

Palackok gyártása bioműanyagokból

A termoplasztikus keményítőt poliolefinekkel vagy komposztálható műanyagokkal keverve csökkenthető a légkört károsító gázok (GHG) kibocsátása, többretegű palackok esetében akár 80%-kal. Egy másik kutatás a biodegradálható poli(hidroxi-alkanoát) (PHA) műanyagokat vizsgálta, és a speciális keverékeket palackfúvásra próbálta ki.

Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; fúvás; polietilén; termoplasztikus keményítő; poli(hidroxi-alkanoát); környezetvédelem; bioműanyag.

A PE-HD-TPS (termoplasztikus keményítő) palack környezetvédelmi előnyei

Nagy sűrűségű polietilén (PE-HD) és termoplasztikus keményítő (TPS) keverékből palackokat lehet fújni. A polietilénnel összehasonlítva a keverékkel a csomagolások üvegházhatású gáz (greenhouse gas – GHG) kibocsátása akár 80%-kal is csökkenthető.

Az eljárás két függőlegesen összekapcsolt extrudert használ. Az első extruder a TPS-t dolgozza fel, míg a másodikban összekeverik a PE-HD-t és a TPS-t, egyenletes morfológiát kialakítva. A további hígítás PE-HD-vel az ömledékfázisban finom TPS cseppeket eredményez a mátrixban. Ha a TPS-t különböző rétegekombinációban alkalmazták, a palackoknak sem megjelenése, sem teljesítménye nem változik.

A GHG kibocsátás és a fosszilis erőforrásoktól való függés csökkentése érdekében igény van számos kőolajalapú műanyag helyettesítésére megújuló bioanyagokkal. Ramani Narayan professzor kiszámolta, hogy a PE felhasználás 100 kilogrammonkénti csökkentése a CO₂ kibocsátást 314 kilogrammal csökkenti. Így a PE-HD helyettesítése 25% keményítővel javítja a műanyagok fenntarthatóságát.

A PE-HD kiváló választás kozmetikai, gyógyszeres vagy háztartás-vegyipari palackok/flakonok fúvására, mert sokoldalúan feldolgozható, nagy gázzáróságú és vegyszerálló. Extrúziós fúvással (EBM) bonyolult alakú, csavarmenetes palackok gyárthatók. Ebben az eljárásban egy- vagy többretegű előforma extrudálható. Az előforma vagy tömlő gravitációs úton jut a mozgatható szerszámba. Ennek zárása után levegőt fújnak az előformába. A levegő nyomásának hatására az olvadt előforma felveszi a szerszám alakját, és a palack alsó részét varrattal zárja le. Az extrudáláskor a szerzámrés óvatos módosításával a sarkok, a hajlatok és a fal vastagsága egyenletessé tehető.

A többrétegű extrudálás legfőbb előnye, hogy egy vagy több rétegben keményítőt tartalmazhat a termék. Ha a külső réteg TPS-től mentes, akkor a pigmentek kölcsönhatásba léphetnek a fényvel, biztosíthatják a nyomtathatóságot, a palack fényes színű vagy fémfényű lehet. Ha a palackban erős vegyszereket tartanak, akkor a belső rétegnek kell keményítőmentesnek lenni. Legtöbbször a TPS a vastagabb magrétegben található, ahol a legjobban megőrzi a kívánt tulajdonságokat.

A keményítőt a múltban is keverték műanyaggal, de a mechanikai tulajdonságok gyengék voltak. Az 1970-es években előállított PE/keményítő kompozitban a keményítő hozzáadása a mechanikai jellemzők drasztikus romlását okozta. A PE/keményítő keverékek gyenge fizikai tulajdonságait a poláros keményítő és az apoláros PE közötti gyenge határfelületi adhézió okozza.

Vizet és glicerint rendszeresen használnak a TPS anyagok lágyítására. Azonban, csak kevés tanulmány vizsgálta, hogy milyen hatása van a vízfeleslegnek. Kimutatták, hogy a glicerint és a keményítőt önmagában 3 perc alatt gélesedik, vízfelesleggel ez az idő 60 másodpercnél rövidebb. A vízfelesleggel való lágyítás haszna ott jelentkezik, hogy a TPS domének mérete 6-szorosára csökkenthető.

