5.2 Megújuló nyersanyagból előállított műanyagok

Tárgyszavak: politejsav; poliészter; kukorica; burgonya; keményítő; gyártmányok; gyártók; gyártókapacitások; árak.

A megújuló nyersanyagból (elsősorban mezőgazdasági alapanyagból) előállított biopolimerekkel folyó kutatás az 1990-es évek eleje óta új lendülettel folytatódott. Az első komoly sikert a harmadik évezred első évei hozták meg. A kísérleti üzemek mellett egymás után indultak be a nagyüzemek. A biopolimerek termelése 2000-ben még mindössze 25 E t volt. A Freedonia piackutató és elemző csoport nemrég közzétett "Természetes polimerek" című tanulmánya 12,5%-os éves növekedést prognosztizált az USA-ban 2005-ig. Megfigyelők szerint a növekedés üteme Európában és Japánban még ennél is nagyobb lehet.

Politejsavalapú műanyagok

A politejsavat (polylactid acid, PLA) 50 évvel ezelőtt szintetizálták. Az utóbbi években különösen megnőtt az érdeklődés iránta, ami elsősorban a kiindulási alapanyagra vezethető vissza. A PLA alapanyaga a kukorica, amelyből biotechnológiai úton először a monomert (tejsavat) állítják elő, majd a tejsavat laktiddá dimerizálják, végül gyűrűnyitó polimerizációval nyerik a PLA-t. A *Cargill Dow LLC* cég két évvel ezelőtt félüzemi méretben kezdte meg a polimer gyártását. Az évi 6300 t elegendő volt a termék bemutatására és a potenciális partnerek kiválasztására, piackutatásra, piacfelmérésre. Ma a világon a Cargill Dow mellett csak két japán cég állít elő PLA-t: a *Mitsui Chemical* és a *Shimadzu Chemical*. A tokiói székhelyű vállalatok elsősorban japán piacra gyártanak, éves termelésük mindössze 450 t.

A *Cargill Dow LLC* 2001 őszén indította be 140 E t/év kapacitású új üzemét. Terveik szerint először csak két gyártósor kezdi meg működését, 2002-ben 80 E t/év kapacitással. A *Mitsui Chemical* céggel megállapodást kötöttek, így jövőben a japán cégnek is szállítanak PLA granulátumot bizonyos közös fejlesztésekhez. A megújuló nyersanyagra épülő gyártás révén kőolajat lehet megtakarítani, ami csökkenti a technológia széndioxid-kibocsátását. A másik előny a hulladékkezelésben jelentkezik, mivel a PLA komposztálható.

A *Cargill Dow* cég kísérleti üzemében előállított termékével az igények egy részét tudta csak kielégíteni. Japán megrendelői élelmiszer-csomagoláshoz és cukorkacsomagoláshoz használták a cég politejsav-alapú (PLA) fóliáit, Európában saláták és készételek csomagolásához az ebből hőformázott csomagolóeszközök váltak be. A terméket *NatureWorks* néven hozzák forgalomba. Számításaik szerint termékeik 35%-át Európában és Japánban értékesítik, a többit a hazai (amerikai) piacon. Kínálatukban szál és csomagolóeszköz egyaránt szerepel.

A PLA kémiai szerkezetét tekintve alifás poliészter, sűrűsége 1,25 g/cm^3. Sűrűsége a PET-hez (1,4 g/cm^3) és a PVC-hez (1,3 g/cm^3) áll közel. Erősen poláris jellegű műanyag, ezért apoláris műanyagokkal (pl. PE és PP) csak tapadásközvetítő réteg alkalmazásával társítható. Többrétegű termékben hegedőrétegként szerepelhet, mivel már 80 °C-on hegeszthető, és kedvező a meleg tapadása (hot-tack strength) is. Vízgőz- és gázzáró képessége a PET-hez és PVC-hez képest gyengébb *(1. táblázat),* ugyanakkor aromazárása és zsírállósága kiváló. Optikai tulajdonságai (átlátszósága és felületi fényessége) megegyezik a PET-évél és a cellofánéval.

