

Biokompozitok előállítása és tulajdonságaik vizsgálata

A tartósan fejlődő gazdaság a forgalomban lévő fosszilis termékek mellett igényli a megújuló alapanyagokra épülő bioműanyagokat is. Ennek a fejlesztési irányzatnak része a természetes nyersanyagokból készült, szálal anyagokkal erősített hőre lágyuló és hőre keményedő bioműanyagok előállítása. Megfelelő hőstabilitású természetes szálakat biopolimerhez adagolva kedvező mechanikai tulajdonságokkal rendelkező biotermékek állíthatók elő. A kutatások körébe bevonták a hőre keményedő műanyagokat, pl. az epoxigyantákat.

Tárgyszavak: bioműanyagok; természetes eredetű szálak; cellulóz; juta; műszaki műanyagok; mechanikai tulajdonságok.

A megújuló anyagok alkalmazásának igényét nem a műszaki fejlődés eredményei és nem a piaci viszonyok indokolják, hanem a fenntartható fejlődést szolgáló szükségszerűség. A tartósan fejlődő gazdaságok a forgalomban lévő fosszilis alapanyagokból készülő termékek mellett egyre jobban érdeklődnek a „zöld eredetű”, megújuló alapanyagokból előállítható bioműanyagok iránt.

A bioműanyagokat a biológiai lebonthatóságuk, ill. nem lebonthatóságuk alapján alapvetően három csoportba lehet sorolni:

- biológiai hatásra lebomló műanyagok fosszilis nyersanyagból,
- biológiai hatásra lebomló műanyagok főleg megújuló nyersanyagból,
- biológiai hatásra nem lebomló műanyagok, természetes (megújuló) alapanyagból.

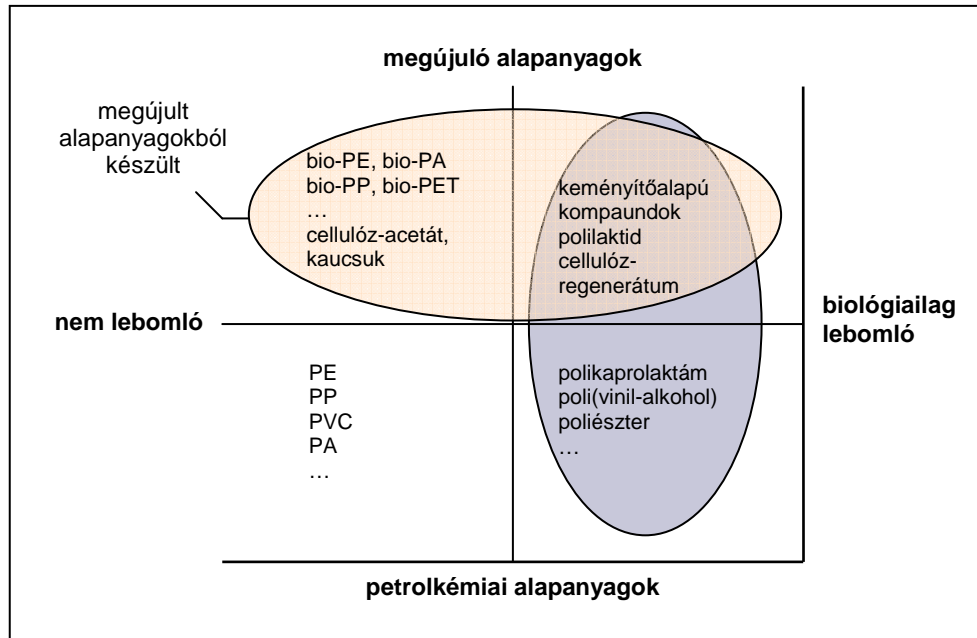
A természetes eredetű alapanyagok és a kész műanyagok biodegradábilis tulajdonsága nem feltétlenül kapcsolódik össze. Ez látható az 1. ábrán feltüntetett néhány ismert műanyag kiindulási alapanyagaik és lebonthatóságuk szerinti csoportosításából.

A bioműanyagokhoz alkalmazható szálak fajtái

A bioműanyagok a fokozatosan gyarapodó választék és a fosszilis műanyagokkal szemben ébredő környezetvédelmi aggályok következtében egyre szélesebb körben terjednek el. A megújuló alapanyagokból előállított készítmények viszont alacsonyabb hőalaktartóságuk és kedvezőtlen nedvességfelvevő képességük miatt a petrokémiai nyersanyagokból gyártott termékekhez képest szűkebb felhasználási körben alkalmazhatók. A tulajdonságok javítása céljából elsősorban a szálerősítés jöhet szóba.

