csoport kezdett el foglalkozni a műanyagok kémiai újra-hasznosításával: számos módszert fejlesztettek ki, amelyek alkalmasak finom vegyszerek, polimerek, s így akár új PET előállítására is. Kutatócsoportunk környezetbarát kémiai újrahasznosítási módszerek fejlesztését tűzte ki célul, amelyekkel a tisztítási lépések nélkül, közvetlenül alkalmazhatóak a PET szolvólízis termékei térhálós rendszerekben.

2. Szakirodalmi háttér

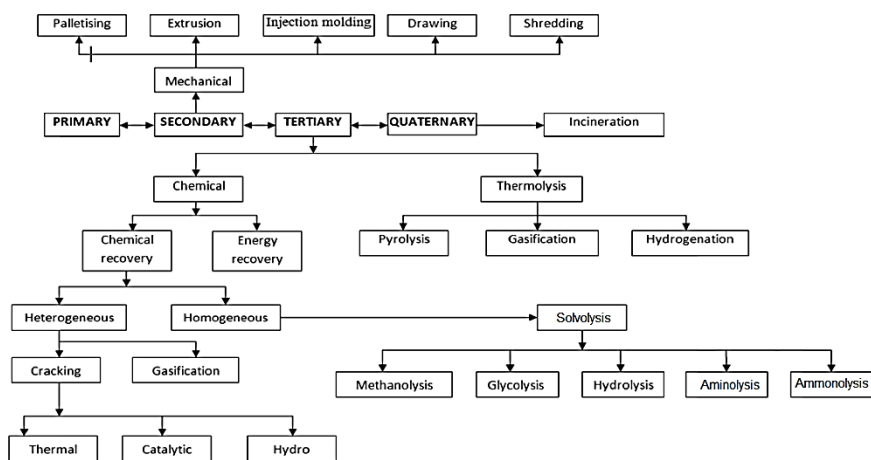
2.1. A műanyagok újra-hasznosítása

Az hulladékok kezelésére több különböző módszer is ismeretes. Ezek közül a újrahasznosítás kerül egyre inkább előtérbe¹¹. A lerakás az egyik hagyományos, túlnyomó részben jellemző módszere a hulladékok kezelésének. A környezetre gyakorolt hatása jól fenntartva minimalizálható. De ez egy irányú lineáris megoldás, amely csak késlelteti a hulladék probléma megoldását. Hulladék anyagok, termékek újbóli használata-, vagy más területen való felhasználása meghosszabbíthatja a műanyag termékek élettartamát. Bizonyos esetekben alternatív, környezetbarátabb anyagok alkalmazása, illetve a felhasznált anyagmennyiség csökkentése is megoldást jelenthet. A hulladék elégetésével energiát nyerhetünk vissza a hulladék műanyagokból.

A műanyagok újra-hasznosítási módszereit több szempontból is csoportosíthatjuk. Az ISO 14044 környezet menedzsmenttel foglalkozó szabvány két csoportot különböztet meg: a *nyílt*- és *zárt ciklussal* rendelkező módszereket. Definíciójuk szerint egy újrahasznosítási módszer zárt ciklusúnak tekinthető, ha a módszer végterméke az eredeti hulladék termékkel azonos felhasználási területen alkalmazható. Ez alapján, amennyiben a

-
1. S. Huysman, J. De Schaepe-meester, K. Ragaert, J. Dewulf and S. De Meester, *Resour. Conserv. Recycl.*, 2017, **120**, 46–54.
 2. R. Geyer, J. R. Jambeck and K. L. Law, *Sci. Adv.*, 2017, **3**, 25–29.
 3. H. Zhang and Z. Wen, *Waste Manag.*, 2014, **34**, 987–998.
 4. H. J. Koo, G. S. Chang, S. H. Kim, W. G. Hahm and S. Y. Park, *Fibers Polym.*, 2013, **14**, 2083–2087.
 5. S. Makkam and W. Harnnarongchai, *Energy Procedia*, 2014, **56**, 547–553.
 6. F. Welle, *Resour. Conserv. Recycl.*, 2011, **55**, 865–875.
 7. N. Malik, P. Kumar, S. Shrivastava and S. B. Ghosh, *Int. J. Plast. Technol.*, 2017, **21**, 1–24.
 8. S. H. Park and S. H. Kim, *Fash. Text.*, 2014, **1**, 1.
 9. B. A. Hegberg, W. H. Hallenbeck and G. R. Brenniman, *Resour. Conserv. Recycl.*, 1993, **9**, 89–107.
 10. L. K. Nait-Ali, X. Colin and A. Bergeret, *Polym. Degrad. Stab.*, 2011, **96**, 236–246.

hulladék PET-palackokból újra palack készül akkor zárt ciklusú, ha azonban szálakat készítenek belőle a textil ipar számára, akkor nyílt ciklusú újra-hasznosításról beszélünk. Huysman et al publikációjában viszont felhívta arra a figyelmet, hogy az ISO 14044 standard besorolása nem veszi figyelembe a műanyag hulladék minőségét.¹ Huysman és kollegái az úgy nevezett *körkörös gazdasági teljesítmény faktort* (*circular economy performance factor*, CPI) vezették be amellyel minősíthetik a különböző hulladékokat. Négy különböző típusba sorolták azokat: *magas, közepes-, alacsony- és nagyon alacsony minőségű*. A *magas minőségű* hulladékok 1:1 arányban képesek helyettesíteni a gyári alapanyagokat, illetve azonos felhasználási területen felhasználhatók. A *közepes minőségű* csak egy bizonyos százalékban helyettesíthet, illetve csak hasonló vagy alacsonyabb minőségű termékekben. Az *alacsony minőségű* hulladék csak egyéb alacsonyabb minőségű alapanyagokat képes kiváltani, s már nem használható az eredeti felhasználási területén. Végezetül a *nagyon alacsony minőségű* műanyag hulladék definíció-szerűen csakis égetésre alkalmas. Ez az osztályozás elsősorban a mechanikai újrahasznosítás, illetve az égetés szemszögéből osztályozza az egyes hulladék típusokat. Nem veszi figyelembe azonban, hogy kémiai újra-hasznosítási módszerekkel akár az eredeti gyári alapanyaggal megegyező vagy akár jobb tulajdonságú anyagokat is előállíthatunk. A műanyag hulladék osztályozása, elválasztása és tisztítása meghatározó szerepet tölt be a hulladék minőségében. A legtöbb újra-hasznosítási módszer – kivételével a hulladék égetés – megkövetel egy bizonyos szintű tisztaságot. A vegyes műanyag hulladékot általában válogatják, darálják, valamint alaposan mossák, hogy eltávolíthassák a különböző szennyező anyagokat (ragasztó, papír, fém). A mosást általában vizes vagy szerves oldószeres közegben végzik.^{1,12}



