

**A poli(vinil-klorid) környezetileg előnyös
termooxidatív átalakítása**

Doktori értekezés tézisei

Szarka Györgyi

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar

Kémia Doktori Iskola

Szintetikus kémia, anyagtudomány, biomolekuláris kémia program

Doktori Iskola vezetője: Dr. Inzelt György, egyetemi tanár

Programvezető: Dr. Perczel András, egyetemi tanár

Témavezető: Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár

Budapest, 2012

I. Bevezetés és célkitűzések

Napjainkban a műanyagipar hazánk egyik legnagyobb vegyipari ágazata. A rendkívül változatos szerkezetű polimerekből előállított termékek hulladékként azonban – mennyiségük folytán is – jelentős problémát okoznak. Az általánosan alkalmazott módszerek, mint a hulladékégetés és személtlerakóba szállítás alternatív, környezetileg előnyösebb kiváltására nagyarányú kutatások folynak világszerte. A legnagyobb problémát a klórozott polimerek jelentik, hiszen ezekből mérgező gázok szabadulnak fel az égetés során. A poli(vinil-klorid) (PVC) a legnagyobb mennyiségben gyártott klórtartalmú polimer a világon. Rendkívül jól használható a legkülönbözőbb célokra, azonban hulladékként a környezetben nem bomlik le. Égetésével kevesebb energia nyerhető mint poliolefinok esetén, valamint a keletkező káros anyagokat is kezelni kell. Mindezek miatt olyan, jelentősége ellenére kevésbé kutatott termooxidatív degradációs folyamatok alapjainak a tanulmányozását tűztem ki célul, amelyek potenciálisan alkalmazhatóak lehetnek a PVC esetében hulladékkezelésre vagy újrahasznosításra.

Munkám során a poli(vinil-klorid) (PVC) termooxidatív, enyhe körülmények között végbemenő bomlását vizsgáltam, mivel a PVC-t rendszerint levegővel érintkezve dolgozzák fel 200 °C körüli hőmérsékleten. Ennek ellenére a PVC oxidatív atmoszférában lezajló degradációjának vizsgálatáról csak elvétve található kutatási eredmény az irodalomban.

A kutatók mostanában kezdik felismerni, hogy a műanyag termékek degradációja komplex folyamat, ahol minden adalékanyag befolyásolhatja a keletkező degradációs termékeket. Ez jelentősen megnehezíti az egyes részfolyamatok vizsgálatát és felderítését. Ezért a degradációs kísérleteket oldatban végeztem, mert így az egyedi reakciók jobban tanulmányozhatók, mint szilárd minták esetén. Oldószerül a PVC legnagyobb mennyiségben használt lágyítóját, a dioktil-ftalátot (DOP; bisz-2-etil-hexil-ftalát) használtam. A degradáció mértékének megállapítása érdekében mértem a PVC-ből felszabaduló HCl mennyiségét,

meghatároztam a degradált PVC átlag molekulatömeg értékeit és molekulatömeg-eloszlását, vizsgáltam szerkezetét. Tanulmányoztam továbbá a termooxidatíven degradált PVC termikus tulajdonságait is.

Vizsgáltam a 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol (BHT) antioxidáns hatását a PVC termooxidatív degradációjára dioktil-ftalátban, hogy megtudjam lehetőség nyílik-e a PVC enyhe termooxidatív körülmények közötti lebontására BHT antioxidáns tartalmú termék esetén.

Kísérleteket végeztem a dioktil-ftalát mennyiség hatásának tanulmányozására dioktil-ftalát/1,2,4-triklórbenzol oldószerkeletben végezve a termooxidatív eljárást.

Megkísérletem a termooxidatíven előkezelt PVC újrahaznosításának lehetőségét egy modellkísérlettel vizsgálni, melynek során politejsavval, egy biodegradálódó polimerrel elegyítve keveréket (blendet) készítettem. Tanulmányoztam ezeknek a polimer keverékeknek a termikus tulajdonságait is.

