

Élénk az érdeklődés a biológiailag lebomló műanyagok iránt

A megújuló anyagok fejlesztését elsősorban a fenntartható fejlődést szolgáló szükségszerűség indokolta. Az erősödő környezetvédelmi aggályok fokozatosan bővülő piacot eredményeztek, amelyen a hagyományos poliolefinekkel vetélkedő rugalmaságú és szívósságú biológiailag lebomló típusok is megjelentek. Alkalmazhatóságukat döntően meghatározzák a biológiai lebomlásukat befolyásoló tényezők.

Tárgyszavak: biológiailag lebomló műanyag, lebomlási körülmények, környezetbarát észterezés, mechanikai tulajdonságok, piaci árak

A tartósan fejlődő gazdaság a forgalomban lévő fosszilis termékek mellett fokozottan igényt tart a megújuló alapanyagokra épülő bioműanyagokra. A jelenlegi zöldgazdasági fejlesztési irányzat nagymértékben támogatja a természetes nyersanyagokból készült szálasanyagokkal erősített biológiailag lebomló műanyagok innovatív kutatását. A megújuló energiaforrások alkalmazásának jogosultságát a technikai fejlődés eredménye és a jelenlegi piaci körülmények mellett a fenntartható fejlődés szükségszerűsége indokolja. A biodegradálható és a biobázisú műanyagok szerepe jelenleg még nem egyértelmű, fejlesztésük és alkalmazásuk a kezdeteknél tart.

Mi is az a bioműanyag?

A berlini székhelyű **European Bioplastics** szerint a műanyag akkor minősül bioműanyagnak, ha biológiai alapú, biológiai úton lebomlik, vagy mindkét tulajdonsággal rendelkezik. A „bioalapú” szó nem azonos a „biológiailag lebomló” kifejezéssel. A „bioalapú” jelölés azt jelenti, hogy az alapanyag vagy termék részben, vagy egészben biomasszából (elsősorban növényekből: kukoricából, cukornádból vagy cellulózból) származik. A biológiai lebomlás olyan kémiai folyamat, amelynek során valamely anyag a természetben előforduló mikroorganizmusok vagy gombák, CO₂, természetes vagy tengervíz, metán, ásványi sók, biomassza hatására – adalékanyagok hozzáadása nélkül – természetes alapanyaggá alakul, bomlik. A biológiai lebomlás időtartama függ:

- a műanyag molekuláris szerkezetétől,
- a lebomlás körülményeitől.

Általánosságban bioműanyagoknak a biológiai úton komponenseire lebomló polimereket nevezik, amelyek alapvetően háromféle anyagcsoportba sorolhatók:

- Bioalapú, vagy részben bioalapú, de biológiailag nem lebomló hőre lágyuló műanyagok:
 - polietilén = PE, polipropilén = PP, polietilén-tereftalát = PET;
 - bioalapú, nagy műszaki teljesítményű „polimerek”: PTT (poli-trimetilén-tereftalát) Green Energy, és a TPC-ET = Thermoplastic Polyester Elastomer – Hytrel
- Biológiai alapú, biológiailag lebomló bioműanyagok: politejsav = PLA, poli(hidroxi-alkaonát) = PHA, poli(hidroxi-butirát) = PHB, poli(butilén-szukcinát) = PBS.
- Fosszilis erőforráson alapuló biológiailag lebomló műanyag: polibutilén-adipát tereftalát = PBAT.

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 hőalaktartósságuk és kedvezőtlen nedvességfelvevő képességük miatt a petrolkémiai nyersanyagokból gyártott termékekhez képest szűkebb felhasználási körben alkalmazhatók. A fosszilis anyagokkal szemben erősödő környezetvédelmi aggályok miatt a gyengébb tulajdonságok javítása céljából elsősorban megújuló forrásból származó erősítőanyagok jöhetnek szóba.

Biológiai úton komponenseire lebomló polimerek

1. Keményítő az egyik talán legismertebb, olcsó, megújuló és kémiai könnyen módosítható biopolimer. Ezért nem meglepő, hogy a keményítő és származékai egyre nagyobb figyelmet kapnak, mint a hagyományos kőolaj alapú műanyagok más biológiailag lebomló alternatívái. Közülük a kukorica-, burgonya-, tápióka- és búzakeményítő a legelterjedtebb és legolcsóbb keményítőfajták. A különféle keményítőket a bioműanyagok előállításához többféle módon alkalmazzák:

- alapanyagként,
- adalékanyagként,
- habosító anyagként,
- termoplasztikus polikeményítőként (TPS),
- keményítőblendként.

