

Bioműanyagok: immár az EU iparpolitikájának részét képezik

Az EU új iparpolitikája megteremtheti a biopolimereket gyártó európai vállalatok növekedése számára. A klasszikus, általában keményítőalapú biodegradábilis, kompozitálható polimerek mellett egyre nagyobb arányban alkalmaznak részben vagy egészben megújuló forrásból származó szénláncokat tartalmazó biopolimereket tartós használati tárgyak előállítására. E téren a politejsav és a biobázisú poliamidok vezetnek, de terjed a biobázisú butándiol felhasználásával gyártott PBT és a cellulóz-acetát fröccstípusok alkalmazása is.

Tárgyszavak: műanyag alapanyagok; fenntartható fejlődés; bioműanyagok.

Az Európai Unió új iparpolitikája

Az Európai Bizottság 2012 őszén megújított iparpolitikája célkitűzéseként az EU iparának GDP részarányát az aktuális 15,6%-ról 2020-ig 20%-ra kívánta növelni. Ennek érdekében *hat prioritási területet jelölt ki*, amelyek között szerepel a biobázisú termékek, továbbá a fenntartható építő- és nyersanyagok előállítása is. A biológiai bázisú polimerek európai szövetsége, mint erősen érintett szervezet, üdvözölte ezt az elhatározást, de rámutatott arra a hiányosságra, hogy ez az iparpolitika egyelőre nem rendelkezik megfelelő jogi, törvényhozási háttérrel és megfelelően hatékony akciókkal, mint amilyenek pl. a megújuló energiaforrások területén már hatályban vannak.

Európa már 2012-ben le volt maradva a biobázisú műanyagok gyártásában: 18,5%-os részesedése a világ termeléséből elmaradt Dél-Amerika 34,6%-os és Ázsia 32,8%-os részarányától. A jelenlegi trendek alapján ez a lemaradás tovább erősödik, 2016-ra az EU részaránya 4,9%-ra csökken, míg Dél-Amerikáé 45,1%-ra, Ázsiáé pedig 46,3%-ra fog növekedni.

A lemaradás oka az európai mezőgazdasági szabályozásban keresendő, mivel az ennek révén magasan tartott mezőgazdasági terményárak nem teszik lehetővé a biológiai alapú polimerek gazdaságos előállítását. A mezőgazdasági termelők egyébként érdekeltek lennének termékeik elhelyezésében ezen az újnak számító piacon, ha a gazdasági szabályozók megfelelő támogatást nyújtanának hozzá. A biológiai bázisú műanyagok árstabilitása kevésbé függ a kőolaj árak alakulásától, mint a hagyományos polimereké.

A biológiai bázisú polimerek korábban elsősorban az olyan műanyagokat jelentették, amelyek a hulladéklerakókba vagy a talajba kerülve biológiai úton lebomlottak. Noha az ilyen polimerek gyártása és alkalmazása is dinamikusan nő, ma már ennél lé-

nyegesen gyorsabban növekszik az olyan polimerek gyártása és felhasználása, amelyek részben vagy egészben megújuló nyersanyagbázison (elsősorban növénytermesztésen) alapulva tartós használati cikkek előállítására alkalmasak. Ezek részben fosszilis nyersanyagokból (olaj, földgáz) korábban nem gyártott új polimerek, mint pl. a politejsav (PLA), részben pedig a már korábban is gyártott polimerek monomerjeit állítják elő biológiai bázison, mint pl. a poli(butil-tereftalát) (PBT) egyik monomerét, a butándiolt.

A biopolimerek kínálata

A világpiac legújabb fejleményeit az e téren piacvezető vállalatok egy amerikai konferencián mutatták be.

Az Arkema cég több PLA és poli(metil-metakrilát) (PMMA) keveréket forgalmaz, amelyek szinergiát mutatnak, elsősorban a jobb ütésállóság és folyóképesség terén, miközben a PMMA fényáteresztő képességéhez képest csak nagyon kisfokú romlás tapasztalható. Egyes típusok vegyszerállósága is javul. E típusok megújuló forrásból származó széntartalma 29–35%. A cég emellett biobázisú hőre lágyuló elasztomereket (poliéter blokk amidok), ricinusolaj-bázisú átltszó poliamidokat (poliftálamidokat) is gyárt.

