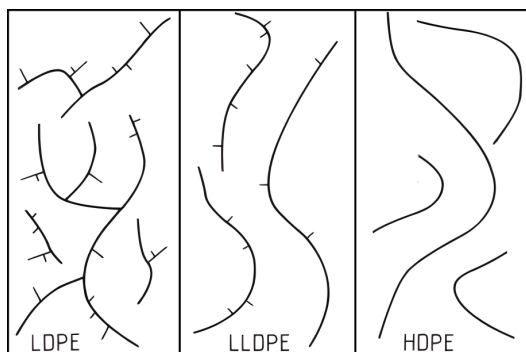


**A polietilén (a monomer és a polimer előállítása reakcióegyenlettel, szerkezete, tulajdonságai, feldolgozása, alkalmazásai) és hazai gyártója a
MOL Petrolkémia (Tiszaújváros)**

A polietilén napjainkban az egyik legnagyobb mennyiségben gyártott polimer, a hétköznapiakban is számos helyen találkozhatunk vele (pl. háztartási vegyszer flakonja, elviteles doboz stb.).

Szerkezet. A polietilén lineáris polimer. Polimerláncának szerkezete alapján három nagy csoportba tudjuk sorolni. Ha a polimerlánc sok rövid-hosszú elágazást tartalmaz, akkor kis sűrűségű polietilénről (LDPE), ha a polimerlánc kevesebb rövid elágazást tartalmaz, akkor lineáris kis sűrűségű polietilénről (LLDPE), ha a polimerláncban az elágazások száma nulla



1.ábra Az LDPE, LLDPE, HDPE
vázlatos szerkezete

vagy nagyon minimális rövid elágazás van, akkor nagy sűrűségű polietilénről (HDPE) beszélünk. A szerkezetbeli eltérést szemlélteti az 1.ábra. Az elágazások mértékének a számszerűsítésére az ezer szénatomra jutó elágazások számát használják, az erre vonatkozó értékeket az 1.táblázat tartalmazza.

1.táblázat PE típusainak összehasonlítása

Polietilén típus	Elágazás száma / 1000 szénatom		Sűrűség (g/cm ³)
	rövid láncú	hosszú láncú	
LDPE	5–20	1–3	0,915–0,935
LLDPE	6–21	—	0,915–0,926
HDPE	0–5	—	0,926–0,970

Azt, hogy milyen szerkezetű lesz az általunk előállított polietilén, azt a reakció körülményeivel, alkalmazott reakciómechanizmussal tudjuk befolyásolni.

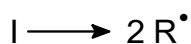
Tulajdonságok. A polietilén egy hőre lágyuló műanyag. Minél több, minél nagyobb elágazások vannak a polietilén láncában annál kisebb a sűrűsége, ugyanis az oldalláncok (elágazások) gátolják a polimerláncok szoros egymás mellé való rendeződését. Ez egyben azzal is jár, hogy a kevesebb elágazást tartalmazó polietilénben a kristályos szerkezet aránya nagyobb lesz, mint a több elágazást

tartalmazóé. Minél nagyobb arányú a kristályos szerkezet a polimerben, annál nagyobb az olvadáspontja, így a HDPE magasabb olvadásponttal rendelkezik, mint az LDPE.

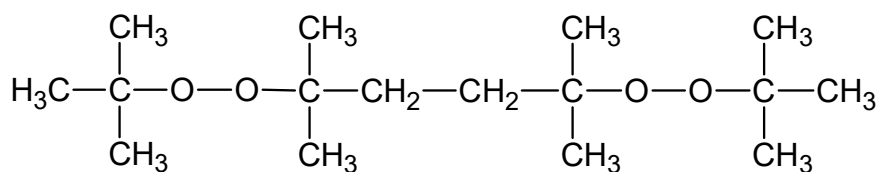
Az LDPE, LLDPE és a HDPE közös tulajdonsága, hogy vegyszernek jól ellenállnak, könnyen feldolgozhatók. Ezen túl az LDPE és az LLDPE áttetsző, kemény. A HDPE további tulajdonságai közé tartozik, hogy félig vagy teljesen áttetsző, rugalmas, a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nak is ellenáll.