A műanyagok erősítéséhez használt szálal anyagok az előállítási mód, illetve az eredetük szerint csoportosíthatók. A *DIN EN ISO 60001-1* meghatározta a természetes

szálak fajtáit: a növényi eredetű szálak anyagokat vagy a selyemhernyó gubójából nyert selyemfonalat, az ásványi eredetű szálakat (nem megújuló és nem lebomló voltak miatt jelentőségük elhanyagolható), illetve a textillel azonos módon feldolgozható állati szőrzeteket. A természetes szálak családjába tartoznak a hőre lágyuló biopolimerek tovább feldolgozásával előállított bioszálak is.



1. ábra Bioműanyagok csoportosítása a kiindulási alapanyagok és a lebonthatóság szerint

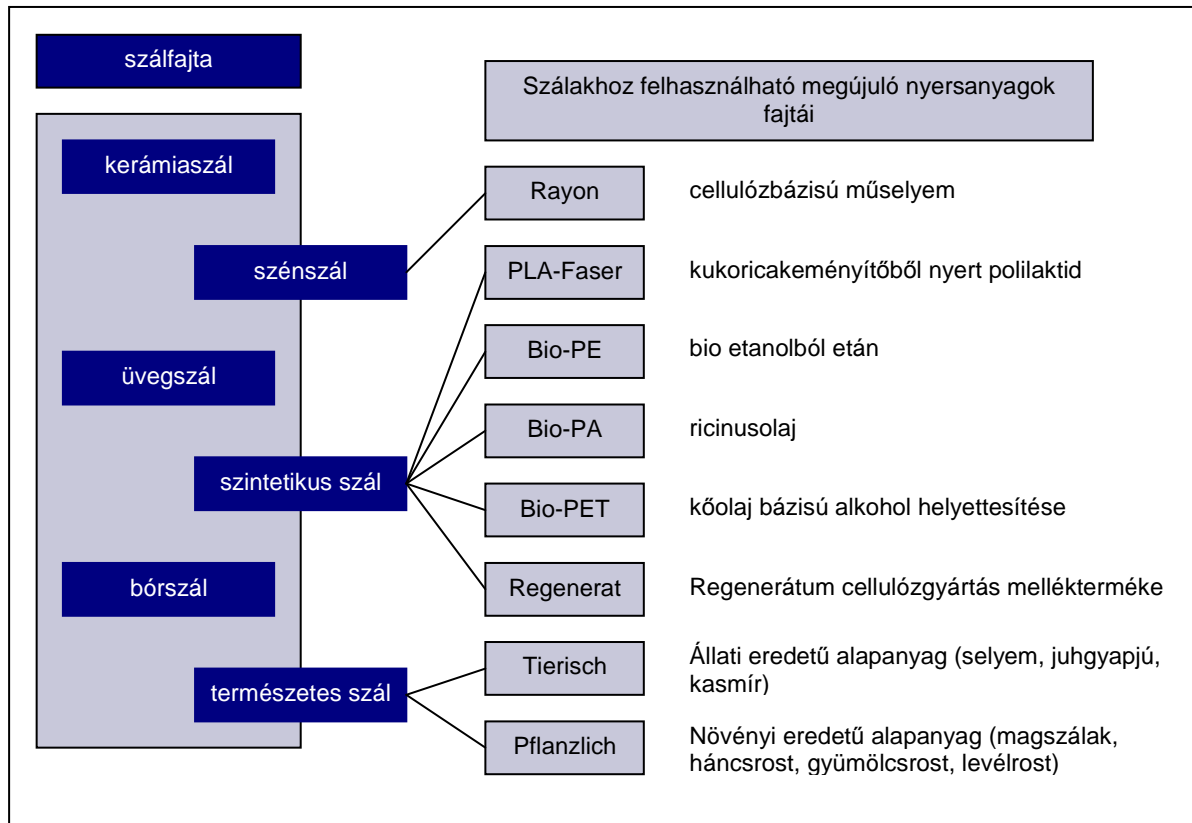
A 2. ábrán a műanyagokhoz használható szálak teljes skálája van feltüntetve. Az ábra jobb oldalán azon szálakat sorolják fel, amelyeket megújuló nyersanyagokból lehet előállítani. Az ábra bal oldalán felsorolt szálféleségekből a kerámia-, üveg- és bórszálakat nem alkalmazzák a bioműanyagokhoz, ugyanis ezeket nem lehet megújuló nyersanyagokból előállítani. Ugyanakkor a szénszálak és a szintetikus szálak alapanyagai közül a kőolajalapúak egy részét lehet megújuló anyagokkal helyettesíteni.