A Teknor Apex cég olyan kompaundokat állít elő, amelyek egyik komponense PLA, a másik pedig valamilyen szintetikus polimer. Az ilyen kompaundok elsősorban a hőállóság, a jobb feldolgozhatóság, a nagyobb ütésállóság és az égésgátlás terén kínálnak előnyöket, és sikeresen versenyezhetnek pl. az ABS/polikarbonát keverékekkel. A PLA nemcsak kompaundokban, de önmagában is alkalmassá tehető tartós termékek gyártására, ha kristályosodását gócképző adalékokkal fokozzák. Az ilyen PLA bázisú termékek HDT értéke (0,45 MPA terhelésnél) eléri a 147 °C-ot, míg az amorf PLA-é csak 55 °C.

A PLA gyártás terén piacvezető NatureWorks cég – folytatva biodegradálható, komposztálható műanyag alapanyagainak egyre bővülő gyártását és forgalmazását – piacra dobta PLA bázisú új *HP* termékcsaládját, amely a műszaki műanyagok versenytársa kíván lenni, még hozzá a korábbi magas arányban biobázisú polimereket tartalmazó műanyagokhoz képest alacsonyabb áron. Az *Ingeo* márkanévű termékek nagy és közepes folyóképességű tagjai széles feldolgozási ablakot biztosítanak a fröccsöntés során. Rugalmassági modulusuk (merevségük) mintegy 60%-kal az ABS-é felett van. Egyelőre evőeszközök és forró folyadékok zárókupakjainak gyártására alkalmazzák őket. A NatureWorks, a világ legnagyobb PLA gyártója amerikai üzemében 150 ezer tonnát állít elő évente, ahol a gyártáshoz szükséges cukrot kukoricakeményítóből állítják elő. 2018-ra tervezik egy jelentős méretű, cukornád és/vagy maniókabázisú délkelet-ázsiai üzem beindítását. Hosszú távon a mezőgazdasági alapanyagbázis kihagyásával, katalitikus eljárással, közvetlenül a levegő szén-dioxid, illetve más üvegházhatású gáz (pl. metán) tartalmából kívánják a polimerek megújuló forrásból származó széntartalmát biztosítani. Első lépésként megkezdték egy olyan fermentáló eljárás kifejlesztését, amelynek segítségével metánból állíthatják elő a PLA monomerjét, a tejsavat (LA).

A PolyOne kompaundáló cég biobázisú és szintetikus műszaki polimereket együttesen tartalmazó „reSound” márkanévű saját keverékei mellett olyan mesterkeverékeket is forgalmaz, amelyek adalékai blokkolásgátló és csúsztató hatásúak, visszaszorítják a biopolimerekre jellemző ragacsosságot, meggátolják a biopolimerek feldolgozás közbeni lánc-tördelődését, esetenként pedig még a molekulatömeget is növelik.

A Tecnaró cég kompaundjai közül több típus természetes erősítőszálakat, illetve biopolimereket tartalmaz. *Arboform* márkanévű termékei természetes szálakkal erősített ligninszármazékok, az *Arboblend* típusok között pedig vannak 100%-ban komposztálható, illetve tartós használatra alkalmas műanyagok, amelyek bázisa a PLA, PHA poli(hidroxi-alkanoát), a termoplasztikus keményítő, természetes gyanták és viaszok, cellulóz, biobázisú polietilén és növényi olaj bázisú poliamidok.

A Corbion Purac cég L és D típusú (eltérő izomerből gyártott) laktidmonomerjeit fröccsöntésre alkalmas polimerek, illetve göcképző szerek gyártására kínálja. E két típus keverékeiből gyártott polimerek hőállósága a PP, PS, illetve az ABS értékeihez hasonló. Ilyen biopolimerből állították elő a világon elsőként egy táblagép házát, de készítenek belőlük számítógép-nyomatók belső alkatrészeit, illetve gépkocsik légszűrő és utastéri alkatrészeit is. Szálerősítésű típusai 140 °C-ig jó hő- és hidrolízis-állóságot, továbbá jó UV- és karcállóságot mutatnak.

A kínai Hisun cég a Corbion Purac L laktidmonomerjét felhasználva sztereokémiailag tiszta PLA-t állít elő, amelyet gyakran PLLA rövidítéssel különböztetnek meg a vegyes szerkezetű politejsavtípusoktól. A tajvani Supla cég az év végén termelésbe lépő 10 ezer t/év kapacitású magas hőállóságú PLA típusaiból gépkocsialkatrészeket és különböző szórakoztató elektronikai berendezések alkatrészeit állítják majd elő.