Ezeket a TPS feldolgozásában jelentkező előnyöket a Ceretech Inc. szabadalmaztatta. 25% TPS-t PE-HD-be vagy reciklált PE-HD-be (rPE-HD) keverve tovább csökkenthető a fosszilis erőforrásoktól való függés. A GHG kibocsátások mennyiségét a különböző költségek ismeretében életciklus-adatbázisok segítségével lehet kiszámítani.

A vizsgálatokhoz használt TPS alapja natív, ipari célú burgonyakeményítő volt, amelynek nedvességtartalma 14%, fehérsége (Minolta) 92%-nál nagyobb, a pH-ja 5,0 és 7,5 közötti érték, részecskemérete 150 μm volt. A glicerint lágyítószer, U.S.P. 99,7% tisztaságú, növényi forrásból, az rPE-HD lakossági hulladékból származott. A reciklátum színe vörössel és kézzel kismértékben szennyezett volt, ami a végső keveréknek fakószürke színt adott. A keverék sűrűsége 0,95 g/cm^3 , a melt indexe 0,6 $\text{g}/10$ min, hajlítómódulusa 1040 MPa volt. A keverékeket hagyományos, fűvási célú *Formolene 5502* (Formosa) PE-HD-vel hasonlították össze (relatív sűrűség 0,95 g/cm^3 , melt index 0,4 $\text{g}/10$ min, hajlító modulus 1206 MPa). A PE-HD/TPS keverék a U.S. 6844380 és 6605657 szabadalom alapján készült. A kísérletekhez egyszerszámú, három extruderes Akei berendezést használtak.

Fűvással egységes próbatesteket nem lehet előállítani, ezért a relatív mechanikai tulajdonságok meghatározásához szabványos próbatesteket fröccsöntöttek. A TPS/rPE-HD keverékek húzószilárdsága és hajlítómódulusa kissé nőtt az alap PE-HD-hez képest. A folyásindex és az Izod ütőszilárdság nagyon hasonló maradt. A szakadási nyúlás csökkent, ugyanakkor az rPE-HD nyúlása eleve kis értékű volt.

A kozmetikai csomagolásoknál az élénk szín és a fémes csillogó hatás gyakran elengedhetetlen. A TPS hatással lehet a gyöngyházfényű anyag fényezésére, illetve kölcsönhatásba léphet a fémpigmentekkel. A többrétegű extrúziós fűvással a TPS réteg izolálható ezektől a hatásoktól. A belső és a magrétegekben a TPS-t, és a külső rétegben csak színezéket használva, csillámlemezekkel gyöngyházfényű, élénk kék szín, alumíniumpehellyel pedig fémes ezüst hatás érhető el.

TPS keverékekkel csökkenteni lehet a GHG kibocsátást, amely kedvező hatással van a környezetre. Poliolefinekkel vagy komposztálható műanyagokkal keverve technológiailag csökkenthető a GHG kibocsátás és a nem-megújuló energiafogyasztás a hagyományos poliolefingyártáshoz képest, amely nagy mennyiségű kőolaj és nem-megújuló alapanyagokat használ.

A GHG kibocsátás mennyiségi meghatározása lehetséges, ha ismerik az alapanyag-gyártás egyes elemeinek, az elektromos áram előállításának, az alapanyag szállításának, a poliolefin- és TPS mesterkeverék-gyártás, valamint az alakadási folyamat (amely tartalmazza az elektromos áram fogyasztást) $\text{kgCO}_{2\text{eq}}/\text{kg}$ termék kibocsátási adatait. Az 1. táblázat a keményítő/polietilén mesterkeverék-előállítás egyes komponenseinek $\text{kgCO}_{2\text{eq}}/\text{kg}$ értékeit mutatja. Háromrétegű palack esetén, TPS-t rPE-HD-vel keverve a GHG kibocsátás 80,8%-kal csökkenthető a tiszta PE-HD flakonhoz képest.