Néhány természetes szál hőállóságát termogravimetriával (TGA) határozták meg. A 3. ábrán jól látható, hogy a hagyományos naturszálak (juta, lenfonál, kender) hőbomlása már 200 °C alatt megkezdődik, ezzel szemben a megújuló/regenerált cellulózszál csak 230 °C körüli hőmérsékletnél kezd bomlani. A megfelelő hőstabilitású természetes alapanyagból készült erősítő anyagok – mint a cellulózszál – nem csak a klasszikus erősítőszálak részleges helyettesítésére, hanem azok teljes kiváltására is alkalmasak.

Biokompozitok előállítása természetes szálakkal

A biológiai úton lebomló polimer/szál keverékekből előállított anyagokat biokompozitoknak nevezik. Az egyik komponens biopolimer vagy megújuló polimer-

mátrix, a másik pedig a természetes, illetve a megújuló anyagokból nyert erősítőszál. A hagyományos kompozitokkal azonos módon előnyük, hogy olyan tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek az alapkomponeket önmagukban nem jellemzik, ezért magasabb műszaki szintű elvárásoknak is megfelelnek. A biokompozitok, illetőleg a részlegesen biológiai úton lebomló komponenst tartalmazó, valamint a hagyományos petrokémiai alapanyagokból készülő hőre lágyuló kompozitok csoportosítása a 4. ábrán látható.

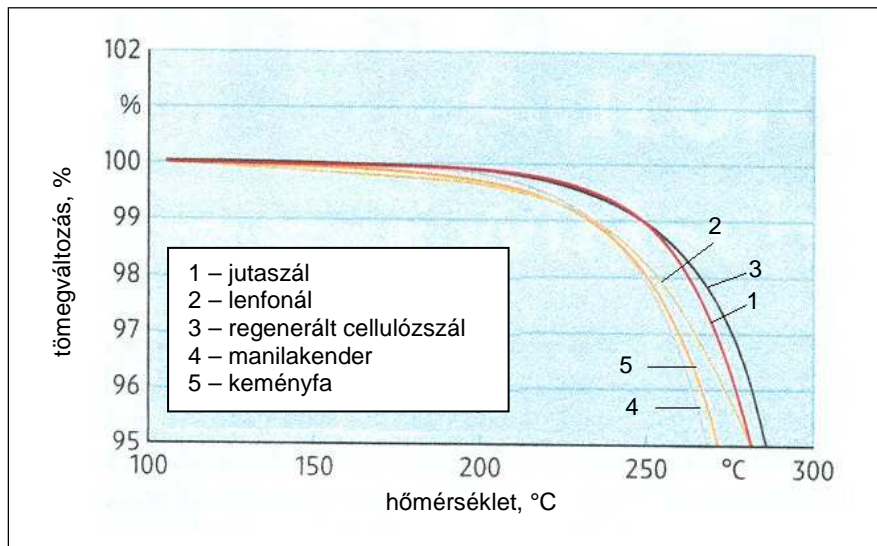


2. ábra Megújuló nyersanyagokból készülő bioműanyagokhoz alkalmazható természetes szálak fajtái

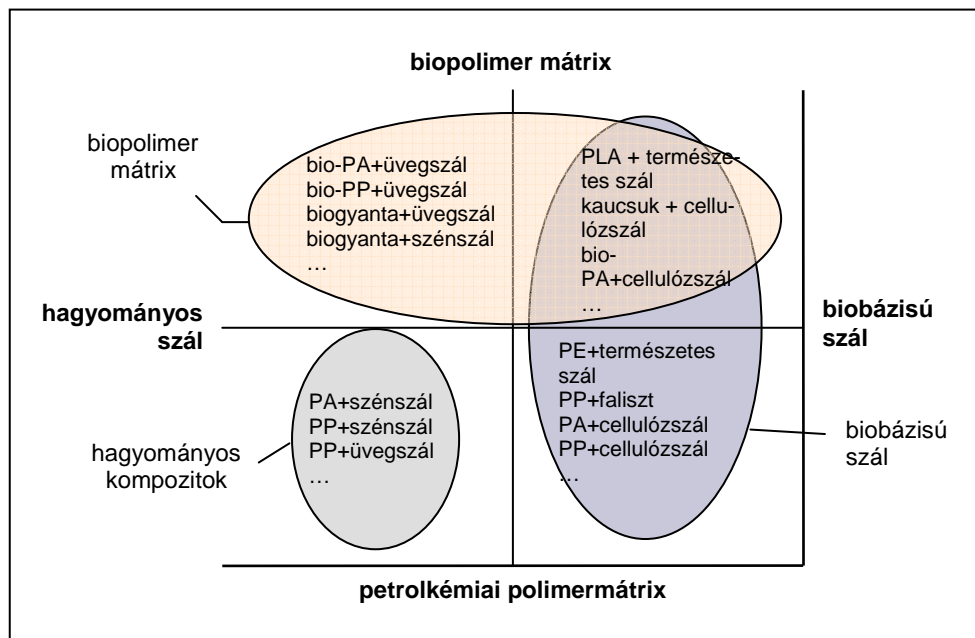
A természetes szálak adagolása a biopolimerekhez a fosszilis alapanyagokból készülő műanyagokhoz képest nagyobb kihívást jelent, mivel egyrészt mérsékelni kell a hőterhelést, másrészt a nedvességre való különös érzékenység miatt kíméletes kezelést igényelnek. A hőre lágyuló polimerek megömlesztéséhez szükséges hőközlés a szálak károsodását, degradációját is kiválthatja.