2. ábra Szilárd műanyag hulladék újra-hasznosítására alkalmas technikák csoportosítása Singh et al csoportosítása alapján.¹³

A műanyagok újra-hasznosítási módszerei négy csoportba oszthatók, ezek a *primer*, *szekunder*, *tercier* és *kvaterner* módszerek (2. ábra).^{13–15} A *primer* újra-hasznosításon a műanyag feldolgozó üzemben belül, gyártási folyamatban keletkező ipari műanyag hulladék visszaforgatását értjük. Általában ezt az ipari hulladékot a gyári alapanyaggal keverik el, hogy biztosítsák a végtermék jó minőségét, vagy egyéb termékek gyártásához

használják fel. A *szekunder* módszereken az ipari vagy háztartási műanyag hulladék mechanikai újra-hasznosítását értjük. A műanyag hulladékot feldolgozhatják a különböző típusok elválasztása nélkül, vagy pedig a szétválasztást követően műanyag típusok szerint. A vegyes műanyag hulladék csak alacsonyabb minőségű termék gyártására alkalmas. Az így kapott keverékek tulajdonságai nagymértékben függenek a bennük található polimerek típusától, mennyiségétől, a kialakult morfológiától/szerkezettől, illetve a különböző komponensek/fázisok között kialakuló határfelületi kölcsönhatásoktól.^{16,17} A különböző műanyag típusok elegyíthetősége, és kompatibilitása nagymértékben függ a komponensek között létrejövő kölcsönhatások típusától. Ezen keverékek tulajdonságai finoman hangolhatók különböző kompatibilizáló szerekkel, módszerekkel.¹⁸ A *tercier* újra-hasznosítási módszerek közé sorolhatóak a kémiai újra-hasznosítási módszerek, amelyekkel új polimereket, vegyszereket állíthatunk elő. A *kvaterner* módszereken pedig a hulladék energia-visszanyerés céljából való égetését értjük.

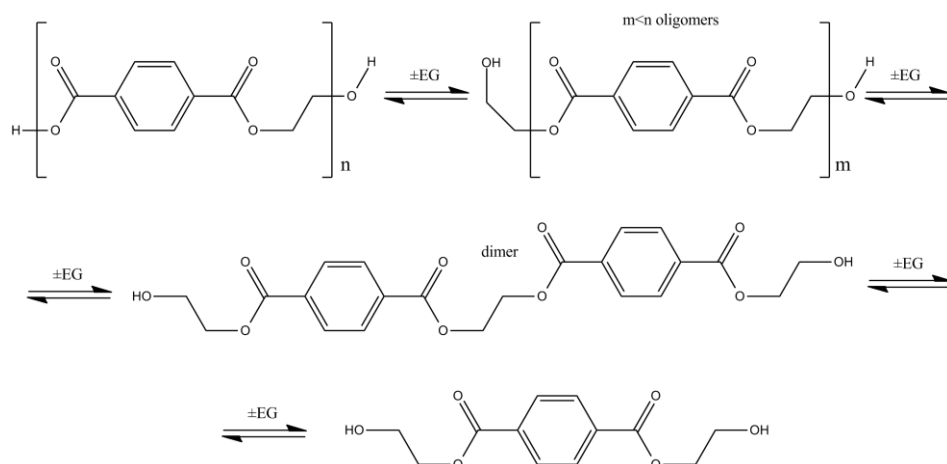
A mechanikai újrahasznosítás a legszélesebb körben elterjedt, egyszerűen a leggazdaságosabb módja a műanyag hulladékok hasznosításának. Jól ismert, konvencionális műanyag-feldolgozó technológiákat alkalmaz, ami ezt a megoldást az ipar számára is igen szimpatikusnak teszi. Mindazonáltal a vegyes műanyag hulladék szétválasztása, a szennyezők degradációt elősegítő hajlama egy soha véget nem érő problémát okoz. Ezek a problémák egy szintig kezelhetők, de egy bizonyos ponttól, ciklus számtól kezdve már a reciklátum nem képes a gyári alapanyagok kiváltására. A hulladékok energianyerés céljából való égetése a bejövő hulladék-áram minőségétől teljesen függetlenül képes üzemelni. Jelenleg is ez az egyetlen, igazán gazdaságos hulladékkezelési technológia. Az elsősorban ármeghatározó tisztítási és elválasztási lépések teljesen kihagyhatóak, így bizonyos esetekben (pl.: orvosi, egészségügyi hulladék) az egyetlen lehetséges megoldása a hulladék kezelésnek. Sajnálatos módon a kisebb hulladékegető üzemek nem tudják elérni a tökéletes égéshez szükséges igazán magas hőmérsékleteket, így a környezetet, és az élővilágot is terhető, veszélyes anyagok keletkezhetnek, továbbá az égetés nem járul hozzá a körkörös, zöld gazdaság kialakításához.

Mindezekkel szemben a kémiai újrahasznosítás képes lehet az igazán zárt ciklusú, körkörös gazdaság elérésére, mivel ily módon visszanyerhetjük a hulladék polimer eredeti építő elemeit. Az így nyert alapanyagokból új, magas minőségű műanyagokat, gyan-tákat vagy vegyszereket állíthatunk elő. A kémia újrahasznosítás igen szerteágazó, több típusa ismeretes: *pirolízis*, *fluid katalitikus krakkolás (FCC)*, *hidrokrakkolás és hidropirolízis*, *KDV eljárás*, *elgázosítás* és *szolvólízis*.¹² A szolvólízis kivételével ezek a módszerek a bejövő szerves (zöld hulladék, műanyag, stb..) alapanyag kontrollált, termikus

-
11. J. Hopewell, R. Dvorak and E. Kosior, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, 2009, **364**, 2115–2126.
 12. K. Ragaert, L. Delva and K. Van Geem, *Waste Manag.*, 2017, **69**, 24–58.
 13. N. Singh, D. Hui, R. Singh, I. P. S. P. S. Ahuja, L. Feo and F. Fraternali, *Compos. Part B Eng.*, 2017, **115**, 409–422.
 14. A. M. Al-Sabagh, F. Z. Yehia, G. Eshaq, A. M. Rabie and A. E. ElMetwally, *Egypt. J. Pet.*, 2015, **25**, 53–64.
 15. I. A. Ignatyev, W. Thielemans and B. Vander Beke, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 1579–1593.
 16. E. Fekete, E. Földes and B. Pukánszky, *Eur. Polym. J.*, 2005, **41**, 727–736.
 17. B. Imre, K. Renner and B. Pukánszky, *Express Polym. Lett.*, 2014, **8**, 2–14.
 18. J. Maris, S. Bourdon, J. M. Brossard, L. Cauret, L. Fontaine and V. Montembault, *Polym. Degrad. Stab.*, 2018, **147**, 245–266.

degradációján alapulnak oxigén szegény vagy -mentes légtérben. A PET szolvólízise egy igen sokoldalú módszer család, amelyet a PET láncában található észter kötések felhasítására fejlesztettek ki, hogy tereftálsav-származékokhoz és etilén-glikolhoz juthassunk. A szolvólízis termékei akár a PET polikondenzációjába is közvetlenül beforgathatók, így elősegítik a fenntartható polimerek gyártását. A szolvólízisből származó PET az eredetivel megegyező vagy akár jobb tulajdonságokat is elérhet.