1. táblázat

Különböző PE-HD keverékek és összetevői GHG értékei, $\text{kgCO}_{2\text{eq}}/\text{kg}$

Összetevő/keverék	PE-HD	R-PE-HD	TPS/PE-HD	TPS/rPE-HD
Tiszta PE	2,71		2,03	–
Reciklált PE	–	0,27	–	0,20
Burgonyakeményítő	–		0,14	0,14
Technikai glicerín	–		0,17	0,17
Szállítás	–		0,013	0,013
Kompaundálás	–		0,26	0,26
Összesen	2,71	0,27	2,61	0,78

Összefoglalva megállapítható, hogy a hőre lágyuló keményítőt tartalmazó polimerkeverékek környezetterhelő hatása kisebb a fosszilis forrású műanyagokénál. A keményítőgranulátumokat vízfelesleggel és tandem extruderrel dolgozták fel, majd palackot fújtak, amely a kívánt szilárdságú és élénk színű volt. A TPS szelektív rétegeléssel izolálható a külső színes rétegektől, ezáltal lehetővé válik a gyöngyházfény és fémes hatású megjelenés. 25% termoplasztikus keményítő bekeverése növeli a megújuló anyagtartalmat, a reciklált PE-HD pedig tovább csökkenti a GHG kibocsátást.

Biodegradálható PHA-ból fújt palackok: kompaundálás és teljesítmény

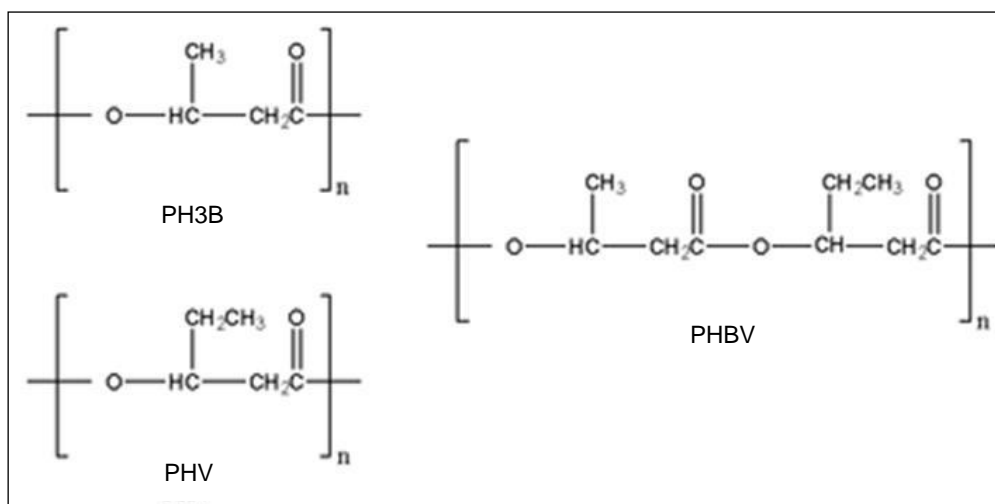
Műanyag hulladékok gyűlnek fel az óceánokban világszerte, veszélyeztetve az élővilágot, miközben mérgező anyagokat bocsátanak ki, összegyűjtik a lebegő mérgező anyagokat, amelyek a halakon keresztül bejuthatnak az élelmiszerláncba. Az óceánok szennyezése Kaliforniában és más tengerparti államokban is környezetvédelmi probléma. 2008-ban önkéntesek 904 375 darab tengeri hulladékot gyűjtöttek össze a parto-