A Metabolix és a Biomer cégek poli(hidroxi-alkanoát)-okat (PHA) gyártanak, e termékcsalád leggyakrabban alkalmazott tagja a poli(hidroxi-butirát) (PHB). A BASF poli(butilén-adipát) és tereftalát kopolimerjét (PBAT), a Novamont poli(trimetil-tereftalát)-ot (PTT) gyárt, a DuPont pedig biobázisú butándiol felhasználásával állít elő poli(butilén-tereftalát)-ot (PBT).

Biopolimerek keményítőbázison

A komposztálható bioműanyagok legelterjedtebb és legrégebben gyártott termékcsaládja a keményítőbázisú polimereké. E terület piacvezető cége, a Novamont, biopolimerjének márkanéve, a Mater-Bi világszerte ismert. A Mater-Bi-t legelterjedtebben a biológiailag lebomló bevásárlószatyrokhoz alkalmazták, amelyek pl. Olaszországban kiszorították a polietilén hordtáskákat. Ezen anyagok első generációja még csak 25% megújuló forrásból származó szénert tartalmazott, de ez az arány mára elérte, sőt meghaladta a 80%-ot. A cég újabb típusait esztétikai megjelenésük és kellemes tapintásuk révén az eldobható evőeszközök, tányérok és poharak gyártására is használják, de tartós termékek készítésére is alkalmasak. Űtésállóságuk 16–26 kJ/m², rugalmassági modulusuk 2,7–3,5 GPa, HDT értékük eléri a 90–100 °C-ot. A Novamont bejelentette, hogy akvizíciókkal növeli Origio-Bi PBAT termelését és ezzel eléri az évi

100 ezer tonnát. E termékcsalád monomerjeit részben vagy egészben megújuló forrásokból állítják elő.

Biopoliamidok

A műszaki műanyagok terén a poliamidok kínálják a legjobb gyártási potenciált. Az Arkema részben ricinusolajból előállított PA 11 (*Rnew Rilsan*), a DSM *EcoPaXX* márkanévű PA 4,10 anyaga (70%-ban biobázisú) szintén ricinusolaj-alapú, melynek fő termőterületei Brazília, Kína és India. Mechanikai tulajdonságai, mint a rugalmassági modulus, húzószilárdság és ütésállóság hasonlóak a leggyakrabban alkalmazott szintetikus poliamidokéhoz (PA6 és PA66), míg kis egyensúlyi nedvességfelvétele, jó vegyszerállósága és hőstabilitása inkább a hosszú szénláncú PA 12-re emlékeztet. A PA4,10 üvegesedési hőmérséklete 70 °C, *kristályos olvadáspontja 250 °C (a biopolimerek közt a legmagasabb)* és kristályosodása gyors; HDT értéke 175 °C (0,45 MPa terhelésnél). Kis nedvességfelvevő képessége miatt a gépkocsigyártásban alkalmazható pl. hűtők, légcserélők alkatrészeiként, termosztátházak, vízszivattyúházak és hajtókerekek, vízszelepek, hűtővezetékek és kiegyenlítőtartályok gyártására. A 30 és 50% üvegszál-erősítésű típusok mellett üvegszál/ásványi töltőanyagot tartalmazó fröccstípust is kínálnak és UL 94 V-0 kategóriájú égésgátolt típusa is van.

Az Evonik cég *Vestamid Terra* márkacsaládjába 62%-ban megújuló forrásból származó PA6,10, 100%-ban megújuló forrásból származó PA10,10 és 45–100%-ban megújuló forrásból származó PA10,12 típusok tartoznak, amelyek kisebb-nagyobb arányban ricinusolaj bázison készülnek. A cég tapasztalatai szerint egyre több felhasználó hajlandó megfizetni a megújuló forrásokból származó alapanyagok némileg magasabb árát.

A szintén megújuló források felhasználásával PA6,10 *Radilon D* márkanévű típusokat gyártó Radici Group Plastics mérési eredményei szerint ez az anyag a szintetikus eredetű PA6 és 66 típusaikhoz képest lényegesen jobban ellenáll a cink-klorid, a kalcium-klorid és az etilén-glikol hatásának, ami ideálissá teszi autóiipari alkalmazásokra.

A Solvay biobázisú *Kalix* márkanévű poliamid (PA6,10) családjai 16, illetve 27%-ban származnak megújuló forrásból.