2.2. A PET szolvólízise



1. ábra A PET glikolízisének egyensúlyi lépései

A PET szolvólízisével foglalkozó kutatómunkákban különböző irányok alakultak ki. Számos kutató a reakció optimalizálásával, a kitermelés növelésével és a termék tisztaságának javításával foglalkozott, míg más kutatók a szolvólízis termékek felhasználási módjait keresték új polimerek és vegyszerek előállításával valamint jellemzésével. A szolvólízis technika fejlődésének egyik fő irányvonala magas konverzió elérésére irányul

-
- 19 C. Jehanno, I. Flores, A. P. Dove, A. J. Müller, F. Ruipérez and H. Sardon, *Green Chem.*, 2018, **20**, 1205–1212.
- 20 H. Wang, Y. Liu, Z. Li, X. Zhang, S. Zhang and Y. Zhang, *Eur. Polym. J.*, 2009, **45**, 1535–1544.
- 21 A. M. Al-Sabagh, F. Z. Yehia, D. R. K. K. Harding, G. Eshaq and A. E. Elmetwally, *Green Chem.*, 2016, **18**, 3997–4003.
- 22 L. Bartolome, M. Imran, K. G. Lee, A. Sangalang, J. K. Ahn and D. H. Kim, *Green Chem.*, 2014, **16**, 279–286.
- 23 D. M. Scremin, D. Y. Miyazaki, C. E. Lunelli, S. A. Silva and S. F. Zawadzki, *Macromol. Symp.*, 2019, **383**, 1–7.
- 24 G. Eshaq and A. E. Elmetwally, *J. Mol. Liq.*, 2016, **214**, 1–6.
- 25 S. R. Shukla, V. Palekar and N. Pingale, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **110**, 501–506.
- 26 A. Sangalang, L. Bartolome and D. H. Kim, *Polym. Degrad. Stab.*, 2015, **115**, 45–53.
- 27 R. J. Lozano-Escárcega, M. G. Sánchez-Anguiano, T. Serrano, J. Y. Chen and I. Gómez, *Polym. Bull.*, 2018, **38**, 538–554.
- 28 K. Puangsansuk, M. Opatrakit, W. Udomkitchdecha and P. Potiyaraj, *J. Polym. Environ.*, 2009, **17**, 65–70.
- 29 K. Dutt and R. K. Soni, *Int. J. Plast. Technol.*, 2014, **18**, 16–26.
- 30 P. Czub, *Polym. Adv. Technol.*, 2009, **20**, 183–193

(90%<) enyhe reakció körülmények között. A szolvólízis technika problémáit tekintve hasonlatos a mechanikai újra-hasznosítással. A polimer alapanyag tisztítása a reakciót megelőzően elengedhetetlen. Mindemellett, a reakció egyensúlyi jellegéből adódóan – a kitermelés maximalizálásához – nagy mennyiségű reagens vegyszer kell alkalmazni (3. ábra), illetve tisztítási lépések szükségesek a reakció termékek elválasztásához. Mindezek miatt a szolvólízis egy igen költséges technika.

A hulladék PET szolvólízise a zöldkémiai törekvések egyik fókuszpontjává vált az elmúlt évek során. Az elmúlt harminc év kutatása-fejlesztése nyomán kiváló szolvólízis katalizátorok és új, nagy hozzáadott-értékű különleges termékek megjelenéséhez vezetett.^{14,19-30} A technika gazdaságosságát a nagy mennyiségű vegyszer használat, illetve a termék tisztítási és elválasztási lépések nagymértékben rontják. Ha a célunk a zárt ciklusú újra-hasznosítás, vagyis új PET szintézise, akkor ezek szinte elengedhetetlenek. Viszont más felhasználási módoknál, például térhálós rendszerek komponenseinél ez nem feltétlenül kell, hogy igaz legyen. Az ebben a dolgozatban bemutatott kutatómunkánkban a PET szolvólízis termékeit tisztítási, elválasztási lépések nélkül alkalmaztuk és vizsgáltuk. Munkánk célja olyan reaktív rendszerek fejlesztése és tervezése volt, amelyekben nincsen szükség e lépések kihagyására, vagy akár előnyös is lehet így eljárni. A szolvólízishez felhasznált reagenseket a teljes depolimerizációhoz szükséges elméleti minimum mennyiségének megfelelően alkalmaztuk, hogy tovább csökkentsük a módszer vegyszerigényét.

3. Kísérleti munka leírása

Kísérleti munkánk során a szolvólízis reakciókhoz kereskedelemben is kapható PET granulátumot alkalmaztunk (DSM Arnite® D00 301). A reaktánsként használt diol, illetve diaminok arányát a teljes depolimerizációhoz szükséges elméleti minimum értékén tartottuk. A reakciókat 200-220 °C-on inert atmoszférában végeztük. A reakció termékeit közvetlenül, tisztítás nélkül használtuk tovább, hogy minimalizáljuk a technika vegyszerigényét és növeljük a fenntarthatóságot. A szolvólízis reakciók termékeit polimerrek és gyanták előállításához használtuk. Két különböző szolvólízis technikát vizsgáltunk, ezek az aminolízis, illetve az általunk fejlesztett acido-alkoholízis voltak.

A szolvólízis és polimerizációs reakciók termékeit funkciós csoport analízissel, FTIR (ATR) és NMR (¹H, ¹³C, DEPT, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹H NOESY, ¹H-¹³C HSQC és ¹H-¹³C HMBC), illetve TGA mérési módszerekkel jellemeztük. E módszerekkel a termékek finom molekuláris szerkezetét vizsgáltuk. Poliészterek előállításához lánchosszabítási kísérleteket is végeztünk diglicidil-éterekkel.

Kutató munkánk első lépéseként összehasonlítottuk a glikolízis, acidolízis és az acido-alkoholízis reakció termékeit PET palackból származó hulladék depolimerizációs reakciójában. A szolvólízis reakcióban használt reagens aránya 1:1 volt a bemért PET ismétlődő egységeinek számára nézve. A reakció termékeket funkciós csoport analízissel, GPC és FTIR módszerekkel vizsgáltuk. A szolvólízis termékek, illetve a lánchosszabított poliészterek kompozitban biodegradációra való hajlamát teszteltük.