kon és a partokhoz közeli vízből. Az óceánból származó hulladékok legnagyobb része műanyag, ez Kaliforniában 70%-ot tett ki. A tengerparton található leggyakoribb műanyagszennyezések közé a cigarettafilterek, az élelmiszersomagoló fóliák és tárolódobozok, az italoskupakok és záróelemek, a zacskók és az ételszervirozásból származó termékek, pl. poharak, tányérok és evőeszközök tartoznak. Megállapították továbbá, hogy a műanyagszemét kb. 75%-a négyféle műanyagot tartalmaz: polietilént, polipropilént, polisztirolt és PET-et. Az óceánokban jelentős mennyiségben található ipari műanyag hulladékok is, amelyek többnyire kis méretű darabok formájában kerü-
 genek a vízben és iszapszerű keveréket képeznek. Az ilyen keverékből mérgező vegyi anyagok, mint pl. ftalátok, égésgátlók, BPA, antimon-oxid, nehézfémek és sztírol monomerek távozhatnak a környezetbe. *(A tengerekbe kerülő műanyagok sorsáról bővebben a Műanyagipari Szemle 5. és 6. számában olvashatnak.)*

A környezetszennyezés csökkentése az egyik ok, hogy a kutatók figyelme egyre inkább a biobázisú műanyagok felé fordul. Ezek alapanyaga lehet pl. a kukoricából, burgonyából, tápiókából, rizsből és búzából származó keményítő. De gyárthatók növényi olajokból (pl. pálmafamag, lenmag, szójabab) vagy fermentációs termékekből, mint a politejsav (PLA) és a poli(hidroxi-butirát) (PHB).

Egy kaliforniai kutatócsoport a biodegradálható poli(hidroxi-alkanoát) (PHA) műanyagokat vizsgálta és a speciális keverékeket palackfúvásra próbálta ki.

A biodegradálható PHA-t baktériumok állítják elő. A baktériumok jellemzően kukoricasziruppal táplálkoznak, és ezt követően állítják elő sejtjeikben a PHA-t. A PHA-t összegyűjtik, a biodegradálható műanyagot tisztítják és granulálják. Ezekből palackok, zacskók, tárolóedények és más műanyagtermékek készülnek. A PHA műanyagok biodegradálhatóságuk révén segítenek enyhíteni a hulladékproblémán. A PHA-val biztonságosan helyettesíthetők a kőolajalapú műanyagok, mivel nem tartalmaznak olyan hagyományos adalékokat vagy komponenseket, amelyek mérgezők. A PHA ipari komposztálási körülmények között és a tengerben is lebomlik.



1. ábra A PHA polimercsalád legfontosabb tagjai: poli(3-hidroxi-valerát) (PHV), poli(3-hidroxi-butirát) (P3HB), poli(3-hidroxi-butirát)-ko-(3-hidroxi-valerát) (PHBV)

A PHA kémiai szerkezete

A PHA-t több mint 100-féle monomerből lehet előállítani. A leggyakrabban használt monomerek szerkezeti képlete az 1. ábrán látható. Ezekből képezhető a poli(3-hidroxi-butirát) (P3HB), poli(3-hidroxi-valerát) (PHV) és a poli(3-hidroxi-butirát)-ko-(3-hidroxi-valerát) (PHBV). A PHA számos műanyagból álló család, amely P3HB-t, PHBV-t és egyéb polimereket tartalmaz. A P3HB a leggyakoribb.

A PHA polimer szívósabbá tehető adalékanyagokkal. A PHA alapú biodegradálható palackokat 99%-ban vagy ennél nagyobb mennyiségben bioalapú anyagokból kell előállítani, hogy azokat az ASTM D 6866 szabvány szerint biobázisúként osztályozzák. Ugyanakkor, a PHA palackokból a szén 30%-át széndioxiddá kell alakítani a biodegradáció során, hogy megfeleljen az ASTM D 7081 szabvány tengeri biodegradálhatóságra vonatkozó besorolásának. Így a kőolajalapú adalékanyagokat, mint a *Joncryl*, *Paraloid* és *Ecovio* csak kevesebb mint 1%-ban szabad adagolni, hogy teljesítsék az ASTM szabvány biobázisú anyagtartalomra vonatkozó előírásait.

P(3HB-4HB) bioműanyagokat gyárt az amerikai Mirel Company és a kínai Tianjin Green Bio Company, míg a kínai Tianan Biologic Material Co. Ltd PHBV-t állít elő.