Etilén előállítása. Az etilént a MOL Petrolkémia Zrt. Tiszaújvárosban az úgynevezett gőzkrakkolási eljárással állítja elő. Ennek lényege, hogy szénhidrogéneket vízgőz jelenlétében magas hőmérsékletre melegítenek fel, melynek hatására azok hőbomlanak gyökös mechanizmus szerint. A legtöbb etilén úgy nyerhető ki, ha a reaktorban kicsi a tartózkodási idő, kisebb nyomáson dolgozunk (2 bar), magasabb hőmérsékleten végezzük a folyamatot. Az alkalmazott alapanyaggal is befolyásolni tudjuk az etilén hozamot. Például kisebb szénatomszámú alapanyagot használva nagyobb lesz az etilén hozama, vagy minél nagyobb a H/C arány annál több olefin nyerhető ki. Az így előállított etilént használják fel polietilén előállítására.

LDPE előállítása. Erre többféle technológia is létezik. Közös bennük, hogy mindegyikben a polimerizáció gyökös mechanizmus szerint játszódik le. Jelenleg a Tiszaújvárosban található MOL Petrolkémia Zrt. üzemében, úgynevezett csőreaktoros technológiával állítják elő az LDPE-t. Ezt $300\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, $2500\text{--}3200$ bar nyomáson hajtják végre, és manapság már peroxid alapú iniciálást végeznek (korábbi technológiáknál oxigént is használtak iniciálásra). A reakció iniciálással kezdődik, amikor is egy erre alkalmas vegyület homolitikus disszociációja révén gyök képződik.

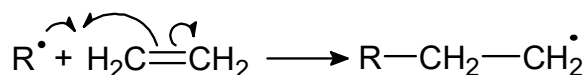


Ilyen vegyület lehet a di-*terc*-butil-peroxid, vagy amit a MOL Petrolkémia Zrt. használ, a 2,5-dimetil-2,5-di-*terc*-butilperoxi-hexán (DHBP), szerkezetét lásd 2.ábra.

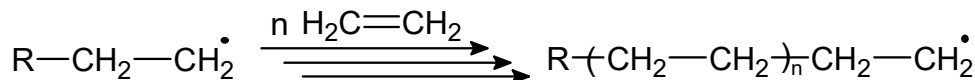


2.ábra DHBP szerkezete

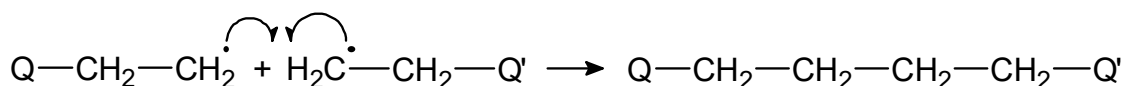
A következő lépés, hogy a képződött gyök szembe találja magát a monomerrel.



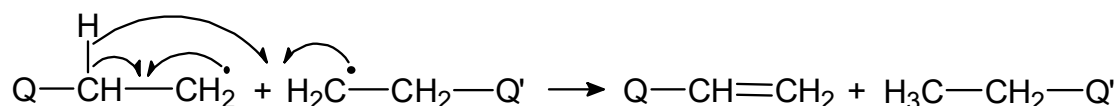
Majd az így képződött gyök tovább reagál további monomerekkel, és így kapunk egy polimer láncot, melynek a végén gyök található.



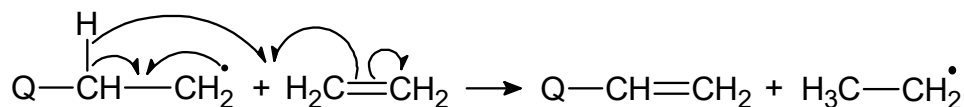
A továbbiakban a $R-(CH_2-CH_2)_n$ láncrészt Q-val jelölöm. Ezután lánczáródás is történhet rekombináció formájában,



vagy a lánczáródás bekövetkezhet diszproporció által is.

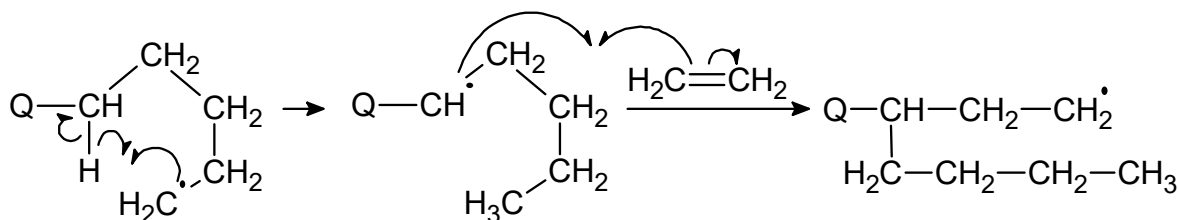


Ugyanakkor emellett láncátadás is fellép, ez többféle képen bekövetkezhet. Kisebb nyomáson a láncátadás végbe mehet gyökös polimerlánc és monomer között.