1. táblázat

Különböző polimerből készített 25 μm vastag műanyag fóliák áteresztő képessége

A fólia alapanyaga	**Vízgőzáteresztő képesség g/m^2 · 24 h**	**Oxigénáteresztő képesség cm^3/m^2 · 24 h.bar**	**Széndioxid-áteresztő képesség cm^3/m^2 · 24 h.bar**
PLA	32,2	610	2800
PS-HI	152,9	4590–6120	–
PA 6	351,7	50	–
PET	15,3	50–100	230–380
PP	10,7	2290	–
PVC	30,6	76–300	300–760

A PLA fólia mechanikai tulajdonságai közel állnak a PET-éhez *(2. táblázat), és* a granulátum feldolgozható a meglevő PET ill. PP fóliát gyártó berendezéseken A kellő merevség lehetővé teszi a PLA termékek falvastagságának csökkentését. A PLA viszonylag magas ára miatt ez döntő szempont, hiszen a szélesebb körű felhasználás egyik fő akadálya az ár. Jelenleg 1 kg PLA ára 2,8–2,9 USD, de remélik, hogy a termelés felfutásával és a technológiai fejlesztések segítségével egy-két éven belül sikerül az árat 2 USD/kg körüli értékre csökkenteni.

Igen bíztatóak az édesiparral folyó tárgyalások, ahol jó eredményt értek el az egyedi, ún. pillangócsomagolással. A cukorkákat korábban cellofánba csa

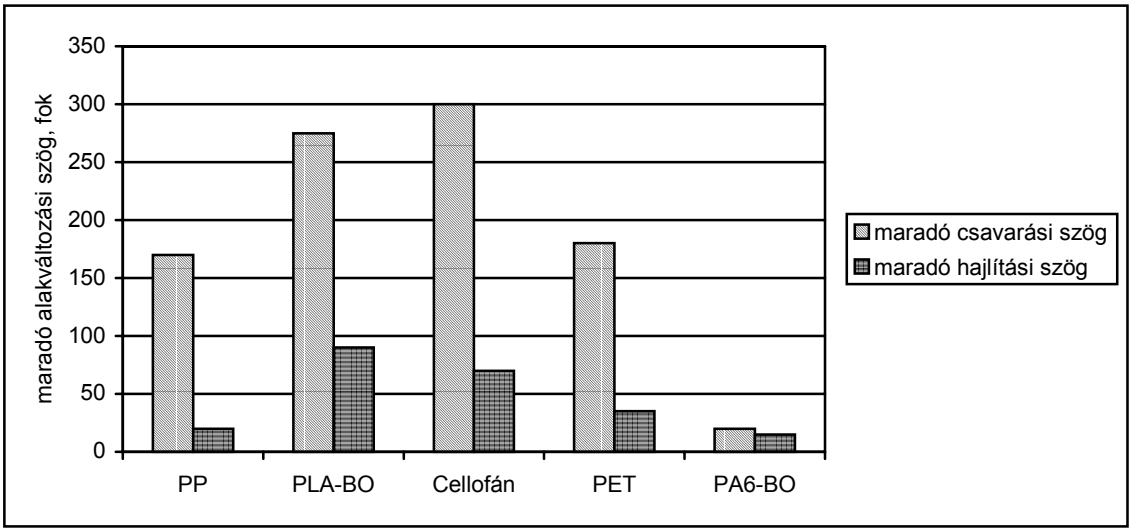
varták, de a két irányban nyújtott (PLA-BO) fólia komoly versenytársnak ígérkezik, amit csavarási és hajtogatási jellemzői támasztanak alá *(1. ábra).* A PLA-BO fóliát a japán Mitsui cég gyártja. A kétirányú nyújtás a PET nyújtáshoz használt berendezéseken történik; a nyújtási arány gyártásirányban 9-szeres, keresztirányban 16-szoros.