A biokompozitokból készülő termékek mechanikai tulajdonságainak elérésében kiemelt szerepe van a szálak anyag formájának és méretének. A szálak hosszára és átmérőjére vonatkozó L/D arányt a szálak irányértékének nevezik, amely meghatározza a szálak alkalmazását, és befolyásolja az erősített kompozit feldolgozási módját. Az

$L/D > 100$ irányérték a hosszú és végtelenített szálakra, az $L/D = 10-100$ a rövid szálakra jellemző. Amennyiben a szálra jellemző irányérték $L/D < 10$, akkor a szál nem fejt ki erősítő hatást. Az 1. táblázatban a különféle méretű szálakra jellemző feldolgozási technológiákat foglalták össze a hőre lágyuló, ill. a hőre keményedő műanyagok esetében.



3. ábra Különféle cellulózbázisú szál hőstabilitása termogravimetrikus analízissel (TGA)



4. ábra Biokompozitok és kőolajalapú polimermátrixra épülő (hagyományos) kompozitok csoportosítása

1. táblázat

Hőre lágyuló és hőre keményedő biokompozitok jellemző feldolgozási technológiái

Erősítőszal fajtája	Feldolgozási technológiák	
	Hőre keményedő mátrix	Hőre lágyuló mátrix
Hosszú és végtelenített szál L/D >100	<ul style="list-style-type: none"> – kézi laminálás – préselés/nyomás/vákuumeljárás – pultrúzió/profilhúzás (RIM/RTM) – tekerceselés 	<ul style="list-style-type: none"> – préselés/nyomás/vákuumeljárás – pultrúzió/profilhúzás
Rövid és szövött szál L/D = 10–100	<ul style="list-style-type: none"> – szálfreccsöntés – centrifugáló eljárás – préselés (felületkialakítás) 	<ul style="list-style-type: none"> – profilextrúzió – freccsöntés – préselés (hibrid szál, (hibrid vlies, hibrid szövet))

2. táblázat

A kasseli IfW-ben vizsgált bioműanyagok és természetes szálak adatai

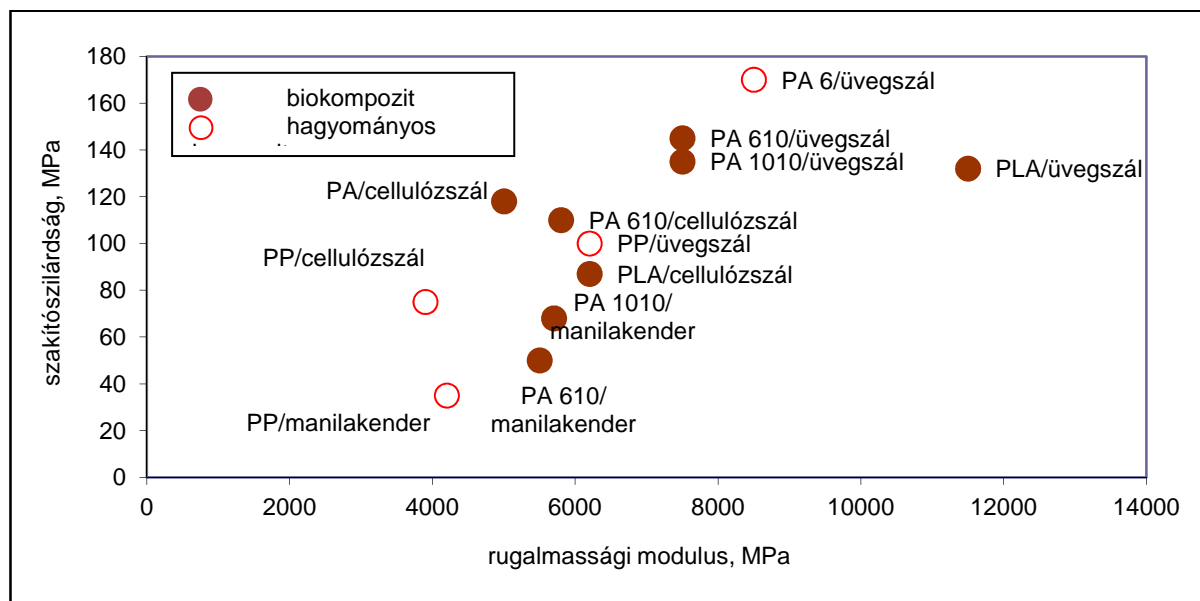
Termék fajtája	Termék neve	Gyártócég
PLA	Nature Works PLA 30510	Nature Works LLC., USA
PHB	PHB	DSM, Heerlen/Hollandia
Bio-PA	Vestamid Terra	Evonik Industries AG, Németország,Essen
Bio-epoxygyanta	Merginat ELO	Hobum Oleochemicals GmbH, Németo., Hamburg
Cellulózszálak	Cordenka 700 Super 3	Cordenka GmbH&Co. KG., Németo., Obernburg
Jutaszál	Jute H280	Reimann Spinnerei und Weberei GmbH, Németo., Emsdetten
Lenfonál	Flachs	J. Schilgen GmbH&Co. KG. Németo., Emsdetten
Manilakender	Abaca	Rieter Automotive AG. Winterthur/Svájc
Kemény farost	HAHO 150	Jelu Werk, Josef Ehrler GmbH & Co. KG. Németo., Rosenberg

