

Műszaki műanyagok megújuló nyersanyagforrásból

A bioműanyagok piaca a hagyományos műanyagokénál nagyobb mértékben növekszik. Ma már a fejlesztések célja nem csak a termék használat utáni lebomlásának elősegítése, hanem a megújuló nyersanyagforrások minél nagyobb arányú felhasználása a fosszilis nyersanyagokból nyert műanyagokkal azonos tulajdonságú műanyagok előállításához. Ez a törekvés ma már eredményes a műszaki műanyagok gyártásában is.

Tárgyszavak: bioműanyag; megújuló nyersanyagok; műszaki műanyagok; poliamid; elasztomer; komposztálás; keményítő.

A bioműanyagok előnyei

A biodegradálható műanyagok előnyei a hagyományos nyersanyagból készütekkel szemben számosak és ismertek. Termelésük kevesebb energiafelhasználással jár, csökken az üvegházhatású gázok mennyisége is, degradációjuk során nem képződnek toxikus melléktermékek, és hulladékuk ártalmatlanítása egyszerű komposztálással oldható meg.

A bioműanyagokkal kapcsolatban sok kérdés szokott felmerülni a potenciális felhasználók részéről.

- Használhatók műszakilag igényes alkalmazásokban?
- Feldolgozhatók hagyományos feldolgozóberendezéseken?
- A megújuló nyersanyagból készült műanyagok valóban jobban kímélik környezetünket, mint a hagyományosak?

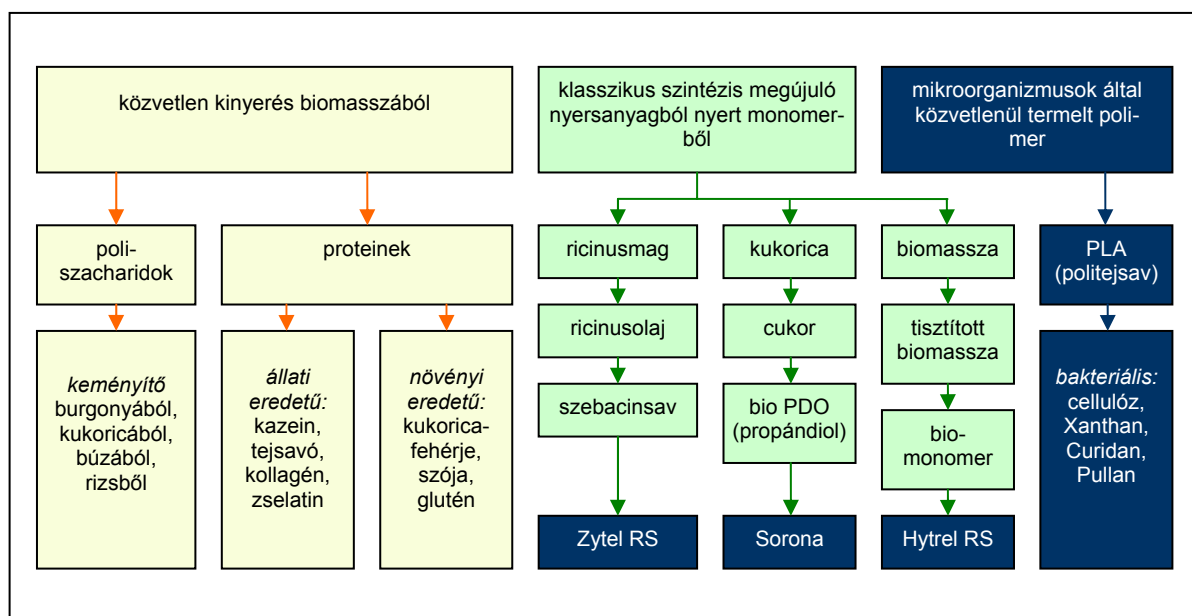
A fogalmak pontosítása

A megújuló nyersanyagokból készülő műanyagok különböző csoportokba oszthatók. Az irodalomban *olyan anyagokat neveznek bioműanyagoknak*, amelyek részben vagy egészében megújuló nyersanyagokból készülnek, és csoportosíthatók a felhasznált nyersanyagbázis, a feldolgozási módok, az alkalmazási területek vagy a komposztálhatóság szerint.