2. táblázat

A két irányban nyújtott fóliák jellemzői

Jellemző	**Egység**	**PLA**	**PP**	**PET**	**PA**	**Cellofán**
Sűrűség	g/cm^3	1,25	0,9	1,4	1,2	1,45
Homályosság	%	2,1	1–4	2–5	2–3	1–2
Szakítószilárdság[1/]	MPa	111,7	192,8[2/]	208,0[2/]	253,7	91,3[2/]
Rugalmassági modulus[1/]	MPa	3350	2436[2/]	3857[2/]	1852	4160[2/]
Szakadási nyúlás[1/]	%	160	110[2/]	140[2/]	125[2/]	23[2/]
Elmendorf tépőerő[1/]	g/25 μm	15	4–6	18	13	4

[1/] gyártási irányban
[2/] mediánérték



1. ábra A két irányban nyújtott és nyújtás nélküli fóliák maradó csavarási és hajlítási szöge (twist-angle retention, ill. deadfold-angle retention)

A *Cargill* cég jelenleg a molekulatömeg, a folyási index és a kristályossági fok változtatásával többféle minőségű granulátumot állít elő. A *NatureWorks*

4031D és 4041D fóliagyártásra alkalmas granulátum. Az előbbit a PP fóliák, az utóbbit a PET fóliák nyújtására szolgáló berendezéseken való feldolgozáshoz optimalizálták.

A *NatureWords 4060*–ból a többrétegű fóliák hegedőrétegét állítják elő. A jelenleg ismeretes négy-hétrétegű kombinációkban PA vagy PET hordozórétegen kívül egy tapadásközvetítő réteg szükséges a poliolefin hegedőréteg kialakításához. Amennyiben a termék nem igényli a jó gázzáró képességet (pl. nem érzékeny oxigénnel szemben), lehetséges a csak PLA-ból álló kombináció előállítása. A jó aromazárás mellett nem kell számolni aromaprofil-változással sem. A *NatureWords 4050* különböző zsugorfóliák, címkék előállítására alkalmas. A vékonyabb PLA-BO fóliák mechanikai tulajdonságai megegyeznek a vastagabb PET fóliáéval. Fajlagos felületi energiája 38 dyn/cm^2, eszerint felületkezeléssel vagy felületkezelés nélkül nyomtatható. Optikai tulajdonságai jobbak, mint az PS-O, a PET és a PVC fóliáké.

A hajlékony fóliák mellett kétféle lemezből hőformázott csomagolóeszközöket is előállítottak: a főleg amorf szerkezetű polimerből (*NatureWorks 2000D*) kristálytiszta, átlátszó poharat, míg a nagyobb kristályossági fokú (*NatureWorks 2100D*) termékből opálos gyorséttermi eszközöket. Néhány környezetileg érzékenyebb országban, pl. Ausztriában és Svédországban, a gyorséttermekben PLA-ból készült salátás tálcákat, ivópoharakat használnak, míg Olaszországban a rövid minőségmegőrzési idejű készítményeknél vezették be kísérletképpen.

A PET palackok gyártásához alkalmazott fröccsöntéses nyújtva–fúvással a *NatureWorks 7000D* granulátumból PLA palackot állítottak elő. Mivel a palack vízgőz- és gázzáró képessége nem éri el sem a PET, sem a PP, sem a PVC értékét, a fröccs-fúvással előállított csomagolóeszközök alkalmazása a rövid minőségmegőrzési idejű termékekre korlátozódik, pl. étkezési olaj, mélyhűtött készítmények.

A *Cargill Dow* részére a *Plastics Technologies Inc*. egy speciális palackformát tervezett, és kidolgozta a gyártástechnológiáját is. Az egyadagos tejespalack alja erősítéssel készül, és az eddigi adatok alapján 5-10 napos minőségmegőrzési időt garantálnak a termékre. Terveik között olyan fejlesztés szerepel, amelynél a palack, a záróelem és a címke egyaránt PLA-ból készül, vagyis a csomagolóeszköz anyagát tekintve egynemű.