II. Alkalmazott módszerek

A PVC minták termooxidatív kezelése során felszabaduló HCl-gáz mennyiségét konduktometriásan követtem egy Metrohm PVC Thermomat 763 típusú készülékkel. A polimer minták molekulatömeg-eloszlását, szám és tömeg szerinti átlag molekulatömegét, valamint polidiszperzítást gépermeációs kromatográfiával határoztam meg. Az elődegradált termék szerkezetét Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával (FTIR), valamint többféle mágneses magrezonancia spektroszkópiával, úgy mint $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DOSY NMR, HSQC és HMQC kétdimenziós NMR spektroszkópiával vizsgáltam. A termikus tulajdonságokat differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) valamint termogravimetriás analízissel (TGA) tanulmányoztam.

III. Új tudományos eredmények

1. Tanulmányoztam a PVC termooxidatív degradációja elsődleges és másodlagos folyamatait az iparban legnagyobb mennyiségben használt lágyítójával, a dioktil-ftaláttal készített oldatokban. Azt az irodalomban egyáltalán nem ismert eredményt kaptam, hogy az általam alkalmazott enyhe körülmények hatására a PVC nagymértékű láncszakadása következik be. Megállapítottam, hogy a láncszakadás a degradáció kezdeti szakaszában (~2 óra) a degradáció mértékétől függetlenül állandó sebességgel történik. Hosszabb degradációs időknél (~4 óra) pedig olajszerű termék képződik.
2. A degradált PVC szerkezetvizsgálata azt mutatta, hogy a polimer oxidálódott, valamint ezen körülmények között a dioktil-ftalát oldószer bomlása is elkezdődött. Az ebből a reakcióból származó termékek részben kapcsolódtak a PVC-hez. DSC vizsgálatokkal kimutattam, hogy a PVC részleges oxidációja és a dioktil-ftalátnak a polimer lánchoz történő kapcsolódása az üvegesedési hőmérséklet csökkenését, vagyis úgynevezett belső lágyítást eredményezett.
3. Bizonyítottam, hogy a degradáció során a dioktil-ftalát koncentrációjának is jelentősége van. A dioktil-ftalát mennyiségének a PVC termooxidatív degradációjára kifejtett hatását dioktil-ftalát/1,2,4-triklór-benzol (DOP/TCB) oldószerkeverékben vizsgáltam. Azt tapasztaltam, hogy 10%-ig csökkenthető a dioktil-ftalát mennyisége a degradációs folyamatok, vagyis a HCl-képződés és a termooxidatív láncszakadás sebességének jelentős csökkenése nélkül.

4. Mivel az oxidációra érzékeny lágyítók mellé antioxidánsokat is adagolnak a nemkívánt hatások elkerülésére, így az egyik legáltalánosabban használt antioxidáns, a 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) hatását is tanulmányoztam, hogy felderítem képes-e ez a széles körben alkalmazott antioxidáns megakadályozni a PVC termooxidatív degradációja során fellépő változásokat. Eredményeim azt mutatják, hogy a BHT nem alkalmas a PVC termooxidatív láncszakadásának meggátolására. A BHT a dehidroklorozódás szempontjából mutatott bizonyos stabilizáló hatást, aminek következtében a degradáció kezdeti szakaszában kisebb mértékű a láncszakadás mint a nem stabilizált PVC esetén. Ez a hatás hosszabb reakcióidőknél már nem érvényesül. Ebből arra következtethetünk, hogy antioxidáns tartalmú PVC hulladékok esetében is alkalmazható az általam kidolgozott eljárás a PVC nagymértékű enyhe termooxidatív körülmények közötti lebontására.

5. Megkíséreltem a termooxidatív körülmények között degradált PVC elegyítését politejsavval, egy biodegradálható polimerrel. Kimutattam, hogy szemben a kiindulási kezeletlen PVC-vel, az általam oxidált PVC széles összetétel tartományban képes elegyedni a politejsavval. Ez lehetőséget teremt teljesen újszerű, PVC hulladékból származó blendek készítésére a biodegradálható politejsavval.