A **DuPont Engineering Polymers** cég célja olyan műszaki műanyagok kifejlesztése, amelyek megújuló nyersanyagból készülnek, és jobb ökológiai mérlegük van, mint a hagyományos műanyagoknak. A projekt célja az üvegházhatású gázok kibocsátásának csökkentése és a megújuló energiaforrások biztosítása. A megújuló nyersanyagforrásokra való támaszkodás különösen fontos lesz a jövőben, amikor csökkennek a rendelkezésre álló fosszilis nyersanyagforrások.

A DuPont sokat foglalkozik a komposztálható műanyagokkal (*Biomax TPS*) és a megújuló nyersanyagokból készülő csomagolásokkal (*Biomax TPP*) is. A bioműanyag kifejezés nem ad egyértelmű információt sem a nyersanyagforrásra, sem az alkalmazásra vonatkozóan. *Jelenleg európai és a német szabványok készülnek a fogalmak tisztázására.* A bioműanyag kifejezés együtt jelenti a megújuló nyersanyagból készülő és a komposztálható műanyagokat – amely utóbbiak készülhetnek megújuló és fosszilis nyersanyagforrásból is. Előfordulnak olyan anyagok is, amelyekben mindkét forrásból származó nyersanyagok szerepelnek.

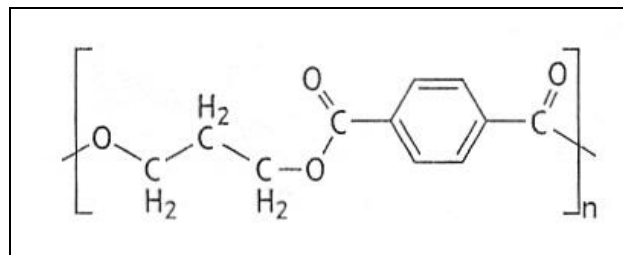
Az alábbiakban elsősorban a megújuló nyersanyagból készülő műszaki műanyagokról lesz szó. Ezek előállítására több lehetőség is van. Az egyik a nyersanyagok biomasszából történő kinyerése, amelyeket biotechnológiai vagy hagyományos vegyipari eljárásokkal dolgoznak fel tovább. Ilyen biológiai nyersanyagok tekinthetők a lipidek (zsírok és olajok), például a ricinusolaj. Másik lehetőség az olyan haszonnövényekből kinyerhető szénhidrátok (cukrok, keményítő), mint a kukorica vagy a gabona. Az utóbbi megoldás nem a polimer kinyerése a biomasszából, hanem egyfajta „biomonomer” előállítása, amelyből akár ugyanolyan műanyag is előállítható, mint a jelenlegi, fosszilis nyersanyagból készülnék. Az ilyen monomerekből készülő műanyagokban a C14 izotóptechnikával kimutathatók a megújuló komponensek. Az ASTM egy készülő szabványa akkor fog megújuló nyersanyagforrásból készülni minősíteni egy műanyagot, ha annak legalább 20%-a megújuló anyag. Nem minden biológiai eredetű nyersanyagból készülő műanyag szolgálja automatikusan a fenntartható fejlődést környezeti szempontból, ezért a DuPont az *ISO 14040-14044* szerinti életciklus-analízist (LCA) elvégezve optimalizálja termékválasztékát és az előállítási technológiákat. Az *1. ábra* néhány biomasszából előállítható polimert mutat be.



1. ábra Megújuló nyersanyagból készülő polimerek az előállítási mód és a nyersanyagforrás szerint csoportosítva

Poli(trimetil-tereftalát) (PTT)

A Sorona PTT (2. ábra), mint hőre lágyuló műanyag 38 %(m/m) megújuló nyersanyagot tartalmaz. Ezt az anyagot a teljesen szintetikus analógtól csak C14 vizsgálattal lehet megkülönböztetni. A monomer előállításához fermentációs biotechnológiai módszert használnak. A kiindulási nyersanyagból módosított baktériumok segítségével bio-propándiol készül. A fermentációs folyamat a vegyiparban megszokottnál alacsonyabb nyomáson és hőmérsékleten zajlik. A második lépésben a propándiolt tereftálsavval poli(trimetil-tereftalát)-tá kondenzálják – hasonló módon a PET vagy a PBT előállításához. Az ökológiai mérleg tekintetében mindig hasonló funkciójú anyagokat kell összehasonlítani. A Sorona a poliamid 6, a PET vagy a PBT versenytársa lehet. Az ISO 14040-44 szerint számított ökológiai mérleg szerint a bio-PTT a megújuló nyersanyaghasználat és a fermentációs eljárás miatt kedvező helyzetben van a szintetikus PTT-vel és a PA 6-tal szemben. A DuPont egy teljes körű életciklus-analízist (LCA) is elvégzett a szintetikus és a bio-PTT összehasonlítására, amelyből kiderült, hogy a megújuló energiák és az üvegházhatású gázok emissziója szempontjából a bio-PTT sokkal előnyösebb.