Biopolimerek cellulóz-acetátból

A legrégebb óta használatos termoplasztikus biopolimer a cellulóz-acetát (CA), amelyet először 1865-ben állítottak elő facellulóz masszából. Gyártástechnológiáját 1911-ben a Solvay szabadalmaztatta, később, 1932-től az Eastman Chemical *Tenite* márkanéven forgalmazta. A CA túlnyomó részét filmek és szálak gyártására használták, de 2013-tól a Solvay új, *Ocalio* márkanévű típusait már fröccsöntésre kínálja. E típusok alapanyagának a szintén biobázisú lágyítóval együtt mintegy 50%-a származik megújuló forrásból. Az *Ocalio* nemcsak a PMMA és az ABS, hanem egyes területeken a polikarbonát versenytársa is. Fő alkalmazási területei a kozmetikai és tisztálkodási szerek tégléjei és flakonjai, élelmiszersomagolások, elektronikus eszközök alkatrészei, játékok és mobiltelefon-alkatrészek. Jó mechanikai tulajdonságai és hőállósága,

illetve könnyű feldolgozhatósága mellett elsősorban nagyon esztétikus felületi minőségével és színmélységével tűnik ki.

A bioműanyagok piaci kilátásai

A biológiai úton előállított nyersanyagbázison alapuló polimerek elterjedését viszonylag magas árak mellett több tényező is gátolja. Az egyik az, hogy a nyersanyagul szolgáló mezőgazdasági termékek általában egyúttal élelmiszerek is (pl. kukorica, cukornád, manióka). Miután a világ egy jelentős részén gyakori az éhezés, az élelmiszerek ilyen felhasználása erős társadalmi visszatetszést eredményez. A probléma kezelését segítik azok a megoldások, amelyek nem élelmiszer jellegű biomasszából (pl. facellulóz, szalma) indulnak ki.

A biobázisú nyersanyagok környezetvédelmi megítélésében számos tényezőt kell figyelembe venni. Nem elegendő a szén-dioxid mérlegre gyakorolt hatásukat elemezni, hanem például tekintetbe kell venni, mekkora termőterületet foglalnak el a gyártásukhoz felhasznált növények, mekkora a vízfogyasztásuk, a természetükhöz felhasznált műtrágya és növényvédő szerek gyártásának és alkalmazásának környezeti hatása, a növénytermesztés, a szállítás és a monomerré feldolgozás energiaigénye stb. Tulajdonképpen egy teljes körű életciklus-elemzésre van szükség, és akkor még nem is vetjük figyelembe a szocio-ökonómiai és egyéb társadalmi hatásokat.

Egy további szempont, hogy az új polimerek alkalmazásához nagyon kiterjedt, drága és hosszadalmas vizsgálatokra, illetve a gyakorlati tapasztalatok összegyűjtésére van szükség. Ezért sokszor célravezetőbb, ha a már jól ismert szintetikus polimerek monomerjeinek biológiai bázisú előállítását célozzák meg, miután ilyenkor nincs szükség a hosszadalmas tanulási folyamatra, az adott monomer egyszerűen „bedobható” a gyártási folyamatba. Erre jó példa a PBT gyártásának egyik monomeréül szolgáló 1,4-butándiol (BDO) biobázisú termelése (a másik monomer a ftálsav). Ezzel az anyaggal sikeres üzemi próbákat végeztek nagyüzemi polimerizációs reaktorban és a biotermékkel gyártott PBT tulajdonságai teljesen megegyeztek a szintetikus BDO felhasználásával készült műanyagéval. Természetesen, ha nem csak a BDO-t, hanem a tereftálsavat is sikerülne biobázison előállítani, az nemcsak a PBT, hanem a nagyságrendekkel nagyobb mennyiségben felhasznált PET esetében is nagymértékben megnövelné a megújuló forrásból származó szén részarányát.

A biobázisú polimerek megújuló forrásból származó széntartalmának meghatározására egyszerű módszert kínál a C^{14} izotóp részarányának mérése a domináló C^{12} izotóphoz képest, mivel a C^{14} izotóp csak az élő szervezetekben fordul elő, és fosszilis nyersanyagforrásokban ez – lassú lebomlása miatt – nem mutatható ki.

Összeállította: Dr. Füzes László

Eldridge D.: Bioplastics body wants more from EU industry policy = Europlastics News, 40. k. 2. sz. 2013. p. 9.

Mapleston P.: Developing bioplastics for performance = Injection World, 2014. március, p. 21–27.

Bienmüller M. et. al.: Chancen für „grüne” Kunststoffe = Kunststoffe, 104. k. 2. sz. 2014. p. 22–25.