IV. Az új tudományos eredmények jelentősége

Munkám során a poli(vinil-klorid) termooxidatív degradációját vizsgáltam, ugyanis annak ellenére, hogy a PVC feldolgozása ilyen körülmények között történik, az irodalomban az inert körülmények között végzett termikus degradáción kívül csak elvétve található adat. Arra a meglepő, a szakirodalomban egyedülálló eredményre jutottam, hogy a PVC dioktil-ftalátban

végzett termooxidatív degradációja a polimer lánc jelentős szakadását eredményezi, és hosszabb (~4 óra) reakcióidő olajszerű termékekhez vezet. Ez az eredmény a PVC környezetileg előnyös átalakításának és lebontásának új lehetőségeit teremtheti meg. Részletesen tanulmányoztam a termooxidatív körülmények között elődegradált PVC szerkezetét, és bizonyítottam, hogy a dioktil-ftalát bomlástermékei és a PVC kapcsolódtak egymáshoz ezen folyamat során. Így egy részlegesen oxidált, belsőleg lágyított különleges szerkezetű terméket sikerült előállítanom. Az alkalmazott lágyítószer mennyiségének hatását is vizsgáltam, hiszen a polimer termékek különböző mértékben tartalmazhatnak lágyítót. Kimutatható volt egy optimális koncentráció tartomány, melynél jelentősen nagy sebességgel zajlott a degradáció. Mivel azt tapasztaltam, hogy a BHT antioxidáns nem képes megakadályozni a PVC láncok termooxidatív körülmények közötti szakadását, az így stabilizált PVC is lebontható vagy módosítható az általam kikísérletezett enyhe termooxidatív eljárás alkalmazásával. A termooxidatív körülmények között előkezelt PVC-ből és biodegradábilis politejsavból készült polimer keverékek rendkívül ígéretesek lehetnek a PVC hulladékok hasznosítása szempontjából.

V. Közlemények és előadások jegyzéke

V. 1. Közlemények

1. Szarka Gy., Iván B.: „Environmentally benign mild degradative transformation of poly(vinyl chloride) into useful products”, *Polym. Prep.*, **2007**, *48*, 584-585.
2. Szakács T., Szarka Gy., Pollreisz F., Szesztay A., Iván B.: „A PVC termooxidatív láncszakadása oldatban”, *Műanyag és Gumi*, **2007**, *44*, 89-93.
3. Szanka I., Fónagy T., Iván B., Kali G., Szarka Gy., Szesztay M., Verebélyi K.: „The color of quasiliving atom transfer radical polymerization”, *Polym. Prep.*, **2008**, *49*, 77-78.

4. Szarka Gy., Iván B.: „Degradative transformation of poly(vinyl chloride) under mild oxidative conditions” In: Celina MC, Wiggins JS, Billingham NC (szerk.) *Polymer Degradation and Performance*, Washington: American Chemical Society, **2009**, pp. 219-226. (ISBN: 978-0-8412-6978-1)
5. Iván B., Pálfi V., Szarka Gy.: „Novel functional polymers by terminal and pendant functionalizations via thiol-ene and thiol-polyene click reactions”, *Polym. Prepr.*, **2010**, *51*, 715-716.
6. Szarka Gy., Iván B.: „Environmentally Advantageous Utilization of Degraded Poly(vinyl chloride)”, *Polym. Prepr.*, **2010**, *51*, 681-682.
7. Szarka Gy., Domján A., Szakács T., Iván B.: „Oil from poly(vinyl chloride): unprecedented degradative chain scission under mild thermooxidative conditions”, *Polym. Degrad. Stab.*, **2012**, *97*, 1787-1793.
8. Iván B., Fodor Cs., Haraszti M., Kali G., Kasza Gy., Mezey P., Osváth Zs., Pálfi V., Pásztor Sz., Soltész A., Szabó Á., Szabó S., Szanka I., Szarka Gy., Verebélyi K.: „Makromolekuláris építézet funkciók polimerekkel: szintézisük, reakcióik és alkalmazási lehetőségeik a nanovilágtól a katalízisen át a gyógyászatig”, *Magyar Kémikusok Lapja*, **2012**, *67*, 138-140.
9. Szarka Gy., Iván B.: „Thermal properties, degradation and stability of poly(vinyl chloride) predegraded thermooxidatively in the presence of dioctyl phthalate plasticizer”, *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.*, közlésre elfogadva