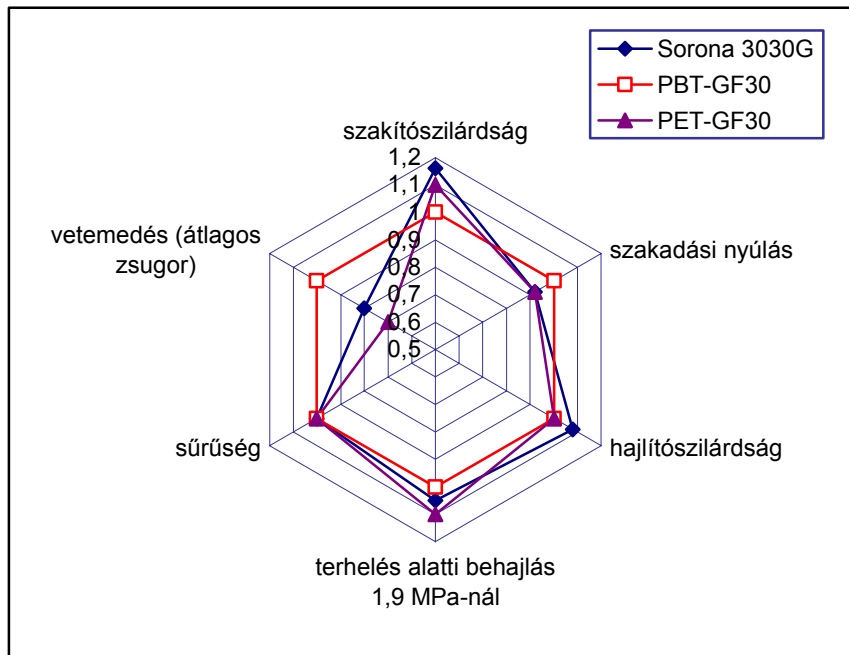


2. ábra A poli(trimetil-tereftalát) – Sorona PTT – szerkezete

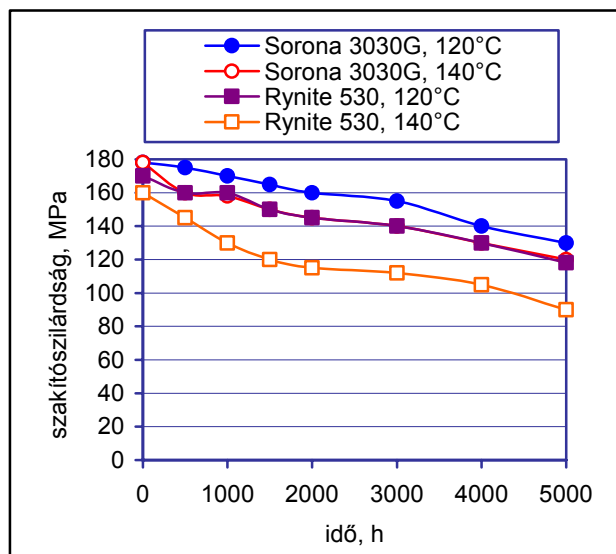
A PTT tulajdonságait elsősorban a PET-tel és a PBT-vel érdemes összehasonlítani. A PTT jellemző tulajdonságai a következők:

- jó mérettartóság, nedves körülmények között is,
- jó villamos szigetelőképeség,
- kis vetemedés fröccsöntésnél,
- jó vagy nagyon jó felületminőség fröccsöntésnél,
- jó termikus öregedési jellemzők,
- rugalmas szálak, jó helyreállítás,
- jó feldolgozhatóság.