A keményítőblendekből TPS-sel, vagy kémiai módosítással nagyrészt biológiailag lebomló, 40–60% keményítőt tartalmazó poliésztert állítanak elő.

A fenntartható műanyagok továbbfejlesztéséhez legígéretesebb jelölteknek a keményítőt és annak alifás biopoliszterekkel és cellulózszármazékokkal való keverékeit tartják. A keményítő a cellulózhoz hasonlóan kondenzációs polimernek tekinthető, mivel hidrolíziséből glükózmolekulák keletkeznek. A keményítő biológiailag teljesen lebomló, bőségesen rendelkezésre álló, olcsó és a növényekben fotoszintézis útján szén-dioxidból és vízből regenerálódik. A módosítás nélküli keményítőből készülő bioműanyagok azonban rossz fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek: hidrofilek és könnyen oldódnak vízben, nedvesen meglehetősen gyenge mechanikai tulajdonságokkal, száraz állapotban pedig törékenységgel jellemezhetők. 150–200 °C-on dolgozhatók fel, magas üvegesedési hőmérsékletük ($T_g = 80\text{ °C}$) következtében nagy az átkristályosodásra való hajlamuk, és szárításkor észrevehetően zsugorodnak. A keményítőt az alacsony húzószilárdság és a nagy vízfelvétel mérséklése céljából TPS-sel és biológiailag lebomló poliészterrel keverik.

A keményítő ridegsége hő és nyíróerő hatására különböző természetes lágyítókkal, például glicerinnel, glikollal és szorbittal való keveréssel, valamint kémiai úton észterezéssel, vagy éterezéssel **csökkenthető.** A mechanikai tulajdonságok nagymértékben javíthatók a polimer főláncra ojtott többfunkciós monomerekkel és az ezt követő térhálósítással. Ezek a kémiai módosítások a keményítőt vízben oldhatatlanná teszik, és javítják annak merevségét és szakítószilárdságát. A legtöbb ilyen eljárás azonban nem környezetbarát. A keményítő környezetbarát térhálósító észterezését magas hőmérsékleten több hidroxilcsoporttal is reagálni képes természetes vagy bioalapú savakkal – mint a citromsav, a borostyánkősav vagy az itakonsav – végzik, így az észterezés a keverék (film) szárítási szakaszában történik. A keverékek általában glicerint vagy más polioloikat tartalmaznak, amelyek szintén reagálnak a disavakkal, azaz a polioldószerre lánchosszabbítóként és lágyítószerként funkcionál.

A keményítő-poliészter keverékek kompatibilitásának javítása érdekében gyakran alkalmaznak erős hidrogénkötésű és a mechanikai tulajdonságokat is javító vegyületet, például **PVA-t és ojtott keményítő-polimereket**. Ezek nem veszélyeztetik a keményítő biológiai lebontását, és számos kompozíció teljes mértékben kompozitálható, sokkal jobb az ütésállóságuk és a méretstabilitásuk. A poliészter-keményítő keverékek azonban kevésbé szilárdak, mint a térhálósított keményítő. A jellegzetes keverékek keményítőtől, PVA-ból (vagy kopolimerből), glicerinből és karbamidból állnak, biológiailag teljesen lebomlóak, mechanikai tulajdonságaik az LDPE és a HDPE közé sorolhatók. A módosított és nem módosított keményítőt gyakran keverik más bioalapú polimerekkel a tulajdonságaik javítása vagy a költségeik csökkentése céljából. Az ezekből a műanyagokból készült fóliák gyakran átlátszóak, rugalmasak és jó vagy elfogadható fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek.