A gyengébb vízgőz- és gázzáró képességen a fólianemesítésnél már bevált módszerekkel próbálnak javítani. Ezek között a fémgőzölés alumíniummal, a SiO_x „üvegbevonat” vagy a legújabb nanokompozitok kipróbálása szerepel. A PLA viszonylag nagy sűrűségét habosítással próbálják csökkenteni. A *Cargill Dow* a második generációs gyártástechnológia kidolgozásától azt reméli, hogy a megújuló erőforrások bevonásával és az előállítási költségek csökkentésével a jövőben versenyképessé válhat a PLA valamennyi környezeti előnyével együtt.

Megújuló forrásokon alapuló más műanyagok

Az olaszországi székhelyű *Novamont* cég 2001-ben indította be harmadik gyártósorát, amely megkétszerezi *Mater-Bi* nevű keményítőalapú poliészter-termékének eddigi gyártását, és ezzel eléri a 20 E t/év termelést. A *Mater-Bi* nagyüzemi előállítását 1995-ben kezdték meg, azóta a termelés és eladás 35%-kal nőtt. A termék ára jelenleg 1,25–4,0 euró/kg között mozog. Az új gyártósoron elsősorban fóliát fognak gyártani. A *Mater-Bi* bevásárló- és hordtáskák alapanyaga, amelyet 1998-ban vezettek be Európában, 1999-ben pedig a mezőgazdasági takarófóliát hozták forgalomba. A fúvott és öntött PE-LD fóliát gyártó sorok alkalmasak a keményítőalapú kopoliészter előállítására. Nagy-Britanniában 2001 októberében kezdték meg a *Mater-Bi* élelmiszeripari alkalmazását. Olaszországban borospalackok csomagolásához régóta használják a hablemezeket, Ausztriában pedig a McDonald's gyorséttermekben vezették be a fröccsöntött evőeszközök használatát. 2002-es terveik között a habtálcagyártás szerepel, jelenleg a gyártósor kipróbálása folyik.

A biopolimer legjelentősebb alkalmazási területe az ömlesztett párnázóanyag. A *National Starch and Chemical Co.* megvette a Novamont technológia licencét, és keményítő alapanyaggal látja el a további licenctulajdonosokat. 16 üzemben évi kb. 15 E t párnázóanyagot állítanak elő. 2002-ben további 6 üzem kezdi meg működését, ami 20%-os kapacitásnövekedést jelent.

A biopolimerek szélesebb körű elterjedésének kétségtelenül legnagyobb akadálya viszonylag magas áruk, bár kétségtelenül egyre nő az igény iránt uk. A hollandiai *Rodenburg Biopolymers* cég kísérletet tett az árcsökkentésre. Azt remélik, hogy *Solanyl* nevű termékük versenyképes lesz a hagyományos szintetikus műanyagokkal, sőt 3-5 év alatt még olcsóbb is lehet azoknál. Reményeiket arra alapozzák, hogy a *Solanyl* alapanyaga burgonyahéj, ami olcsó élelmiszeripari hulladék. A keményítőt tisztítás nélkül, fermentálással részlegesen hidrolizálják, az alapanyagból vékony falú (0,5 mm-es) terméket, pl. virágcserepet, szabályozott hatóanyagú műtrágyát tartalmazó pálcikákat állítanak elő. Az alapanyagnak jellegzetes szaga van, ami a jelenlegi felhasználásnál nem okoz problémát, de a későbbiekben igyekeznek kiküszöbölni ezt a jelenséget. A 7 E t/év kapacitású Solanyl gyártóüzem 2000 májusában kezdte meg a termelést, 2001 januárjában pedig megkezdték egy 40 E t/év kapacitású üzem tervezését.

A *Procter&Gamble* és a *Kaneka Corp*. (Japán) 2001 októberében kötött megállapodást a poli(3-hidroxi-butirát—ko-3-hidroxi-hexanoát) (PHBH) gyártásáról. Ez a vegyület lesz a *Nodax* család első tagja, amely kereskedelmi forgalomba kerül. Az alapanyag tulajdonságai igen közel állnak a standard PE-LLD-éhoz. A PHBH a C_4/C_{20} szénatomszámú poli(hidroxi-alkanoát) (PHA) kopolimercsalád legrövidebb szénláncú tagja. A butirát/oktanoát kopolimer és a butirát/hexanoát/oktanoát terpolimer tulajdonságaiban hasonlít az igen jó

minőségű PE-LLD –hez és PET-hez. Az alapanyagból fólia, szál és nemszőtt textil állítható elő hagyományos műanyag-feldolgozó eljárásokkal. A gyártás nyersanyaga olcsó melléktermék, hulladék. A japán cég három éven belül kívánja kidolgozni azt a PHBH gyártástechnológiát, amelytől a termelés felfutását várják. A Procter&Gamble több termelőüzem létesítésében és üzemeltetésében vesz részt, ezek teljes kapacitása 50 E t/év.