A nyersanyag a szokásos módon szálakkal és ásványi nyersanyagokkal kombinálható és a szokásos körülmények között feldolgozható. Megvizsgálták a természetes szálakkal való kombináció lehetőségét is, de ennek határt szab a 250–270 °C-os feldolgozási hőmérséklet. A 3. ábra radardiagramban hasonlítja össze a PET, a PTT és a PBT tulajdonságait úgy, hogy a PBT jellemzőihez hasonlítja a másik kettőt. Mind-egyik vizsgált minta 30% üvegszálat tartalmaz. A termikus öregítési vizsgálatok eredményei szerint a PTT felveszi a versenyt a PET-tel (4. ábra).



3. ábra A Sorona 3030G (PTT GF30) tulajdonságainak összevetése a PBT GF 30-cal és a PET GF30-cal



4. ábra A Sorona 3030G (PTT GF30) és a Rynite 530 (PET GF30) szilárdságának függése a hőregítés időtartamától (a Sorona 140 °C-os és a Rynite 120 °C-os görbéje azonos lefutású)

A PTT egyik legfontosabb potenciális alkalmazási területe a *műszálgártás* (ruházat és autóiipar). A PTT-szál előnye a PA 6-szállal szemben a nagyobb nyújthatóság és a lágyabb szövet, amely kellemesebb hordhatóságot eredményez. Az anyag jól

használható szőnyegekben, és hosszú az élettartama is. *A PTT-nek nem csak az ökológiai, hanem a műszaki jellemzői is jobbak a versenytársakénál.* A PTT egyéb alkalmazásokra is optimalizálható, pl. fröccsöntésre (bútoripar, sportszerek, háztartási gépek, villamos- és autóipar). Jelenleg csak töltetlen szálipari alapanyagok és üvegszálás fröccstípusok állnak rendelkezésre, de intenzíven fejlesztik a további alkalmazásokat is. Fejlesztés alatt állnak ütészálló típusok és kompaundok is.

Poliamid 610 és 1010

A *Zytel RS 610* és a *Zytel RS 1010* előállításánál elsőként a ricinusból extrahálják az olajat, majd ebből előállítják a C10 szecbacinsavat, és ezt kondenzálják hexametiléndiaminnal PA 610-zé. Az anyag megújuló anyaghányada 58 %(m/m). A PA 1010 előállításához a szecbacinsav mellett C10 diamint is előállítanak, és azt kondenzálják a C10 dikarbonsavval. Ez utóbbi esetben a megújuló nyersanyaghányad 98 %(m/m). A DuPont által elvégzett élettartam-analízis szerint a bio-PA 610 és a bio-PA 1010 a megújuló energia és a melegház-gázemisszió tekintetében kedvezőbbek, mint a PA 6 vagy a PA 66. A hosszú láncú monomerek miatt kisebb a nedvességfelvételük, és jobban ellenállnak a poláris oldószereknek. A *PA 66 GF30*-hoz képest a *PA 610 30 GF* típusok jól ellenállnak az olyan agresszív közegeknek, mint a forró víz vagy a CaCl₂ oldat. Az új poliamidok jól ellenállnak a termooxidatív öregedésnek is, amelyet még további stabilizálással javítani is lehet. Fontosabb jellemzőik:

- kisebb vagy majdnem nulla vízfelvétel,
- jó vagy nagyon jó vegyszerállóság,
- nagyon jó felületi jellemzők,
- jó vagy nagyon jó ütészállóság,
- a hagyományos műszaki műanyagokéhoz hasonló feldolgozhatóság.

Az *1. táblázat* néhány hosszú szénláncú, nem erősített poliamid jellemzőit foglalja össze.

Hőre lágyuló éter-észter elasztomer (TPC-ET)

A DuPont kifejlesztett egy olyan TPC-ET szegmentált kopolimert, amelynek me-rev szegmensét butándiol és dimetil-tereftalát kondenzációjával állítják elő, a lágy szegmensét pedig az igényeknek megfelelően lehet megválasztani. A szerkezetet az *5. ábra* mutatja. A *Hytrel RS 40F5* és *40F3* (40-es Shore D keménységű TPC-ET kopolimer) legalább 50 %(m/m) megújuló nyersanyaghányadot tartalmaz. Mivel az ott alkalmazott biomonomerek összetétele megegyezik a fosszilis nyersanyagból származóval, a fosszilis nyersanyagból készült *Hytrel 4069 NC1010* tulajdonságai gyakorlatilag megegyeznek a *Hytrel RS 40F3 NC1010* és a *Hytrel RS 40F5 NC1010* (50% megújuló nyersanyagtartalom) tulajdonságaival. Az életciklus-analízis tanúsága szerint azonban környezeti hatásait tekintve a biológiai eredetű nyersanyagból készült változat jóval kedvezőbb. Az új anyagot először sportszerekben alkalmazták, ahol ki lehetett használni a polimer rendkívül jó hidegállóságát, tartósságát, rugalmasságát. Kábelkö-