Hőre lágyuló biokompozitok vizsgálata

Az Universität GHS Institut für Werkstofftechnik – IfW (Kassel, Németország) anyagtudományi intézetében megújuló és biológiailag teljes mértékben lebomló műanyagokat, valamint cellulózszálakkal erősített kompozitokat vizsgáltak (2. táblázat). A biobázisú termoplastok közül legjelentősebb a biológiailag teljes mértékben lebom-

ló PLA, a baktériumok által termelt PHB [poli(3-hidroxi-butirát)], valamint a tartós bio-PA. A legismertebb bio-poliamid típusok a ricinusolajból nyert PA610, PA1010 és PA11. A petrolkémiai eredetű alapanyagokból készült poliamidokkal összehasonlítható jellemzőkkel bíró bio-PA6 és bio-PA66 típusokat megújuló nyersanyagokból gyártott kaprolaktámból szintetizálják.

Természetes erősítőszálak hatására néhány bio-PA különleges igényeknek is megfelelő mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik. 30 % (m/m) cellulózzsálal erősített poliamid biokompozitok mechanikailag erősen igénybe vett termékek készítésére is alkalmasak. A vizsgált termékek merevség-szilárdság viszonyát szemléltető, valamint a hőállóság (HDT-A) függvényében az ütésállóságot feltüntető adatok az 5. és 6. ábrán tekinthetők meg.



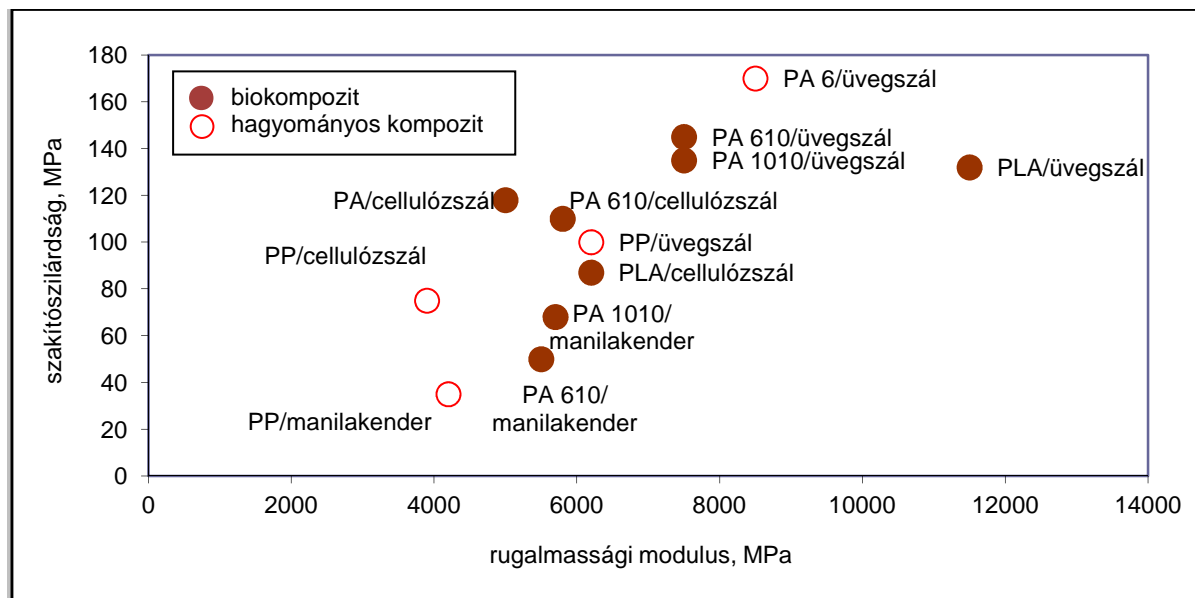
5. ábra 30% erősítőszálal tartalmazó biokompozitok és hagyományos kompozitok szakítószilárdság – rugalmassági modulus értékeinek összehasonlítása