A PHA kutatásában és gyártásában érdekelt másik cég, a *Metabolix* 1993 óta foglalkozik fermentációval, és 2001 májusában megvásárolta a *Monsanto* cég *Biopol* gyártását. A fejlesztés alatt álló *Cleanburn* nevű termék fém- és kerámiaporok kötőanyagaként alkalmazható, de 2002 első félévében ömledékragasztóként is forgalomba akarják hozni. A cég saját bevallása szerint tisztában van azzal, hogy a PHA gyártása fermentációval nem alkalmas tömegtermelésre. Tervei között olyan génmódosított növény előállítása szerepel, amely alifás poliésztert termel. 2001 októberében 14,8 M USD-vel indult öt éves kutatási tervük felét az USA Energiaügyi Minisztériuma állja. Céljuk olyan genetikailag módosított növény előállítása, amely 15-20% poliésztert tartalmaz. Előzetes számítások szerint 1 kg előállítása mindössze 0,7–1,1 USD-be kerülne. A növényi poliészterből fóliát, szálat vagy fröccsöntött terméket lehet előállítani.

A DuPont-nál most van folyamatban a nemrég kereskedelmi forgalomba került *Sorona 3GT* poliészter átállítása megújuló nyersanyagra. Az eredetileg szálgyártásra tervezett poli(butilén-tereftalát)-ból (PBT) fröccsöntött termékek is előállíthatók. A technológiát először kőolajra dolgozták ki, de már 2000 nyarán sikerült kukoricakeményítő fermentációjával 1,3-propándiolt nyerni. A technológia kidolgozása várhatóan 2002 első negyedévében fejeződik be. Előzetes számítások szerint a gyártás 25%-kal, a beruházás 50%-kal lesz olcsóbb a jelenlegi technológiánál. A 25–50 E t/év kapacitású *Sorona 3GT* üzem megindítása 2003-ban várható.

A McDonald's korábban kagyló formájú PS habtálcába csomagolta hamburgerét. Emiatt a környezetvédők céltáblája volt, aminek hatására áttért a papírcsomagolásra. Nemsokára azonban újra megjelent a kagyló formájú habtálca, minimális műanyagtartalommal. Az *EarthShell Corp.* által kidolgozott technológiával mészkőből, vízből, burgonyakeményítőből (élelmiszeripari melléktermék) és újrahasznosított papírpépből kenyértésztához hasonló állagú masszát állítanak elő. A pillekönnyű csomagolóeszközöket (kagyló alakú habtálca, kehely, tányér és pohár) fűtött fészkekben, gőzzel formázzák. A műanyag bevonat vagy bélés megakadályozza, hogy a csomag átnedvesedjék vagy átzsírosodjék, de használat után nem akadályozza meg a csomagolóeszköz lebomlását. A bevonáshoz több cég termékét próbálták ki, ezek közé tartozott *a DuPont Polyester Specialty Resins* cég *Biomax* kopoliésztere és az *Eastman Chemical Co.* cég *Eastar Bio* kopoliésztere. A bevonat növeli a habtálca szilárdságát és nyomtatható. A DuPont cég poliészterkutatással foglalkozó részlege időközben csatlakozott az EarthShell-hez, és együtt fejlesztették ki

a csomagolóeszköz bevonására alkalmas hajlékony nedvesség- és zsírálló fóliát. Az eddigi kísérletben 465 étterem vett részt, amelyekben mintegy 20 millió adagot szolgáltak ki.