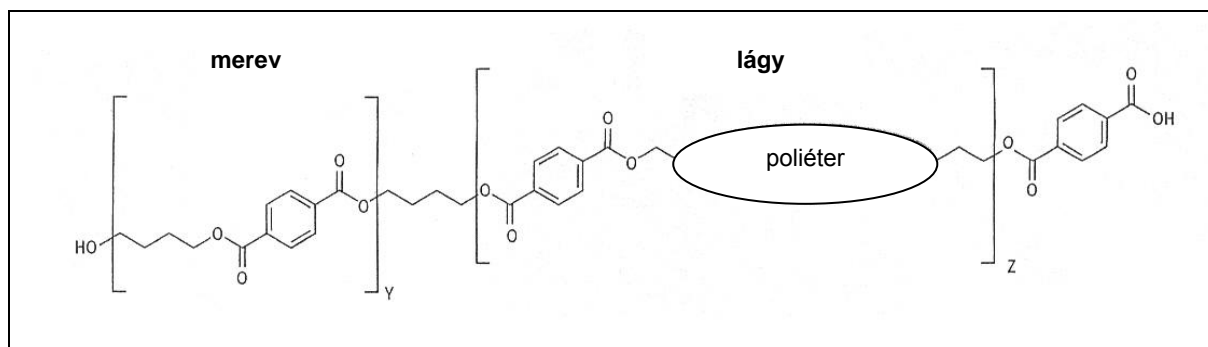
penyező anyagként is számításba jöhet, és használhatja az autóipar (pl. csövek alapanyagaként) és a bútoripar is. Jelenleg Shore D40-es típusok állnak rendelkezésre, de további változatokon is dolgoznak a fejlesztők.

1. táblázat

A Hytrel 40F3/F5 NC010 (50% megújuló anyaghányaddal készült típus) összevetése a Hytrel 4069 NC010-zel (fosszilis nyersanyagból készült)

Tulajdonság	Egység	Hytrel 4069 NC010	Hytrel RS40F3 NC010	Hytrel RS40F5 NC010
Leírás		Kis merevségű fröccs és extrúziós típus, kitűnő alacsony hőmérsékletű tulajdonságokkal	Nagy folyóképességű, kis merevségű fröccstípus legalább 50% megújuló nyersanyag-tartalommal	Kis merevségű fröccs és extrúziós típus, legalább 50% megújuló nyersanyag-tartalommal
Minimális megújuló nyersanyag tartalom	%(V/V)	–	50	50
Folyáshatár*	MPa	24,3	24,3	23,5
Szakadási nyúlás*	%	522	682	543
Feszültség (5% nyúlásnál)*	MPa	2,1	2,1	2,1
Feszültség (10% nyúlásnál)*	MPa	3,5	3,5	3,5
Szakítószilárdság*	MPa	40	42	41,8
Keménység, 1 s	Shore D	35	34	35
Keménység, 5 s	Shore D	33	32	32
Olvadáspont	°C	192	190	188
Sűrűség	g/cm ³	1,11	1,11	1,11
Folyásindex	g/10 min	8,5	20	9,2
Vízfelvétel	%	0,75	0,71	0,74

* 23 °C-on végzett szakítóvizsgálat eredményei.