Az 5. ábrán bemutatott szakítóvizsgálat eredményei sok értékes információt szolgáltatnak a kompozit szerkezetéről, a polimermátrix/erősítőszálak kölcsönhatásairól. A kompozitok szakítószilárdság-értékei és rugalmassági modulus értékei a két alkotóelem (polimermátrix és erősítőszál) szilárdsági jellemzője közé tehetők. A cellulózzsálal erősített kompozitok az üvegszálal erősített termékekhez képest egyértelműen kisebb szakítószilárdsággal és kisebb rugalmassági modulussal rendelkeznek.

A 6. ábrán a hőalak tartósság (HDT) függvényében ábrázolták a hornyolt próbatesten végzett ütve-hajlító vizsgálatok eredményeit. A polimermátrixok közül a PLA-nak van a legkisebb hőalak tartóssága, amely alacsony ütésállósággal párosul mind cellulózzsálal, mind üvegszálal készült kompozit esetében. A bio-PA kompozitok hőállósága – a PA610/kender kompozit kivételével – 200 °C körül van, ütésállóságuk azonban

az erősítőszáltól függően jelentősen különbözik egymástól. A PA1010/cellulóz párosítás bizonyult a legjobbnak a két tulajdonság tekintetében.

A vizsgálati eredmények azt bizonyítják, hogy a különféle mátrixokból és erősítőanyagokból álló kompozitok egyenként vizsgálándók, mivel szerkezetük mindkét komponens függvényében változik.



6. ábra 30 % (m/m) erősítőszálat tartalmazó biokompozitok és hagyományos kompozitok ütte-hajlító szilárdság – hőalaktartóság (HDT) értékeinek összehasonlítása. Az ütte-hajlító szilárdságot hornyolt próbatesteken mérték

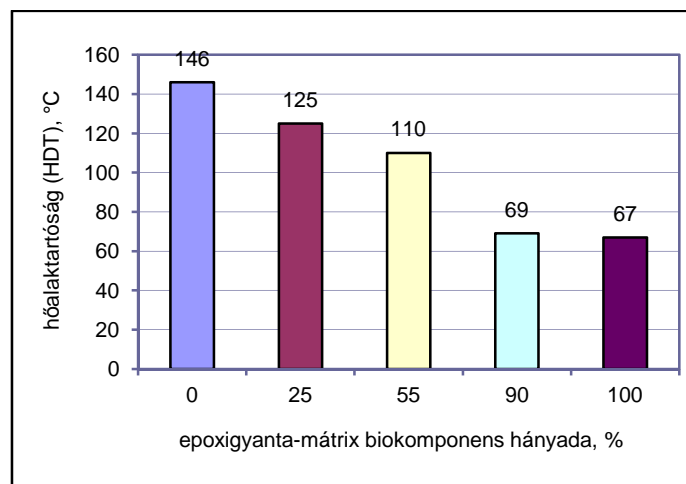
Hőre keményedő bioműanyagok körének bővítése és vizsgálata

A jelenlegi zöldgazdaságra épülő irányzat nagymértékben támogatja a szálal anyagokkal erősített biokompozitok fejlesztését, legyenek azok hőre lágyuló vagy hőre keményedő termékek. A hőre lágyuló és a hőre keményedő bioműanyagok piaci hátterére között ma még igen nagy különbség van a hőre lágyulók javára. Az ipar részéről a megújuló hőre keményedő műanyagok iránti kereslet még nagyon heterogén. A 130 °C feletti hőmérsékleten térhálósodó típusok nagyobb alkalmazási területet hódítottak meg, míg a szobahőmérsékleten térhálósodó duroplasztokat kisebb felhasználó kör részesíti előnyben.