Ezt követően az acido-alkoholízist oligoészterek és poliészterek előállítására használtuk, úgy, hogy a depolimerizációs és polikondenzációs lépéseket egyetlen reakcióban vittük végbe. A depolimerizációs reakcióhoz a diolból származó hidroxil csoportok arányát 1:1-nek határoztuk meg, s ezen felül 0-0,5 arányban adagoltunk a sav komponens

a reakcióba. A disav komponensek arányának hatását vizsgáltuk a reakció termékek finom molekuláris szerkezetére. Ezek alapján *one-pot* („egy üst”) típusú depolimerizációs és polikondezációs reakciókat terveztünk, amelyekkel telített és telítetlen poliésztereket állítottunk elő. A telítetlen poliészterek sztirolban való oldásával telítetlen poliészter gyantához jutottunk, amelyeket peroxid iniciátoros rendszerrel térhálósítottunk. A poliészterek üvegesedési hőmérsékletét DSC-vel, a telítetlen gyantákét pedig DMA berendezéssel vizsgáltuk. A térhálósígyantapróbatestek térhálósűrűségét a tárolási modulusból határoztuk meg.

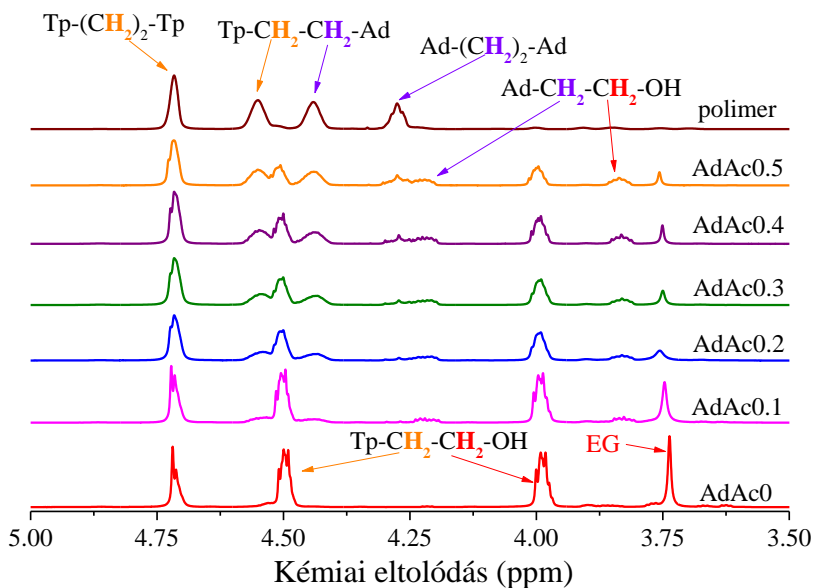
A PET izoforon diaminnal (IPD) kapott szolvólízis termékeit térhálósító komponensként vizsgáltuk epoxi gyanta rendszerekben. A PET:IPD arányát vizsgáltuk az aminolízis termék molekulatömegére funkciós csoport analízissel, oldat viszkozimetriával, NMR és MALDI-TOF mérési módszerekkel. A PET:IPD 1:1,5 és 1:2 arányú szolvólízis termékekből térhálósító oldat sorozatot készítettünk. Rotációs viszkozimetria és DSC-s módszerekkel vizsgáltuk a térhálósító oldatok koncentrációjának hatását a térhálósodási reakció kinetikájára. Az aminolízis termék katalitikus hatását vizsgáltuk reakció kinetika vizsgálatok során DSC-vel. A térhálósító hatását a térhálós epoxi gyanták üvegesedési hőmérsékletre- és térhálósűrűsége DMA mérésekkel vizsgáltuk.

A tézisfüzet utolsó szakaszában egy önálló, a korábbi részekről független kutatási témát mutatok be. Ebben a munkánk alifás poli(észter amid)-ok molekuláris finom szerkezetének tanulmányozásával foglalkoztunk. E kutatás szolgáltatja azt az elméleti és gyakorlati alapot, ami szükséges az oligomerek, polimerek szerkezetének tanulmányozásához. Négy különbözőképpen szubsztituált amino-alkoholt polikondenzáltattunk adipin savval. A keletkezett poli(észter amid)okat funkciós csoport analízissel, TGA, FTIR (ATR) és NMR (^1H , ^{13}C , DEPT, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C HSQC and ^1H - ^{13}C HMBC) módszerekkel vizsgáltuk. Eredményeink alapján azt feltételezzük, hogy a vizsgált polimerek szekventált szerkezettel rendelkeznek. E feltételezés ellenőrzésére DSC- és WAXS-méréseket végeztünk, hogy bizonyítsuk a különböző ismétlődő szekvenciák kialakulását.

4. Eredmények

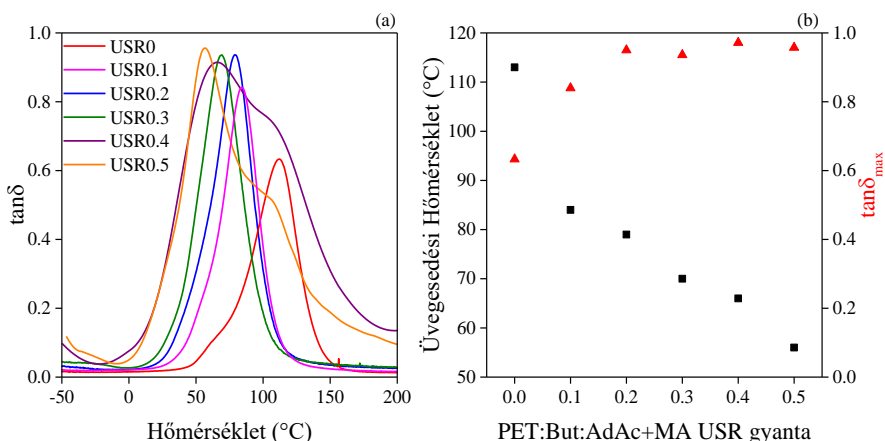
4.1. A PET acido-alkoholízise

Kutatómunkánk alapján elmondható, hogy a dikarbonsavak alkalmazhatók a PET szolvólízis típusú depolimerizációs reakcióiban. Jelenlétük eredményeképpen a bontási reakció során oligoészterek keletkeznek. Az illékony, alacsony-molekulatömegű reakció termékeket a disav komponensek beépítik az oligomer láncokba. Így egy depolimerizációs reakció végén egy uniformabb terméket kapunk a tradicionális glikolízishez képest. Ebből adódóan az acido-alkoholízisnek nincsen mellékterméke, a keletkezett oligoészterek pedig közvetlenül, tisztítási lépések nélkül felhasználhatóak. A szolvólízisreakció-termék molekuláris szerkezete reagens diol és dikarbonsav komponensek változtatásával finoman hangolható. Ezzel a belőlük előállítható poliészterek termikus, mechanikai és kémiai tulajdonságai befolyásolhatóak. A disav komponens mennyiségének növelése a depolimerizációs lépés során a keletkező oligomerek molekulatömegének növekedését okozza. A depolimerizációs termékek elfogadható mértékű tömegesökkenést, tördelődést mutattak hat hét kompozttálást követően.