5. ábra A TPC-ET hőre lágyuló elasztomer vázlatos szerkezete

Hőre lágyuló műanyagok keményítőből

A **Metabolix**, az USA második legnagyobb, biopolimereket gyártó cége azt állítja, hogy polimerjei degradálhatók a komposztálás során, lópokon vagy akár az óceánokban is lebomlanak. A bioműanyagok eddig viszonylag szűk körben találtak alkalmazásra, elsősorban bizonyos élelmiszerek csomagolásában, de pl. a mezőgazdaságban vagy a hagyományos műanyagok kiváltásában még nem sikerült áttörést elérni. Elképzelhető még az orvostechikai alkalmazás is, pl. a felszívódó eszközök vagy a gyógyszerek célba juttatása területén, ahol a biokompatibilitás és a degradálhatóság egyszerre fontos követelmény. A növényi alapanyagok általában érdekesek, mint megújuló nyersanyagok, de a *poliszacharidok, köztük a keményítő iránti érdeklődés is egyre erősebb*, mert ezeket megfelelően feldolgozva a hagyományos műanyagokkal összevethető tulajdonságú műanyagokat lehet előállítani. A keményítő olcsó, és sokféle növényben előfordul (gabona, kukorica, hüvelyesek, gumósok), és már eddig is számos alkalmazása ismert az élelmiszeriparban, a textiliparban és a ragasztógyártásban.

A keményítő lényegében egy lineáris polimer, amely 500–2000 glukózegységből épül fel – a lánc hossza függ attól a növénytől is, amelyből kinyerték. A keményítőnek két komponense van: a kb. 25%-ban jelenlevő amilóz és a 75%-ban jelenlevő amilopektin. Az amilóz lágyítható pl. szorbittal vagy glicerinnel, és így a lágyítótartalomtól függően különböző rugalmasságú műanyagok nyerhetők. A polioltípusú lágyítók magas forráspontúak és nem illékonyak, ezért feldolgozásuk során nem távoznak a mátrixból. A lágyított keményítő hagyományos hőre lágyuló műanyagként dolgozható fel. A víztartalom 1% alá csökken, az így kapott *TPS (hőre lágyuló keményítő) nagyon népszerű, a bioműanyagok piacának kb. 50%-át ez az anyag teszi ki*. A keményítőalapú bioműanyagok keményítőtartalma 1–90% között változik, de a TPS amilóztartalmának legalább 70%-nak kell lennie. Ha ennél kevesebb, a mátrix mechanikailag gyenge lesz és érzékennyé válik a biológiai támadásra. Az olyan nagy keményítőtartalmú műanyagok, mint a TPS sajnos könnyen szétesnek, ha vízzel érintkeznek. Ez utóbbi hajlam csökkenthető, ha a mátrixba szintetikus polimerkomponenst is bevisznek, vagy ha pl. természetes szálakkal erősítik a kompozitot. A TPS előállításá-

hoz és feldolgozásához hagyományos berendezéseket (extrudereket, belső keverőket vagy fröccsgépeket) használnak, amelyek a hagyományos keményítőt hőre lágyuló keményítővé alakítják át. Ez előnyös a műanyag-feldolgozók számára, hiszen ily módon olcsó alternatív nyersanyagokhoz juthatnak anélkül, hogy gyökeresen át kellene alakítaniuk a feldolgozóműhelyüket. *Kerülni kell azonban a hagyományos, kőolajalapú polimerek (pl. polietilén) és a TPS keverését, mert ez gyenge terméket és rosszabb biodegradálhatóságot eredményezne.*

Keményítőalapú termékek

A hőre lágyuló keményítőalapú műanyagok olcsók és sok területen jól használhatók. Erre példa az élelmiszer-csomagoló fólia, talajtakaró fólia, tisztasági betétfólia, eldobható evőeszközök stb. Az így készült termékek gond és környezeti veszély nélkül el is égethetők életciklusuk végén.

A *Plastarch Material* (PSM) 80%-ban kukoricakeményítőből készül, amelynek hőállóságát adalékokkal javítják. Az anyag hőformázható, fröccsönthető, fóliává alakítható és habosítható. Felhasználás után el is égethető, az égéstermék műtrágyaként hasznosítható. A gyártó cégek (pl. a **Plastics Ingenuity Inc.**) arra is ügyelnek, hogy a felhasznált adalékok is 100%-ban biológiai eredetűek legyenek – így biztosítva a termékek minőségét és környezeti fenntarthatóságát. 2008-ban a **Cerestech** cég (Kanada) *Cereloy* néven dobott piacra TPS alapú ötvözeteket, amelyek gyártása során a polietilénhez képest akár 90%-kal kevesebb üvegházhatású gáz képződik. A *Cereloy* fröccsönthető és fóliafúvásra is alkalmas.