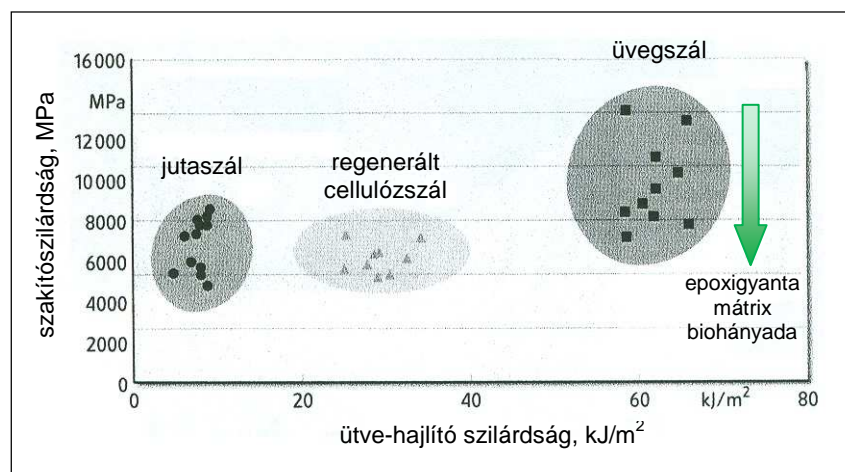
Az egyre fokozódó környezettudatosság azonban erős hajtóerőként katalizálja a költségesebb fejlesztést igénylő hőre keményedő bioműanyagok választékának bővítését. A *biobázisú poliuretánok már stabil kereskedelmi láncsal rendelkeznek*, ugyanakkor a természetes alapanyagra épülő epoxigyanták még kevéssé terjedtek el. A bio-epoxigyanta poliétertartalmú komponensét módosított növényi eredetű olajokból, illetve ligninből állítják elő, amelyet katalizátor jelenlétében petrolkémiai bázisú di- és

polikarbonsavanhidridekkel hőközlés hatására térhálósítanak (keményítenek). Teljes mértékben természetes alapanyagból nyert térhálósítóval ma még csak alacsony hőalaktartóságú bio-epoxigyantát tudnak előállítani.

Az epoxigyanta-mátrix biohányadának függvényében mért hőalaktartósági értékeket (HDT) a 7. ábra szemlélteti. A standard epoxigyanta 146 °C hőalaktartóságához képest a 100%-os biováltozat HDT-je 67 °C. Az ilyen alacsony hőalaktartóságú bio-epoxigyantáknak viszont kedvezően alacsony az üvegesedési hőmérsékletük (T_g), következésképpen a merev fosszilis eredetű epoxigyantákhoz képest hajlékonyak. A megfelelően kiválasztott erősítőszállal készült szívós, hajlékony kompozitok előnyösen alkalmazhatók kenek, szörfdeszkák, snowbordok gyártásához.



7. ábra Jutaszállal erősített epoxikompozitok hőalaktartósága (HDT) értékei a mátrix biokomponens hányadának (növényi olaj) függvényében



8. ábra Különbféle erősítőszálakat 25 % (V/V) mennyiségben tartalmazó epoxikompozitok mechanikai tulajdonságai

Az IfW-ben 25 % (V/V) különféle erősített szálakat (juta, regeneált cellulóz, üvegszál) tartalmazó epoxigyantás kompozitok mechanikai tulajdonságait vizsgálták. A szálakkal gyantaöntéssel laminátumokat állítottak elő amelyekből próbatesteket vág-
tak ki. Az ütésállóság–húzószilárdság összefüggés a 8. ábrán látható. Az ábrán feltű-
tetett mérési pontok halmaza jól tükrözi, hogy a szívós mátrix és az eltérő erősítőanya-
gok szilárdságának ötvözödése milyen terhelés elviselését teszi lehetővé. A vizsgált
természetes szálak közül a cellulóz azonos szilárdságot tanúsító tulajdonsága ellenére
szívósabbnak bizonyult a jutaszállal szemben. A különféle szálakon végzett mérési
adatok halmazából egyértelműen kitűnik, hogy az epoxigyanta-mátrixban a biohányad
növelésével a kompozit szilárdsága csökken.

Biokompozitok előnyei

A megfelelő hőstabilitású természetes szálakat biopolimerekhez adagolva az
alábbi kedvező tulajdonságokkal rendelkező termékek állíthatók elő:

- lebomló csomagolóanyagok,
- alacsony, átlagosan $1,5 \text{ g/m}^3$ -es sűrűségük folytán különösen kedvezőek könnyű autóiipari elemek (műszerfal, belső burkolati elemek) gyártásához,
- jó villamos szigetelő tulajdonságuk miatt villanykapcsolók, mobiltelefonok hátlapjai,
- gyorsétermekben használt műanyag tálcák.