2. ábra ^1H NMR spektruma a PET:EG:AdAc depolimerizációs reakciósorozat termékeinek

Kutatómunkánk során mélyrehatóan vizsgáltuk az acido-alkoholízis technikát, hogy azt kihasználva one-pot (egy üst) típusú depolimerizációs-polikondenzációs reakciókat terveztünk. A tradicionálisan alkalmazott kémiai újrahasznosításhoz képest (depolimerizáció, majd polimerizáció) az acido-alkoholízis-eljárásban egyetlen lépésben kombináljuk a bontási, és a polikondenzációs reakciós lépéseket. Reagens többlet alkalmazására nincsen szükség, illetve a reakció végterméke közvetlenül, tisztítási lépések nélkül tovább hasznosítható. Acido-alkoholízis reakciótermékei hidroxil, illetve karboxil funkcionált közti termékeként tovább hasznosíthatóak. A láncvégi reaktív, funkció csoportjainak köszönhetően a termékek poliuretánok poliól komponenseként, és telítetlen poliészter gyanta komponenseként is használhatóak. Az acido-alkoholízissel előállított telítetlen poliészter gyanták termomechanikai tulajdonságait változtatni tudtuk a reagensek arányának módosításával. A térhálósgyantapróbatestek üvegesedési hőmérséklete és térhálósúsága csökkent az adipin-sav arányának növelésével (3. ábra).



3. ábra A telítetlen gyanta minták $\tan\delta$ görbéi (a), illetve $\tan\delta_{\max}$ és üvegesedési hőmérséklete (b).

Így a szolvólízis egyik legdrágább lépését, a termékek feldolgozását, tisztítását teljesen kihagyhatjuk az eljárásból, s mindezek mellett a termék tulajdonságait finoman hangolhatjuk. Az acido-alkoholízist diol és dikarbonsav komponensek széles körű kombinációjával lehet végrehajtani. Azonban mindezekhez szükséges az, hogy vizsgált rendszer működési határait megállapítsuk az összetétel függvényében. Maga a reakció folyamata modulárisan kivitelezhető, aminek köszönhető akár széles körben kihasználható lehet. Gyakorlati szempontokat figyelembe véve a az acido-alkoholízis nagymértékben függhet az elbontandó polimer minőségétől. A különböző szennyező anyagok (egyéb polimerek, ragasztók, fém sók) hatása további vizsgálatokat igényel. További fejlődési lehetőséget adhat a depolimerizációs lépésnél heterogén, visszaforgatható katalizátorok alkalmazása.

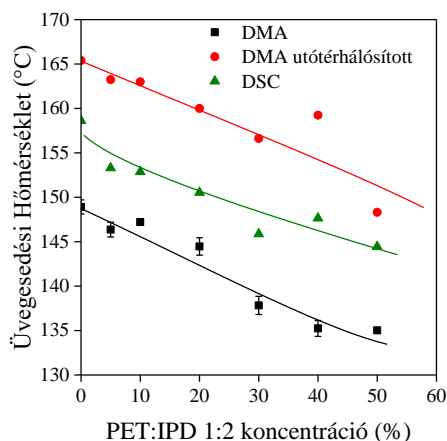
4.2. A PET aminolízis származékai az epoxi gyanták térhálósításában

Kutató munkánk második fázisában PET aminolízisével tereftálamid származékokat állítottunk elő, hogy azokat térhálósító komponensként vizsgálhassuk epoxi gyanta rendszerekben. A PET aminolízisét a reagens izoforon diamin feleslege nélkül végeztük. A bontási reakciók termékeit funkciós csoport analízissel, FTIR-, NMR- és MALDI-TOF- módszerekkel jellemeztük. Eredményeink alapján elmondható, hogy a bontásból keletkező tereftálamidok molekula tömege befolyásolható az alkalmazott diaminreagens arányának függvényében. Alacsony reagensarányoknál is biztosítható a poliészter láncok teljes elbomlása, vagyis a PET-ből származó észter csoportok jelenléte nem mutatható ki a reakció termékben.

A különböző molekulatömegű aminolízis termékekből térhálósítóoldat-sorozatok készítettünk izoforon diaminnal. A térhálós gyanták viszkoelasztikus tulajdonságai változtak az amid ko-térhálósító komponensek koncentrációjának függvényében. A minták üvegesedési hőmérséklete csökkenő tendenciát mutatott a koncentráció növekedésével (4. ábra).

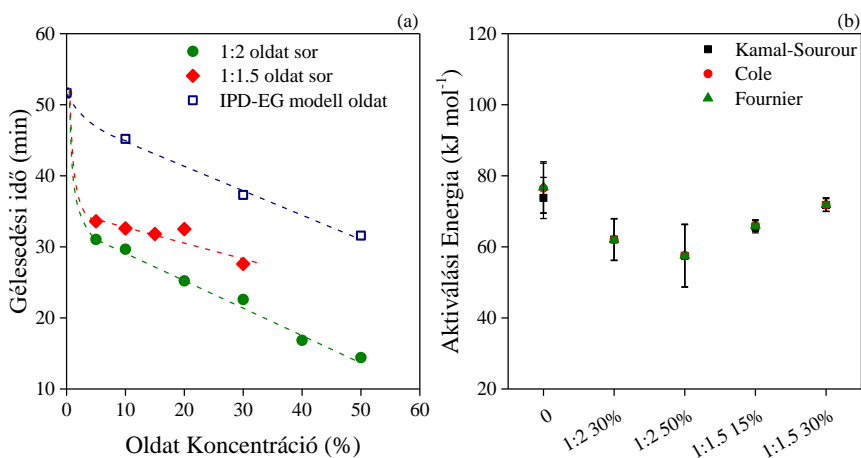
1. Táblázat Aminolízis termékek reziduális amintartalma és szám szerinti átlagos molekulatömege, illetve piridines oldatainak határviszkozitása.