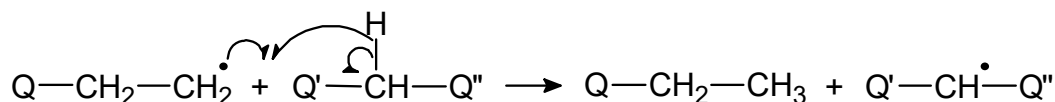


Ezzel analóg módon történhet láncátadás úgynevezett modifikátorokkal (például kis szénatomszámú aldehidek, alkének stb.). Ezt azért adják a reakcióelegyhez, mert ennek mennyiségével a molekulatömeget tudják szabályozni.

Ha a láncátadás egy gyökös polimerláncon belül megy végbe, akkor beszélünk intramolekuláris láncátadásról. Ekkor egy láncvégi gyök egy láncközi szénatomról szakít le hidrogént. Ez felelős az LDPE láncában kialakuló rövidebb elágazásokért.



Ha a láncátadás az előbbivel analóg módon, de két polimerlánc között jön létre, akkor beszélünk intermolekuláris láncátadásról. Ez felelős az LDPE láncában bekövetkező hosszabb elágazásokért.



A reakció hőmérsékletén történhet krakkolódás is, melynek következtében a hosszabb polimerláncok kisebbekre hasadnak szét. Így érthető, hogy az ilyen módon előállított polimer elágazásokat fog tartalmazni.

HDPE előállítása. Ennek szintézisére jelenleg három féle katalizátort használhatnak. A legrégebb óta használt a Ziegler-Natta katalizátor, mely hordozóra (általában MgCl_2) felvitt TiCl_4 -ból áll, melyhez még használatkor kokatalizátort (pl. $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, vagy $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$) kell hozzáadni. Ezen kívül létezik SiO_2 -ra felvitt CrO_3 -ból álló is, melyet használat előtt 4–6 órán keresztül 600–800 °C-on melegítenek, ezáltal aktiválják (a Cr_2O_3 CrO_3 -á oxidálódik) azt. Továbbá létezik még metallocén katalizátor, ehhez használatkor szintén kokatalizátort, pl. metil-alumínium-oxánt kell adni. Előbbi három katalizátornak katalizátormérgei különböző kén-, oxigéntartalmú szerves vegyületek, víz stb., így az alapanyagokat ezektől előzetesen meg kell tisztítani.

Az alkalmazott technológiától függően végezhetik a polimerizációt gáz-, folyadék-, vagy zagyfázisban. Tiszaújvárosban két technológiával (lásd 2.táblázatot) állítanak elő HDPE-t, mindkét technológia úgynevezett zagyfázisú eljárás, vagyis a monomer oldódik a reakcióközegben, miközben a polimer szemcsék szuszpendált állapotban vannak.

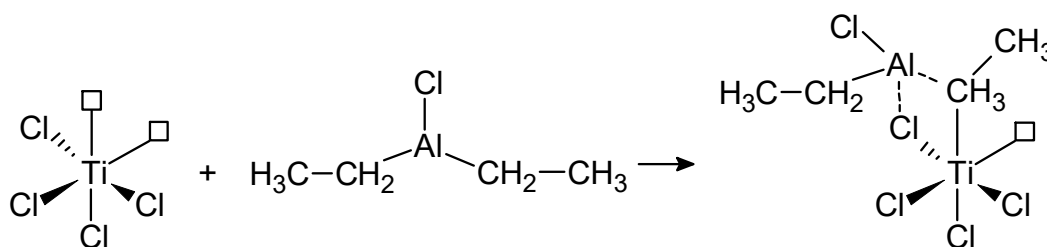
2.táblázat A MOL Petrolékémia Zrt. HDPE előállításának technológiái

Technológia	Philips hurokrektoros	Mitsui kaszkád reaktoros
Katalizátor*	CrO_3 (metallocén, Ziegler-Natta)	Ziegler-Natta (metallocén)
Oldószer	Izobután	Hexán
Hőmérséklet (°C)	85–105	70–90
Nyomás (bar)	42	6–8
Tartózkodási idő (h)	1–2	1–2
Konverzió	>90%	>90%
Komonomer	hex-1-én	but-1-én