A keményítők és a keményítőblendek fő alkalmazási területei a csomagolóipar, a vendéglátószektor, valamint az agrárium. A magas keményítőtartalmú keményítőblendek a nagy vízgőz áteresztőképességük miatt csak száraz és nem higroszkópos élelmiszerek csomagolására alkalmasak. Közülük néhány típust higiéniai cikkek, textilek és gyógyászati termékek csomagolására is használnak. 2020-ban 394 570 tonna keményítő bázisú, tisztán TPS komponensre épülő (**Agrana Stärke GmbH**, Pischelsdorf – Ausztria, **Rodenburg Biopolymers**, Oosterhout – Hollandia, **Novamont**, Novara – Olaszország, **BioTech**, USA által gyártott) bioműanyagot forgalmaztak 1,5–4,0 EUR/kg áron.

2. PLA – politejsav – polilaktid – pontosabban politejsavészter, amelyet növényekből, elsősorban magas keményítőtartalmú gabonafélékből (kukorica, rizs, búza) állítanak elő tejsavas erjesztéssel és polikondenzációval, vagy pedig gyűrűfelnitással járó dilaktid polimerizációjával. A PLA – kopolimer (L- és D-laktid) tulajdonságai a sztereokémiai összetétel szerint változnak. Nagyobb racém (optikailag nem aktív, a fény polarizációs síkját nem elforgató vegyület) tisztaság jobb tulajdonságokkal járó, magasabb kristályosodási fokot eredményez. A hagyományos fosszilis bázisú műanyagokhoz hasonlóan a molekulatömeg befolyásolja a biopolimer tulajdonságát. Átlátszó, kristályos, hőre lágyuló poliészter, olvadáspontja 155 °C körüli. 60 °C feletti hőmérsékleten biodegradálható, ezért csak ipari körülmények között bontható le, a házilagosan végzett komposztálás hatásfoka nem kielégítő.

A magasabb szilárdsági jellemzők, nagyobb merevség, magasabb üvegesedési hőmérséklet és olvadáspont mind a kristályosodás mértékével, mind a molekulatömeg-értékkel szabályozhatók. Az amorf állapotú PLA – a legtöbb biopolimerhez hasonlóan – kitűnő átlátszósággal rendelkezik, míg kristályos állapotban opálösszé válik. A politejsav magas húzószilárdsági és rugalmassági modulus értékekkel, míg nagyon alacsony alakváltozási hajlammal jellemezhető. Alkalmazhatóságának nagymértékben határt szab a mindössze 60 °C-os hőalaktartóssága. A PLA kitűnő karcállóságú, biokompatibilis, zsírral, vízzel és alkohollal szemben jó ellenállóképességgel rendelkezik. Számos szerves oldószerben oldódik.

Leggyakrabban eldobható, egyszer használatos tárgyakat készítenek belőle (evőeszköz, pohár), vagy egyéb hétköznapi használati tárgyakat (tálca, tál, virágcserep), de alkalmas például implantátumok készítésére is, valamint kompozit alapanyagként is szolgálhat. Alkalmas lehet a hagyományos fosszilis alapú (például polisztirol) habok kiváltására. Jelentős fejlesztések folynak a politejsavból készült szálak gyártására és felhasználására a textiliparban, ruházati, egészségügyi, lakástextil-anyagok és műszaki textíliák gyártására, mert ezek hulladéka biológiailag lebomlik. Az European Bioplastics adatai szerint 2020-ban 397 450 tonna politejsavat gyártottak, amelyet 3,5–7 EUR/kg fogyasztói áron forgalmaztak. Legnagyobb politejsav előállítók

közé a **NatureWorks**, Plymouth, Minnesota – Egyesült Államok, **Total Corbion**, Gorinchem, Hollandia és **Toray**, Chuo City, Tokió, Japán cégek sorolhatók.

3. PHA poli(hidroxi-alkanoátok) – nagyon változatos tulajdonságprofillal rendelkező, részlegesen kristályos alifás poliészterek. A mintegy 150 különböző specifikus alkanoátokból (butirát, valerát, hexanoát) álló csoport jellemzőit főleg az alifás lánchossz határozza meg. A természetben mikroorganizmusok, valamint a génmódosított növények termelik, valamint a fontosabb tápanyagok rostjaiban akár 80% mennyiségben tartalék anyagokként raktározódnak.