PET:IPD	Amin tartalom (mmol g ⁻¹)	Határviszkozitás (cm ³ g ⁻¹)	\bar{M}_n (g mol ⁻¹)	
			NMR	MALDI-TOF
1:1.5	2.38±0.05	0.0437	980.29	1040
1:2	3.65±0.26	0.0119	569.53	860



4. ábra Az epoxy gyanta minták üvegesedési hőmérsékletének függése a PET:IPD 1:2 oldatsorozat koncentrációjától

A tereftálamidoknak a térhálósodás reakciókinetikájára kifejtett hatását rotációs viszkozimetriá és DSC-s reakció kinetikai módszerekkel vizsgáltuk. A tereftálsavamidok gélesedési pontja jelentősen alacsonyabbnak bizonyult, mint a csak izoforon diaminnal térhálósított mintáké. Etilén-glikolos modell oldatainkhoz képest is jelentősen nagyobb térhálósodási sebességet mutattak a tereftálsavamid oldat sorozat tagjai. Ezzel több mint 10 pernyivel rövidebb gélesedési időt mutattak 50 °C-on a tereftálsavamidok oldatok, mint a modell etilén glikolos oldatok. A nagyobb molekulatömegű PET:IPD 1:1.5 típusú tereftálamid oldatai kisebb aktivitást mutattak a PET:IPD 1:2 oldataihoz képest (5. ábra (a)). A reakciókinetikai vizsgálataink alátámasztották ezt a megfigyelést. A Kamal-Sourour reakciókinetikai modellel, s illetve annak két módosított változatával mennyiségi-ileg is vizsgáltuk az epoxi gyanták térhálósodási kinetikáját. A Cole- és Fournier-faktorokkal módosított kinetikai egyenletek alacsonyabb térhálósodási hőmérsékleteken jobb illeszkedést biztosítottak a modelleknek. A nem katalitikus reakció sebességi állandója (k_1), illetve az n illesztési paraméter nagymértékben szórt. Ehhez képest az autokatalitikus reakcióhoz köthető reakció sebességi állandója (k_2) és az m illesztési paraméter növekedési tendenciát mutattak a tereftálsavamidok koncentrációjának függvényében. A különböző térhálósító oldatot k_2 értékei között a következő sorrendet lehet felállítani a térhálósítási hőmérséklettől függetlenül: $IPD < 1:1.5 < 15\% < 1:1.5 < 30\% < 1:2 < 30\% < 1:2 < 50\%$. Ezen eredmények alátámasztják azt a feltevésünket, hogy a térhálósító tereftálamid komponensek molekulatömege befolyásolhatja a térhálósító oldataik katalitikus aktivitását. Az autokatalitikus térhálósítás reakció aktiválási energiája közel 20-30 kJ mol⁻¹-al csökkent a tereftálsavamidok hatására (5. ábra (b)).

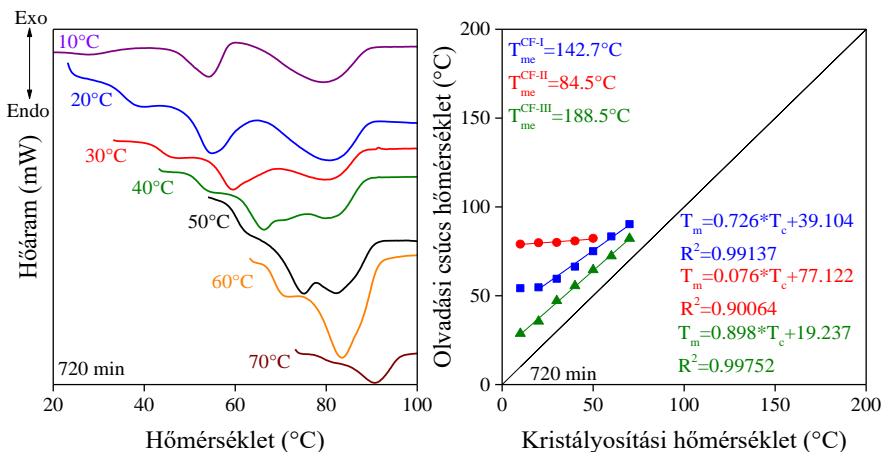


5. ábra A PET:IPD oldatsorozat koncentrációjának hatása az epoxi gyanták gélesedési idejére (a) és az autokatalitikus térhálósodási reakció aktiválási energiájára (b).

4.3. A random alifás poli(észter amid)ok szekventált szerkezete

Adipinsav és különböző szubsztituált aminoszterinek két lépcsős polikondenzációs reakciójával random alifás poli(észter amid)-ot állítottunk elő. A különböző szubsztituensek hatását vizsgáltuk a reakció termékek tulajdonságaira, szerkezetére. Eredményeink alapján adtunk egy lehetséges magyarázatot a szekventált molekulaszerkezet, illetve különböző kristály fázisok kialakulására.

A funkciócsoportanalízis és a SEC (gélpermeációs kromatográfia) mérések alapján elmondható, hogy a szubsztituensek jelenléte konverzió csökkenést okoz a polikondenzációs reakcióban. Valószínűsíthetőleg a termékek molekula tömegével, a szubsztituáció közvetett hatásaként csökkent az azok termikus stabilitása. Az FTIR, ^1H és ^1H - ^{15}N NMR mérésekkel bizonyítottuk az észter-amidos termék szerkezetét. A ^{13}C NMR spektrumok alátámasztották a kis méretű szubsztituensek gátló hatását. Az AA, AE, EA és EE kötés típusok aránya változott a szubsztituensek számával és méretével. Következésképpen a szubsztituensek befolyásolták a poli(észter amid)ok finom molekuláris szerkezetét. Ezek alapján a 2-4 adipin egységből álló ismétlődő szekvenciák kialakulása feltételezhető random szerkezetű poli(észter amid)ok polikondenzációja során. Ez különböző kristályos fázisok kialakulásához vezethet, amelyek létezését DSC vizsgálatokkal támasztottunk alá. Három különböző egyensúlyi olvadási pontú és kristályosodási sebességű kristály fázist találtunk. A kristályos frakció nagyrészt adó két fő fázist WAXS diffraktogramon is azonosítottuk (6. ábra).



6. ábra PEA alifás poli(észter amid) olvadási görbéi 12 izoterm kristályosítást követően (a), valamint a olvadási csúcs hőmérsékletek eltolódása a három kristályos fázisnál (b)

5. Alkalmazási lehetőségek

Az doktori dolgozatomban bemutatott eredmények a PET szolvólízises kémiai újra-hasznosításának „zöldebbé”, fenntarthatóbbá tételére összpontosítanak. Munkánkban az elméleti minimumra csökkentettük a szolvólízishez használható reagensek arányát, illetve teljesen kiiktattuk a bontási termék tisztítását. Az így nyert bontás termékeket térhálós rendszerekben alkalmaztuk. Eredményeink alapján elmondható, hogy a térhálós rendszerek termo-mechanikai tulajdonságai finom-hangolhatóak a bontás körülményeinek függvényében.