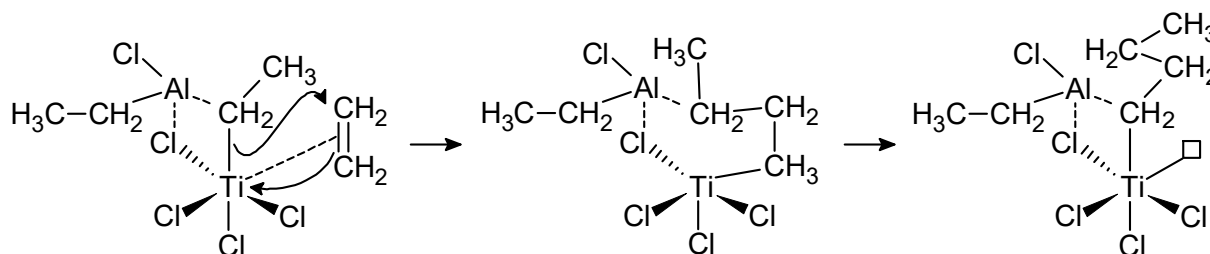
*Zárójelben az elméletileg szintén alkalmazható, de a MOL Petrolékémia Zrt.-nél adott technológiában nem alkalmazott katalizátorok szerepelnek

A HDPE és LLDPE lineáris láncába komonomert (lásd 2.táblázatot) építhetnek be, ezáltal tudják befolyásolni a polimer sűrűségét (lásd 1.táblázatot).

A reakció mechanizmusát a Ziegler-Natta katalizátorral végzett polimerizáción keresztül mutatom be. A katalizátor egy dietil-alumínium-kloridból és titán-tetrakloridból álló komplex.



A kialakult komplexben a titánnak van egy üres d-pályája, ami miatt elektronhiányos. Az eténmolekula megközelíti az elektronhiányos titánt és a π -kötésével kölcsönhat vele, majd a π -kötése az eténnek felbomlik és beköt a komplexbe.



A bekötést követően a titánnak ismét van egy üres d-pályája (ismét elektronhiányos), így újabb etén molekulával hat kölcsön, majd alakít ki kötést. Látható, hogy ilyen módon hosszú lineáris polimerek állíthatók elő, ugyanakkor, ha a 2.táblázat szerinti komonomereket adnak a reakcióelegyhez, akkor a lánc elágazásokat fog tartalmazni.

Polietilén feldolgozása. Ahogy említettem a polietilén egy hőre lágyuló műanyag, ennek megfelelően filmfúvással, extrúzióval, fröccsöntéssel, palackfúvással dolgozzák fel.

Polietilén felhasználása. A Tiszaújvárosban lévő MOL Petrolémia Zrt. által gyártott kis sűrűségű polietilént TIPOLEN márkanéven, a kis és közepes sűrűségű polietilént TIPELIN márkanéven forgalmazzák. A TIPOLEN terméket fólia, tubusok, csövek, fúvott testek készítéséhez használják fel. A TIPELIN terméket fúvott fólia formájában nagy igénybevételű zsákok, szemeteszsákok, gyógyszer- és élelmiszeripari csomagolókhöz, továbbá extrudált és hőformázott lemezek előállításához használják

Irodalomjegyzék

Olefinek: (1),(2) **LDPE:** (3),(4),(8) **HDPE:** (5),(6),(9) **1.ábra:** (7)

- (1) https://mol.hu/images/pdf/A_MOL_rol/tvk-rol/tarsasagunkr%C3%B3l_roviden/egyetemi_kapcsolatok/miskolci_egyetem/oktatasi_anyagok/Olefinek%20eloallitasa.pdf
- (2) https://mol.hu/images/content/A_MOL_rol/a_tvk-rol/egyetemi_kapcsolatok/debreceni_egyetem/Oktatasi_anyagok/Leirasok/A_poliolenek_bemutatasa_v2016.pdf
- (3) https://mol.hu/images/content/A_MOL_rol/a_tvk-rol/egyetemi_kapcsolatok/debreceni_egyetem/Oktatasi_anyagok/Leirasok/LDPE_eloallitasa_v2016.pdf
- (4) <https://molgroupchemicals.com/hu/termek/polimerek/ldpe>
- (5) https://mol.hu/images/content/A_MOL_rol/a_tvk-rol/egyetemi_kapcsolatok/debreceni_egyetem/Oktatasi_anyagok/Leirasok/HDPE_eloallitasa_v2016.pdf
- (6) <https://molgroupchemicals.com/hu/termek/polimerek/hdpe>
- (7) <https://www.xometry.com/resources/materials/linear-low-density-polyethylene-llpe/>
- (8) <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/LDPE.aspx>
- (9) <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/HDPE.aspx>
- (10) Pukánszky Béla, Móczó János (2012): *Műanyagok*, Typotex Kiadó, Budapest
- (11) Furka Árpád (1991): *Szerves kémia*, Tankönyvkiadó, Budapest