A legfontosabb anyagcsoportot a szénhidrátok, a szacharóz és a fruktánok alkotják, amelyek oldott formában főleg az amiloplasztokban raktározódnak. A raktározási fehérjék elsősorban a magvakban képződnek. A lipidek folyékony olajként vannak jelen a növényekben, mivel nagy arányban tartalmaznak telítetlen zsírsavakat. A lipidek, mint fő raktározó anyagok, egyes algákban és egyes növények (például a len, az olajrepcse, a ricinus, a napraforgó és a földimogyoró) termésében fordulnak elő. A lipidek tárolhatók a sziklevelekben vagy – mint az olajbogyó esetében – a pépben.

A legismertebb PHA tagok a poli(hidroxi-butirátok) PHB: poli(3-hidroxi-butirát) [P(3HB)], poli(3-hidroxi-valeriát) [P(3HV)], és poli(3-hidroxi-hexanoát) [P(3HHx)], illetve ezek kopolimerjei. Mechanikai tulajdonságaik hasonlóak a PLA-éhoz, de ugyanolyan könnyen degradálódnak, mint a TPS. A PHB hátrányos tulajdonságai kémiai-fizikai módosítással csökkenthetők, sőt, másfajta biopolimerrel kopolimerizálva pedig akár minimalizálhatók. A kémiai módosítással mérsékelhető a kristályosodás mértéke, az üvegesedési hőmérséklet, az olvadáspont, és ezzel együttesen a lebomlási körülmények is kedvezőbbé válnak. Másfajta biopolimerekkel összehasonlítva a PHA ipari kompozitálhatósága nagyon kedvező, talajban, természetes vízben és tengervízben is előnyösen lebomlik.

A PHA-t előnyösen alkalmazzák a gyógyászatban, a mezőgazdaságban, műszaki cikkek előállításához, a kozmetikában és a higiénia területén. Piaci ára a polimer típusától és a minőségétől függően 10–25 EUR/kg között mozog, amely a többi biopolimeréhez képest a költséges fermentációs eljárások, valamint derítési folyamatok miatt lényegesen magasabb. Az utóbbi évek nyersanyaghiánya is hozzájárult a poli(hidroxi-alkanoátok) áremelkedéséhez. 2020-ban a European Bioplastics közlése alapján a **TianAn Biopolymer**, Kína, a **Kaneka**, Belgium és a **Biomer Technology Kft.**, Veszprém együttesen 35 900 tonna PHA-t dobtak piacra.

4. PBS - poli(butilén-szukcinát) – a borostyánkősav monomer és 1,4-butándiol kétlépcsős polikondenzációs reakciójában szintetizált lineáris poliészter, 45% kristályos fázist tartalmazó szemikristályos polimer. Minkét alapkomponens előállítható megújuló nyersanyagokból. A kereskedelemben ez idáig csak 50%-ban biobázisú BPS típusok vannak forgalomban. Csekély mennyiségű izocianát hatására a termék szakadási nyúlása beállítható a poliolefinnek szakadási nyúlási értékre. Mechanikai tulajdonságai összehasonlíthatók a polietilénével, az üvegesedési hőmérséklete $T_g = -30\text{ °C}$, az olvadási hőmérséklete 110–120 °C közötti érték. Víz hatására nagyon lassú lebomlási folyamat kezdődik el, anaerob körülmények között nem bomlik.

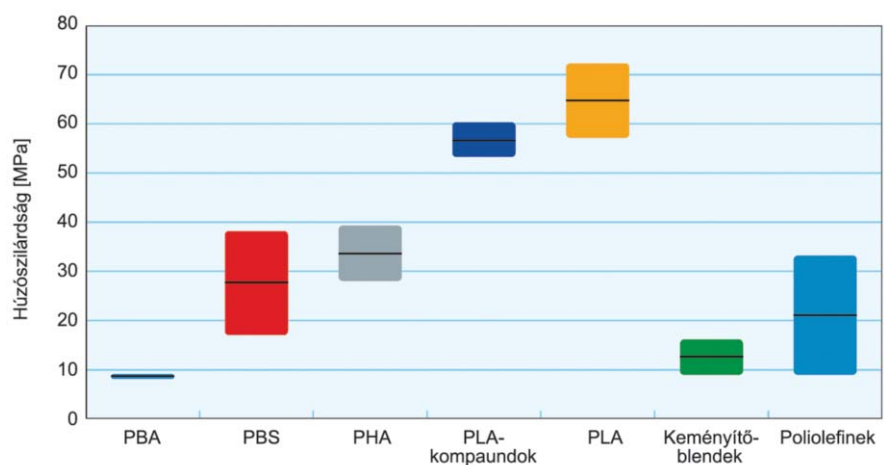
A PBS-t a csomagolóiparban, a mezőgazdaságban főleg talajtakaró (mules) fóliákhoz, textíliák készítéséhez, valamint a vendéglátószektorban használják fel, de az utóbbi években a gyógyászatban is egyre növekvő mennyiségben alkalmazzák. A piaci igényeket elsősorban a **Mitsubishi Chemical Europe GmbH**, Németország és a **Tunhe**, Kína cégek szolgálják ki. A 2020-ban forgalmazott PBS mennyiség 86 500 tonnára növekedett, amelyet 6–11 EUR/kg áron értékesítettek.