Az egy-üst (*one-pot*) típusú depolimerizációs és polikondenzációs technika igen sokoldalúnak és modulárisnak bizonyult – ennek köszönhetően bármilyen PET-alapú poliészter előállítására alkalmas lehet. Az előállított oligo és poliészterek polioloikként, poliészter alapú műanyag termékeként, vagy telítetlen térhálós poliészterek alapanyagaként is szolgálhatnak.

A tereftál-amid származékok különleges, kettős célú komponensekként kokatalizátorként és gyorsítóként funkcionálhatnak epoxi rendszerekben. A térhálósító oldatok könnyen előállíthatóak a bontáshoz használt, amin feleslegének módosításával. Következésképpen az aminolízis bontástermékei közvetlenül használhatóak epoxi gyanták térhálósítására.

6. Tézis pontok

1. Bebizonyítottuk, hogy a PET glikolízise során keletkező kis molekula-tömegű komponensek dikarbonsavak jelenlétében beépülnek a bontás során keletkező oligomer láncokba. A reakció termék tisztítása, illetve elválasztási lépések alkalmazása nem szükséges. Így melléktermékek nem keletkeznek a bontási reakció során. A keletkezett terméket egységesnek tekintjük. [1, 2]
2. „Egy-üst” típusú acido-alcoholízis reakciókat fejlesztettünk ki, hogy a depolimerizációs és polikondenzációs reakciókat egyesíthessük egyetlen technológiai lépésben. Az acido-alkoholízis moduláris technikának bizonyult, amellyel finoman tudtuk befolyásolni az előállított poliészterek termomechanikai tulajdonságait. A dikarbonsav komponens arányának növelése a depolimerizációs lépésben keletkező oligomerek molekulatömegének növekedését okozta. Ez a bontástermékekből előállított térhálós telítetlen poliészter gyanták üvegesedési hőmérsékletének és térhálósűrűségének csökkenéséhez vezetett. [2]
3. Megállapítottuk, hogy az amin-reagens arányának változtatásával a PET aminolíziséből keletkezett tereftál-amidok molekulatömege a kívánt irányba módosítható. A PET aminolíziséből származó nyers, tisztítatlan tereftál-amidok közvetlenül felhasználhatóak, mint amin funkciós kotérhálósítók. A térhálós epoxi gyanták üvegesedési hőmérséklete, illetve térhálósűrűsége csökkenthető a tereftál-amidok molekulatömegének, illetve a belőlük készült térhálósító oldat koncentrációjának növelésével. [3, 4]
4. Megmutattuk, hogy a PET-aminolízis termékeivel, mint több-funkciós térhálósítókkal gyorsíthatjuk az epoxi-gyanták térhálósodását. A térhálósodás során az etilén-glikol, és az amidok hidrogén-kötéseket alakítanak ki az epoxi-csoportokkal, így katalizálva azok addíciós reakcióját az aminokkal. A géjesedési vizsgálatainkkal bizonyítottuk, hogy az amidok nagyobb katalitikus aktivitást mutatnak, mint a csak etilén-glikollal katalizált rendszerek. A tereftál-amidok katalitikus aktivitása csökkenthető azok molekulatömegének növelésével. Ezt a DSC-vel végzett reakciókinetikai vizsgálataink is alátámasztották. Számításos kémiai vizsgálataink alapján elmondható, hogy a tereftálsav-amidok gyorsító hatása a fenolokéhoz hasonló nagyságrendbe tehető. [4]
5. Szubsztituált random alifás poli(észter amid)-ok finom molekuláris szerkezeti vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy szekventált szerkezet alakul ki azok polikondenzációja során. A rendezett szerkezetet ismétlődő szekvenciák alkotják, amelyek az adipinsav amid-amid, amid-észter és észter-észter kapcsolódásából épülnek fel. Az így szerveződő egységek megjelenése különböző kristály típusok kialakulását okozta. DSC vizsgálatainkkal három különböző kristály fázis létezését bizonyítottuk, amelyeknek eltérő a kristályosodási sebessége és az egyensúlyi olvadáspontja. A kristályos fázis nagy részét adó két fő fázist WAXS méréssel is azonosítottuk. [5]

7. Publikációk

A dolgozat alapjául szolgáló cikkek

1. Kárpáti, L.; Szarka, G.; Hartman, M.; Vargha, V. Oligoester and polyester production via acido-alcoholysis of PET waste. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2018**, 62 (3), 336–344. IF (2019): 1.382
<https://doi.org/10.3311/PPch.11513>.
2. Karpati, L.; Fogarassy, F.; Kovácsik, D.; Vargha, V. One-pot depolymerization and polycondensation of PET based random oligo- and polyesters. *J. Polym. Environ.* **2019**, 27(10), 2167-2181. IF (2019): 2.572
<https://doi.org/10.1007/s10924-019-01490-3>
3. Kárpáti, L.; Fejér, M.; Kalocsai, D.; Molnár, J.; Vargha, V. Synthesis and characterization of isophorondiamine based epoxy hardeners from the aminolysis of PET. *Express Polym. Lett.* **2019**, 13(7), 618-631. IF (2019): 3.083
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.52>.
4. Kárpáti, L.; Ganyecz, Á.; Nagy, T.; Hamar, G.; Banka, E.; Kállay M.; Vargha, V.; Synthesis and characterisation of isophorondiamine based oligoamides: catalytic effect of amides during the curing of epoxy resins. *Polym. Bull.* **2020**. 4645-4678 IF (2019) 1.936
<https://doi.org/10.1007/s00289-019-02987-6>
5. Kárpáti, L.; Hamar, G.; Vargha, V. The Sequenced structure of amino-alcohol-based random Poly(ester amide)s. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, 136 (2), 737–747. IF (2019) 2.731
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7712-y>.