(Haidekker Borbála)

Leaversuch, R.: Renewable PLA polymer gets "green light" for packaging uses. = Plastics Technology, 48. k. 3. sz. 2002. p. 50–55.

Rosenzweig, M.: New offerings, lower costs. = Modern Plastics International, 31. k. 12. sz. 2001. p. 44–45.

The Burger clamshell is back and it's biodegradable. = Plastics Technology, 48. k. 3. sz. 2002. p. 56.

MŰANYAG ÉS GUMI

a Gépipari Tudományos Egyesület,
a Magyar Kémikusok Egyesülete
és a magyar műanyag- és gumiipari vállalatok
havi műszaki folyóirata
Az 2002. 11. szám tartalmából:

Szálerősítéses polimerkompozitok tribológiai eredetű szálelválási jelenségének végeselemes modellezése

Higrotermikusan lebontott térhálós PUR hulladékok alkalmazása gumikeverékekben

A műanyag hulladékok kezelésének helyzete és kilátásai

Fatigue properties of elastomers – parameter dependence and criteria

Eine Laborabriebmethode zur Voraussage des Staßenabriebs an PKW-Reifen

Műanyagipari hírek és újdonságok

Szerkesztőség: 1371 Budapest, Pf. 433.
Telefon: (36-1) 201-7819, 201-2011/1451
Telefax: (36-1) 202-0252

HÍR

Divatos biztonsági öv

A világ első biztonsági „divatövét” a belgiumi OrangTiga cég készítette. A gyártásához felhasznált négyféle műszaki műanyagot – amelyet a DuPont cég gyárt – funkciójuk és esztétikus megjelenésük alapján választották ki.

Az öv fő alkotója a Hytrel márkanevű hőre lágyuló poliészterelasztomer, amely rugalmas, szilárd, a bőrhöz hasonlóan meleg fogású és kopásálló. Matt, szemcsés felülete miatt több éves használat után sem veszít kellemes megjelenéséből.

A hagyományos fémcsat évszázadok óta változatlan. Ezt forradalmasította a magas műszaki színvonalú, új tervezésű műanyag csat, amely tökéletesen megfelel a célnak, kényelmes, biztonságos, szórakoztató és a felhasználó önkifejezésének egy formája. A gépkocsi krómozott ablakletekerő karjához hasonlóan a csatot is krómbevonatú, ásványi anyaggal töltött poliamidból, Minlon-ból készítették. Mivel ez az öv leginkább látható része, fontos hogy látványos legyen. Az OrangTiga eredetileg fémből készítette volna a csatot, de megismerve a poliamid tulajdonságait, kisebb tömege, olcsósága és egyszerűbb gyártása miatt emellett döntött. A krómbevonatú poliamid sokkal tetszetősebb, mint bármilyen fém, és legalább olyan erős.

Az övcsat újonnan kifejlesztett poliacetál (Delrin) gombja egy ujjnyomással megoldja az övet. Az öv megszorítása is hasonlóan gyors és egyszerű; csak át kell húzni a csaton, és rögziteni kell a gombbal. Az öv maradék vége láthatatlanul eltűnik a csat szívós, PET-ből (Rynite) készült, belsejében.

Magát az övet a PET-re ráfröccsöntött elasztomerből, kétalkotós eljárással készítik. Mivel az öv teljes hossza 1 m, vastagsága 4,2 mm, forrócsatornás technológiával, több beömlési ponton keresztül juttatják be a polimert a szerszámba.

(Macplas International, 2002. 2. sz. febr. p. 52–53.)

EGYÉB IRODALOM

Sall, K.: Smaller is better. The automotive industry is driving the commercialisation of nanocomposite grades. (Egyre népszerűbbek az autógyártásban a nanokompozitok.) = European Plastics News, 29. k. 3. sz. 2002. p. 14.

Schicht auf Schicht. Alu-Verbundrohre im Bereich Sanitär- und Heiztechnik. (Alumíniummal rétegelt műanyag csövek a szaniter- és fűtéstechnikában.) = Plastverarbeiter, 53. k. 4. sz. 2002. p. 46.