V. 2. Előadások és poszterek

1. Szarka Gy., Iván B.: Environmentally benign mild degradative transformation of poly(vinyl chloride) into useful products, American Chemical Society Meeting, Chicago, 2007. március 25-30.

2. Szarka Gy., Szesztay A., Iván B.: A poli(vinil-klorid) környezetileg előnyös lebontása, termékeinek analízise infravörös spektroszkópiával és gélpermeációs kromatográfiával, Centenárium Vegyészkonferencia, Sopron, 2007. május 29.-június 1.
3. Szarka Gy., Szesztay M., Iván B.: Environmentally advantageous thermooxidative transformation of poly(vinyl-chloride), European Polymer Congress, Portoroz, 2-6 July 2007
4. Szarka Gy., Iván B.: A poli(vinil-klorid) környezetileg előnyös termooxidatív átalakítása, XIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2007. november 8-11.
5. Erdődi G., Fodor Cs., Groh Werner P., Haraszti M., Iván B., Kali G., Mezey P., Pálfi V., Soltész A., Szabó L. S., Szanka I., Szarka Gy., Verebélyi K.: Új nanoszerkezetű polimer rendszerek, mint új nanohibrid anyagok platformja, A Magyar Tudomány Ünnepe 2007, Budapest, 2007. november 14.
6. Erdődi G., Fodor Cs., Groh Werner P., Haraszti M., Hellner Á., Iván B., Kali G., Kasza Gy., Mezey P., Pálfi V., Soltész A., Szabó L. S., Szanka I., Szarka Gy., Verebélyi K.: Nanoszerkezetű polimereken alapuló új nanohibrid anyagok, ELTE Innovációs Nap, Budapest, 2008. február 5. (poszter)
7. Iván B., Pálfi V., Szabó Á., Szarka Gy., Szesztay A., Verebélyi K.: Polimerek környezetileg előnyös előállítására és átalakítására, ELTE Innovációs Nap, Budapest, 2008. február 5. (poszter)
8. Szarka Gy., Iván B.: Poli(vinil-klorid) termooxidatív degradációjának vizsgálata oldatban, MTA Kémiai Kutatóközpont, Kutatóközponti Tudományos Napok, Budapest, 2008. december 3-5

9. Kasza Gy., Szesztay M., Szarka Gy., Iván B.: A reakciókörülmények hatása hiperelágazásos polisztirol képződésére sztirol karbokationos polimerizációjában, MTA Műanyag és Természetes Polimerek Munkabizottságainak ülése, 2009. április. 23.
10. Kali G., Kasza Gy., Pálfi V., Soltész A., Szanka I., Szarka Gy., Szesztay M., Szabó Á., Verebélyi K., Iván B.: New Functional Polymers with Linear and Hyperbranched Topologies, *Frontiers in Polymer Science*, Mainz, Germany, 7-9 June, 2009 (poszter)
11. Szarka Gy., Szesztay M., Iván B.: Environmentally advantageous degradative transformations of poly(vinyl chloride) under conditions, *European Polymer Congress*, Graz, Austria, 12-17 July, 2009 (poszter)
12. Szarka Gy., Iván B.: New ways for blending biodegradable polymers with poly(vinyl chloride), *2nd International Conference on Biodegradable Polymers and Sustainable Composites (BIOPOL-2009)*, Alicante, Spain, 30 September-2 October, 2009
13. Szarka Gy., Iván B.: Environmentally Advantageous Utilization of Degraded Poly(vinyl chloride), *39th American Chemical Society National Meeting & Exposition*, March 21-25, 2010, San Francisco, CA
14. Szarka Gy., Iván B.: A PVC újrahasznosítási lehetőségei enyhe termooxidációval és a kapott anyagok blendjei politejsavval, *Műanyagok Körforgása II.*, Magyar Kémikusok Egyesülete Szakosztályi Ülés, Tiszaújváros, 2010. május 11.
15. Iván B., Illés G., Galát M., Pálfi V., Szanka I., Szarka Gy.: Új szerkezetű makromolekulák szintézise “click” kémiai reakciókkal, *Magyar Kémikusok Egyesülete Vegyészkonferencia*, Hajdúszoboszló, 2010. június 30-július 2. (ISBN 978-963-9970-05-2)