A kaliforniai **Cereplast** cég termékeinek kedvelt alkalmazási területe az eldobható evőeszközök gyártása, amelyeket nem csak a vendéglátóiparban, de a háztartásokban is felhasználnak. *A kidobott evőeszközök könnyen komposztálhatók, és ilyen körülmények között 180 nap alatt lebomlanak.* Normál lerakott szemétként, fedett tárolókban a lebomlás 2–3 év, míg a polietilén még 100 év után sem bomlik le. A *Cereplast*tal egyre több hagyományos műanyaggyártó működik együtt módosított termékek előállításában.

A keményítő diadalútja folytatódik

A technológiai fejlesztés persze nem áll meg, a szakemberek a *keményítő és a hőre lágyuló műanyagok újfajta kombinációival* próbálkoznak. Az ausztrál **Plantic Technologies** cég *Plantic* néven hozott forgalomba teljesen biodegradálható polimereket, amelyekben a lágyítóként használt polimerkomponens is teljesen növényi eredetű. A nagy amilóztartalmú anyagot hidroxipropilezéssel alakítják át, ami javítja a stabilitást és lágyítja a maradék keményítőt. A belőle készült csomagolások, fröccsöntött tárgyak kinézetre teljesen olyanok, mint a hagyományos műanyagból készültek, de pl. feloldódnak vízben. A *Plantic* cég a *DuPont* céggel működik együtt újszerű csomagolások kialakításában. A *Plantic* azt tervezi, hogy a **National Starch LLC**-vel közösen

új termelőegységet indít az USA-ban, hogy csökkentse termékeinek árát a helyi piacon.

Más cégek is jelentkeznek új termékekkel, pl. az **Arkema** a *Pebax Rnew100* hőre lágyuló elasztomerrel, amely teljesen megújuló nyersanyagforrásokból készül. A **Teknor Apex Terraloy BP-18003A** néven hozott forgalomba egy ötvözetet, amely 30%-ban TPS-t, 70%-ban pedig ütésálló polisztirolt (HIPS), a *Terreloy MB-18003A* pedig már 50% TPS-t tartalmaz. Mindkettő felhasználható eldobható fogyasztási cikkek (pl. borotvák) gyártásához.

Az USA-ban 2013-ra a bioműanyagok iránti igény kb. 900 000 tonnára nő, ami kb. 2,6 milliárd USD értéknek felel meg, ezért érthető a fejlesztőcégek eltökéltsége, hogy beneveznek a piac meghódításának versenyébe.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Werner, Th.: Technische Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen = Kunststoffe, 99. k. 10. sz. 2009. p. 54–61.

Inman, H.: Who said potato? Starch-based thermoplastics = Plastics Engineering, 66. k. 2010. április, p. 42–44.

Röviden...

Csökkenő PC felhasználás

2009-ben a PC felhasználás a világon 3,2 millió tonna volt, ami 14%-kal kisebb a 2008. évinél. Ennek oka nem csak a globális válság, hanem az optikai adathordozók csökkenő kereslete a legális vagy illegális fájletöltések következtében. A PC felhasználás legnagyobb területe az optikai adathordozók gyártása, ami az összes felhasználás 21%-át teszi ki. Mivel a következő két nagy terület, a lemezgyártás és az E+E ipar, várható, hogy ezek felhasználása egyenként 2014-re nagyobb lesz, mint az optikai adathordozóké.

A PC gyártók érdeklődése erősödik az autóiipari felhasználások irányába. Elsősorban az üveg kiváltásától várják, hogy ez az alkalmazás évi 1,3 millió tonna többletet fog hozni.

A csomagolóipar mindössze 4%-kal részesedik a PC felhasználásból, de még ennek is a csökkenése várható, a biszfenol A-val kapcsolatos egészségkárosító viták miatt. A nagyméretű vizes tartályok gyártói inkább a PET-et választják gyártmányaikhoz, hogy elejét vegyék a támadásoknak.

A PC gyárak jelenleg kb. 75%-os kihasználtsággal működnek, mégis a legtöbb gyártó kapacitásnövelést tervez. A **Sabie** többségi tulajdonában lévő **Kayan Petrochemical** (Szaud-Arábia) egy 260 ezer tonnás PC gyárat épít, amely 2011 végén fogja megkezdeni a termelést.

O. S.

European Plastics News, 37. k. 5. sz. 2010. p. 14.

www.quattroplast.hu