A természetes szálak alkalmazásának további előnyei:

- a természetes szál feltárásához/visszanyeréséhez a szervesetlen, illetve a petrol-
kémiai alapanyagokra épülő szálakhoz képest kevesebb energiabefektetés
szükséges,
- a növényi eredetű természetes szálak szén-dioxid-megkötő képességük folytán
egyben szén-dioxid-tárolók is, mivel azt csak elégetésükkor adják vissza a
környezetnek,
- a természetes szálakkal készült alkatrészek az üvegszál-erősítésű termékek-
hez viszonyítva a járműipari törési tesztek mérései alapján kevésbé hajlamo-
sak a szilánkosodásra, emiatt az utasok számára nagyobb biztonságot nyújta-
nak,
- egyes biokompozitokkal készült termékek külleme félig áttetsző voltakna-
k köszönhetően dekoratív és tapintásuk kellemes.

A termelési kapacitás növelése és a bővülő piac következtében a ma még drágá-
nak számító biokompozitok ára a jövőben jelentősen csökken majd, amivel valódi al-
ternatívái lehetnek a petrolkémiai eredetű készítményeknek. Példa erre az a törekvés,
hogy az egyébként is jelentős beruházást igénylő szélerőművek rotorlapátjainak gyár-
tásához a kőolajbázisú gyanták helyett megújuló alapanyagokból készített polimereket
használjanak.

A bioműanyagok gyártásához szükséges természetes növényi alapanyagok ará-
nyának növelésével ráadásul az üvegházhatást előidéző szén-dioxid mennyiségének
jelentős mérséklésére is lehetőség nyílik.

Vitathatatlan, hogy a bioműanyag-ipar jelenleg csak jelentős külső finanszírozással működik. Támogatott piaccal azonban olyan dinamikus újítási hullám hozható működésbe, amely megfelel a környezettudatos elvárásoknak.

Összeállította: Dr. Pásztor Mária

Endres, H-J.; Koplin, T.; Habermann, Ch.: Technik und Umwelt vereint? = Kunststoffe, 102. k. 6. sz. 2012. p. 20–24.

Feldmann, M.; Berger, Ch. u. a.: Mut zur „grünen“ Lücke = Kunststoffe, 102. k. 6. sz. 2012. p. 28–32.

A Novamont nyerte az EUBIA 2016. évi díját

Az bioműanyagokkal foglalkozó olasz Novamont cég nyerte az (EUBIA, a brüsszeli székhelyű European Biomass Industry Association, Európai Biomassza-ipari Szövetség) 2016. évi díját, amelyet a 24. EUBCE-n (European Biomass Conference and Exhibition, Európai Biomassza Konferencia és Kiállítás) adtak át Amszterdamban.

Az EUBIA díját 2000-től évente adják át annak az európai cégnek, amely kiemelkedően járult hozzá a biomasszaipar kutatásáért és fejlesztésért.

A Novamont egyik fő terméke a biológiailag lebontható és komposztálható bioműanyag, a MATER-BI termékcsalád. A cellulóz, növényi olajok és ezek kombinációjával kifejlesztett termék több mint huszonöt éves munka eredménye. MATER-BI a hagyományos műanyagokhoz hasonló technológiákkal dolgozható fel: fröccsenhető, extrudálható, hőformázható.

A Novamont másik fő termékcsaládjába a megújuló forrásokból származó és biológiailag gyorsan lebomló MATROL-BI biokenőanyagok és zsírok tartoznak. Ezek alkalmazása optimális megoldást jelent az ökológiai szempontból érzékeny (mezőgazdasági, erdészeti, tengeri vagy városi) területeken üzemelő traktorok, mezőgazdasági gépek és hajók kenéséhez.

A Novamont bővíti a bioműanyagok gyártási kapacitásait, amelyek kisebb környezeti terheléssel járnak, ezáltal így biztosítva az erőforrások hatékony felhasználását azok teljes életciklusa alatt.

Az EUBIA 1996-ban alakult brüsszeli székhelyű non-profit szervezet. Intenzív együttműködést folytat Kínával, Brazíliával, Oroszországgal, latin-amerikai és karib-tengeri országokkal. Célja a biomassza ágazatban az ipari érdekek védelme, a jogszabályi feltételek kialakítása, új lehetőségek felkutatása, munkahelyteremtés és a környezetvédelem.

Az Európai Biomassza Konferencia és Kiállítás 1980 óta évente kerül megrendezésre különböző európai helyszíneken. Az idei eseményen is több mint 1400 vendég vett részt 81 országból. A kiállítók is több tucat országot, céget képviseltek.

J. P.

www.bioplasticsmagazine.com., NOVAMONT wins the EUBIA Award 2016., 2016-06-10
www.eubia.org