16. Iván B., Pálfi V., Szarka Gy.: Novel functional polymers by terminal and pendant functionalizations via thiol-ene and thiol-polyene click reactions , 240th ACS National Meeting & Exposition, Boston, USA, August 22-26, 2010
17. Iván B., Galát M., Illés G., Lórántfy L., Pálfi V., Szabó Á., Szanka I., Szarka Gy.: Novel Functional Polymers by High Efficiency Reactions: From Environmentally Benign Ozonolysis to Thiol-Polyene and Other Click Reactions, 3rd EuCheMS European Chemistry Congress, Nürnberg, August 29 - September 2, 2010
18. Szarka Gy., Iván B.: Environmentally Advantageous Utilization of Degraded Poly(vinyl chloride), 3rd EuCheMS European Chemistry Congress, Nürnberg, August 29 - September 2, 2010 (poszter)
19. Németh B., Verebélyi K., Kasza Gy., Szarka Gy., Iván B.: Hiperelágazásos-polisztirol előállítása sztirol és divinil-benzol karbokationos kopolimerizációjával környezetileg előnyös reakciókörülmények között, XXXIII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2010. október 23-27.
20. Németh B., Verebélyi K., Kasza Gy., Szarka Gy., Iván B.: Hiperelágazásos-polisztirol előállítása sztirol és divinil-benzol karbokationos kopolimerizációjával környezetileg előnyös reakciókörülmények között, XVI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2010. november 11-14. (poszter)
21. Fekete T., Kasza Gy., Szarka Gy., Iván B.: Telekelikus polisztirol és ezen alapú poliuretán szintézise, MKE I. Nemzeti Konferencia, Sopron, 2011. május 22-25.
22. Németh B., Verebélyi K., Kasza Gy., Szarka Gy., Iván B.: Hiperelágazásos polisztirol szintézise sztirol és divinil-benzol karbokationos kopolimerizációjával környezetileg előnyös reakciókörülmények között, MKE I. Nemzeti Konferencia, Sopron, 2011. május 22-25.

23. Szanka I., Illés G., Szesztay A., Szarka Gy., Iván B.: Multifunkciós csillag és hiperelágazásos polimerek szintézise és reakcióik, MKE I. Nemzeti Konferencia, Sopron, 2011. május 22-25 (poszter)
24. Soltész A., Szarka Gy., Iván B.: Multifunkciós ojtásos csillag kopolimerek előállítása és felhasználása, MKE I. Nemzeti Konferencia, Sopron, 2011. május 22-25 (poszter)
25. Galát M., Szarka Gy., Iván B.: Poli(vinil-klorid)-g-polietilén-glikol) ojtott kopolimerek szintézise click-kémiai kapcsolással, MKE I. Nemzeti Konferencia, Sopron, 2011. május 22-25 (poszter)
26. Kasza Gy., Kali G., Szarka Gy., Szesztay A., Iván B.: Hiperelágazásos polisztirol szintézise karbokationos polimerizációt kísérő friedel-crafts lánc kapcsolódással, MKE I. Nemzeti Konferencia, Sopron, 2011. május 22-25 (poszter)
27. Szarka Gy., Iván B.: A poli(vinil-klorid) degradatív módosításai, MKE I. Nemzeti Konferencia, Sopron, 2011. május 22-25 (poszter)