Kísérleti munka

A kísérletekben háromféle PHA-t használtak, amelyek jellemzőit a 2. táblázat foglalja össze. Az egyik alapanyagunk rendelkezésre álltak a mechanikai jellemzői is, ezeket a 3. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

A kísérletekben használt PHA anyagok jellemzői

Anyag neve	Gyártó cég	Kapacitás, tonna/év	Feldolgozási mód
Mirel P(3HB-4HB)	Mirel Company (USA)	55 000	Hőformázás, fröccsöntés, extrudálás
Tianjin P(3HB-4HB)	Tianjin Green Bio Company (Kína)	11 000	Fröccsöntés
Tianan PHBV	Ningbo Tianan Biologic Material Co. Ltd. (Kína)	11 000	Fröccsöntés

A kísérleti munka 4 fő fázisból állt: a fúvóformázási eljárások áttekintése, PHA receptúrák szerint kompaundok előállítása, PHA palackok fúvása és a palackok vizsgálata. A fúvást *Rocheleau R4* laboratóriumi fúvógéppel végezték, az adagolócsiga 38 mm-es, az L/D arány 24:1 volt. A csigadugattyús kivitelezés kevesebb mozgó alkatrészrel jár a folyamatos extruderekhez képest. Az *R4* fúvógépre egy- vagy többtömlős szerszám szerelhető, az előbbivel 125 mm széles és 280 mm magas palack állítható

elő. A feldolgozási paramétereiket az 1. táblázatban feltüntetett háromféle PHA műanyagra optimalizálták. A PHA lassan kristályosodik, de nagy a kristályossági foka. A lassú kristályosodás nehezíti a fűvást a kis viszkozitás miatt, amely adalékolással javítható.

3. táblázat

Mirel gyártású PHA-k mechanikai tulajdonságai

Tulajdonság	Mirel P3001 (hőformázás)	Mirel 1004 (fröccsöntés)
Sűrűség, g/cm ³	1,29	1,4
Húzószilárdság, MPa	19	26
Szakadási nyúlás, %	13	3
Rugalmassági modulus, GPa	1,48	3,4
HDT, °C	116	132

Az adalékanyagok javítják a PHA ömledékszilárdságát és kristályossági fokát. Az ömledékszilárdság *Joncryl* (BASF) és *Paraloid* (Dow Chemical) láncnövelővel javítható. A kristályosság *Boron Nitride* göcképzővel fokozható, míg a feldolgozás a *BASF Ecovio* adalékával könnyíthető. Az adalékanyagok mennyisége nem haladhatja meg az 1%-ot, hogy fenntartható legyen a PHA biobázisú besorolása. Jellemzően 0,5% láncnövelőt és 0,5% göcképzőt adagolnak a PHA porhoz.

A kompaundokat az American Leistritz *Model ZSE-18HP* kétcsigás extruderén (40:1 L/D) állították elő. A granulátumokat feldolgozás előtt 105 °C-on szárították. A nyolc zóna hőmérséklete 160 és 190 °C közötti volt, a csiga fordulatszámát 30-66 rpm-re állították. A *Joncryl* és a *Paraloid* adalékok a PHA duzzadását okozták a szerszámból való kilépéskor. A P(3HB-4HB) rugalmasabb volt a PHBV-nél, ami gyors feldolgozás esetén problémát okozott a vágóberendezésnél. A keverési idő az előbbi két anyagnál nagyjából azonos volt. A *Tianjin P(3HB-4HB)* és a *Tianan PHBV* porokhoz a feldolgozhatóság javítására *Ecoflex-et* adtak. Mindkét anyag nagyon kis viszkozitása és kis ömledékszilárdsága gátolja a sikeres palackfűvást. Az optimális kompaundálási paraméterek meghatározásához a *Taguchi L8* kísérlettervezőt használták.

Eredmények

A *Tianjin P(3HB-4HB)* és a *Tianan PHBV* anyagok kis ömledékszilárdsága és hőstabilitása miatt, a fűjt palackok minősége nagyon gyenge volt. A sikeres palackfűváshoz szükség volt minimum 40% *Ecovio* adagolására. *Ecoflex* hozzáadásával a húzási és ütési jellemzők romlottak.