Egyéb publikációk

1. Vargha, V.; Csoknay, T.; Kárpáti, L.; Bordós, T.; Hartman, M.; Háhn, J.; Korecz, L.; László, Z.; Kelemen, O.; Szoboszlai, S. Effect of composting on the behavior of polyolefin films – A true-to-life experiment. *J. Appl. Chem. Model.* **2016**, *5*, 88–100.
2. Vargha, V.; Akhinszky, N.; Kárpáti, L. PET hulladék újrahasznosítása telítetlen poliésztergyanta előállítására, *Műanyag és Gumiipari Évkönyv*, **2017**, XV. évfolyam, 35-40, ISSN: 1589-6269
3. XII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia Tanulmánykötete ISBN 978-963-429-049-0 (2017)
<http://kmtk16.ttk.pte.hu/hu/tanulmanykotet/>
 - a. Bugyi Orsolya, Szarka Györgyi, Kárpáti Levente, Vargha Viktória; Poli(etilén-tereftalát) hulladék kémiai újrahasznosítása és az új, érték-növelt termékek jellemzése; 29-40
 - b. Csoknay Tamás, Szarka Györgyi, Kárpáti Levente, Vargha Viktória, Hartman Mátyás; Biológiailag lebomló polimer keverékek előállítása és jellemzése; 61-71
 - c. Menyhért Balázs, Szarka Györgyi, Kárpáti Levente, Vargha Viktória, Hartman Mátyás, Biodegradálható Polimerek Szintézise, 153-164
 - d. Vargha Viktória, Menyhért Balázs, Csoknay Tamás, Kárpáti Levente; Poliolefin fóliák viselkedése talajban és komposztban; 235-242
4. Nagy, S.; Dargó, G.; Kisszekelyi, P.; Fehér, Z.; Simon, A.; Barabás, J.; Höltzl, T.; Mátravölgyi, B.; Kárpáti, L.; Drahos, L.; et al. New enantiopure binaphthyl-cinchona thiosquaramides: Synthesis and application for enantioselective organocatalysis. *New J. Chem.* **2019** *43*, 5948-5959. IF (2019): 3.288 <https://doi.org/10.1039/C8NJ06451B>.
5. Kárpáti, L.; Kalocsai, D.; Fejér, M.; Vargha, V. •PET kémiai újrahasznosítása új poliészteramidok előállításához. *Polimerek*, **2019**, V. évfolyam, 6, 573-577
6. Nagy, S.; Fehér, Z.; Kárpáti, L.; Bagi, P.; Kisszekelyi, P.; Koczka, B.; Huszthy, P.; Pukánszky, B.; Kupai, J.; Synthesis and applications of cinchona squaramide-modified poly(glycidyl methacrylate) microspheres as recyclable polymer-grafted enantioselective organocatalysts. **2020** *Chem. Eur. J.*; IF (2019) 4.857 <https://doi.org/10.1002/chem.202001993>

Konferencia prezentációk

Szóbeli prezentációk

1. **Kárpáti, L.**; Hári J.; Pukánszky B. Preparation of size controlled model filler with dispersion polymerization of methyl methacrylate Students for Students XI. International Student Conference, Cluj-Napoca Chemistry section I. place, .9-13 04.2014.
2. **Kárpáti, L.**; Hári J.; Pukánszky B. Térhálós szerkezetű, szűk szemcseméret eloszlású modell töltőanyagok előállítási lehetőségeinek vizsgálata, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyész és Biomérnöki Kar TDK konferencia, Budapest Anyagtudományi szekció II. place. 11. 11.2014
3. **Kárpáti, L.**; Hári J.; Pukánszky B. Térhálós szerkezetű, szűk szemcseméret eloszlású modell töltőanyagok előállítási lehetőségeinek vizsgálata, Kémia és Vegyipari szekció Anyagtudomány tagozat. XXXII. OTDK konferencia, Veszprém, 9-11 04.2015
4. **Kárpáti, L.**; Hári J.; Pukánszky B. Preparation possibilities of cross-linked model filler with narrow size distribution, Chemistry section, 22-26 04.2015 Students for Students XI. International Student Conference, Cluj-Napoca,
5. **Kárpáti, L.**; Hamar, G.; Vargha, V. Biodegradálható alifás poliészteramidok szintézise és jellemzése, XIV. Oláh György Doktori Iskola PhD Konferencia, Budapest, 02. 02.2016
6. **Kárpáti, L.**; Menyhért, V.; Vargha, V. Synthesis and Characterization of Biologically Degradable Polyesters, 1st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6th V4 Thermoanalytical Conference, Budapest 6-9. 06.2017
7. **Kárpáti, L.**; Menyhért, V.; Vargha, V. Biológiailag lebontható poliészterek szintézise és jellemzése, XXIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia Déva, 27 10.2017
8. **Kárpáti, L.**; Hamar, G.; Vargha, V. The effect of substituents on direct polycondensation and properties of aliphatic polyester-amides, 7th. European Young Engineers Conference, Warsaw, 23-26 04.2018
9. Nagy, S.; Kárpáti, L., Mátravölgyi, B.; Kisszékely, P.; Pukánszky, B.; Huszthy P.; **Kupai, J.** Synthesis and application of a cinchona-squaramide organocatalyst and its recovery by immobilization on poly(glycidyl methacrylate), 7th. European Young Engineers Conference, Warsaw, 23-26 04.2018
10. **Banka, E.**, Kárpáti, L., Vargha, V.: Epoxigyanta térhálósítása PET aminolíziséből származó tereftálsav-amid oligomerekkel, Polimerkémia és -technológia tagozat, Kémia és Vegyipari szekció, Budapest, 21-23 03.2019

11. **Vajóczy, V.**, Kárpáti, L., Pukánszky, B.: Cinkona alapú organokatalizátor rögzítésére alkalmas poli(glicidilmetakrilát) hordozó előállítására diszperziós polimerizációval, Polimerkémia és -technológia tagozat, Kémia és Vegyipari szekció, Budapest, 21-23 03.2019, II. helyezés
12. **Fogarassy, F.**, Kárpáti, L., Vargha, V.: A polietiléntereftalát kémiai újrahasznosítása acido-alkoholízissal, Szent-Györgyi Albert Konferencia, 05-06 04.2019, Budapest

Poszter prezentációk

13. Bugyi, O., Szarka, Gy., **Kárpáti, L.**, Vargha, V.: Value added products by chemical decomposition of PET waste. XII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, Beregszász, June 1-4. 2016. XII. Conference on Environmental Science of the Karpatian Basin, Beregszász, 1-4 06.2016. P18
14. **Bugyi, O.**, Szarka, Gy., Kárpáti, L., Vargha, V.: Value added products by chemical decomposition of PET waste. 3rd Conference of Biobased Polymers and Composites, Szeged, 08. 28 – 09.01 2016 P 372-373 Poster 81
15. Heffner T., Szarka, Gy., **Kárpáti, L.**, Hartmann M., Vargha, V Biodegradable Polymers from PET Waste via Solvolysis 3rd Conference of Biobased Polymers and Composites, Szeged, 08. 28 – 09.01 2016 P 374-375 Poster 82
16. **Kárpáti, L.**, Hamar, G., Vargha: The effect of substituents on direct polycondensation and properties of aliphatic polyester-amides. XV. Oláh György Doktori konferencia, 01. 02.2018
17. **Kárpáti, L.**, Hamar, G. & Vargha: The effect of substituents on direct polycondensation and properties of aliphatic polyester-amides. 4th Conference of Biobased Polymers and Composites, Balatonfüred, 02-06 09.2018