DSC vizsgálatokkal az olvadáspontok: *Mirel P(3HB-4HB)* 175 °C, *Tianjin P(3HB-4HB)* 155 °C és *Tianan PHBV* 175 °C. A DSC eredmények azt is megmutatták, hogy a *P(3HB-4HB)* két olvadási csúcsot ad, míg PHBV görbéje egy csúcsos és egyenletesebb.

A gyártott palackok minősége javítható az anyagok folyásindexének hőmérsékletfüggése ismeretében. 2,6 kg terheléssel határozták meg a keverékek folyásindexét 160–195 °C között. A *Mirel PHA* hőstabilabbnak mutatkozott a *Tianjin PHA-nál*, és jobb minőségű palackokat is fújtak ebből az anyagból. A *Tianjin* viszkozitása jelentősen lecsökken 175 °C felett, így ez az érték tekinthető a maximális fúvási hőmérsékletének. A *Mirel PHA* hőstabilitása 170–195 °C között nagyon jó.

A három PHA anyagból próbatesteket fröccsöntöttek és *MTS QT/50* húzóberendezéssel szobahőmérsékleten határozták meg a mechanikai tulajdonságokat az *ASTM D 638* szabvány szerint. A *Mirel* anyagok (fröccstípus és hőformázható) folyáshatára és húzási modulusa jóval nagyobb volt a *Tianjin* és *Tianan* anyagokénál. Az ütővizsgálatokhoz Izod ütőművet használtak, ebben az esetben is a *Mirel* adta a legnagyobb ütőszilárdságot.

A vízáteresztés vizsgálatához a mindhárom anyagból fújt palackokat vízzel töltötték meg, majd hét nap múlva, és ezután minden héten lemérték a palackok tömegét. Kontrollmintaként PE-LD flakonokat is vizsgáltak. A *Mirel-nek* kisebb a vízáteresztése, mint a *Tianjin PHA-nak*. A fröccstípusú *Mirel* feleannyi vizet eresztett át, mint a *Tianjin*, míg a hőformázható *Mirel* ugyanannyit. A *Mirel* négyszer több vizet enged át, mint a PE-LD, a *Tianjin* pedig tízszer többet.

A vízfelvevő képesség megállapítására palackokból kivágott csíkokat helyeztek vízbe szobahőmérsékleten, majd hetente megmérték ezek tömegét. Legnagyobb vízfelvétele a *Tianjin* anyagnak volt, nagyjából ötször több vizet abszorbeált a többi anyaghoz képest.

Összefoglalva megállapítható, hogy a *Mirel P(3HB-4HB)* szívósabb, merevebb és erősebb, mint a *Tianan PHBV* vagy a *Tianjin P(3HB-4HB)*. A *Mirel-nek* szélesebb a feldolgozási ablaka, és extrúziós fúvással könnyen készíthetők belőle palackok.

Összeállította: Lehoczki László

Anderson, G.J.: HDPE-TPS bottle returns double environmental benefit = *Plastics Engineering*, 68. k. 6. sz. 2012. p. 48–51.

Green, J.: PHA biodegradable blow-molded bottles: compounding and performance = *Plastics Engineering*, 69. k. 1. sz. 2013. p. 16–21.

Röviden...

Új műanyagkutató intézet megalakulása Bajorországban

Három német város (Bayreuth, Erlangen-Nürnberg és Würzburg) egyeteme a bajor tartományi kormány 15 millió EUR összegű beruházási támogatását kihasználva Bayerisches Polymerinstitut néven új kutatóintézetet alapított. Az intézet 2016-ban

www.quattroplast.hu

kezdi meg működését, és szoros kapcsolatot fog fenntartani egy már korábban beindított intézménnyel (Zentralinstitut für Neue Materialien und Prozesstechnik), amelynek feladata az új anyagok és technológiák kutatása és fejlesztése.

O. S.

26.08.2014. KI. (229135)