5. PBAT poli(butilén-adipát-ko-tereftalát) – alifás-aromás poliészter, amely fosszilis bázisú alapanyagokból, adipinsav-butándiol monomerekből és tisztított tereftálsavból származik, mégis biológiailag lebomlik. A poli(éter-tereftalát) PET és a poli(butilén-tereftalát) polimerizációs folyamatával megegyező kémiai reakció szerint állítják elő. A szakértők a PBAT fizikai tulajdonságait (nagy rugalmasság és csekély merevség) leginkább a kissűrűségű polietilénnel (PE-LD) hasonlítják össze, amelynek olvadáspontja 115 °C, hőállósága 230 °C körüli. A PBAT jó ipari komposztálhatósággal rendelkezik, a talajban lebomlása megfelelő, azonban természetes és tenger vízben lassabb lebomlást tanúsít.

A PBAT egyik nagy piaca a talajtakaró (mulcs) fóliák iránti egyre növekvő kereslet, amelylyel a növények környezetében a nedvesség megőrzését és a gyomosodás megakadályozását biztosítják. A másik előnyös alkalmazási terület a komposztálható szemeteszsákok gyártása, amely vendéglátóipari területen, valamint háztartási élelmiszer- és udvari hulladékgyűjtésnél rendkívül hasznos és környezetkímélő. A PBAT iránti fokozott érdeklődés ösztönözte a német **BASF** céget a mechanikai tulajdonság javítására. A BASF 2009 óta forgalmazza a 85% PBAT-t és 15% PLA-t tartalmazó biológiailag lebomló készítményt, amely a fóliának merevséget kölcsönző PLA hozzáadásával komposztálható bevásárlótáska előállítását tette lehetővé. 2020-ban főleg a BASF és a **Jinhui Zhaolong**, Kína által gyártott 285 000 tonna PBAT-t forgalmazták a piacon 3,5–5,5 EUR/kg áron. A műanyagtermékek környezetbarátibb növekedésére számítva új ázsiai szereplők jelennek meg a PBAT piacán.

A biológiailag lebomló műanyagok az ipari műanyagok egy részének alternatívájaként használhatók. Ennek alátámasztására az **Institut für Naturstofftechnik**, TU Németország mérési adatainak felhasználásával a biológiai hatásra lebomló műanyagok (keményítőblendek, a PLA, valamint PLA keverékei, PHA, PBS és PBAT) és a poliolefinek alkalmazását meghatározó mechanikai tulajdonságok (húzószilárdság, rugalmassági modulusz, a szívósságra jellemző ütőhajlító szilárdsági értékek) összehasonlítását az 1, 2, 3 ábrákon mutatjuk be. Az 1. és a 2. ábrákon a politejsav (PLA) és a PLA keverékek elsőrangú húzószilárdsága és rugalmassági modulusza a többi anyagéhoz képest kirajzolódik, amely nyomatékosan igazolja alkalmasságát a lebomló szálanyagok előállítására. A 3. ábrán ábrázolt Charpy-féle ütőhajlító szilárdság értékek egyértelműen alátámasztják, hogy a biológiailag lebomló PBS és a keményítőblendek dinamikus igénybevételrel szemben a hagyományos poliolefinekkel azonos módon viselkednek.

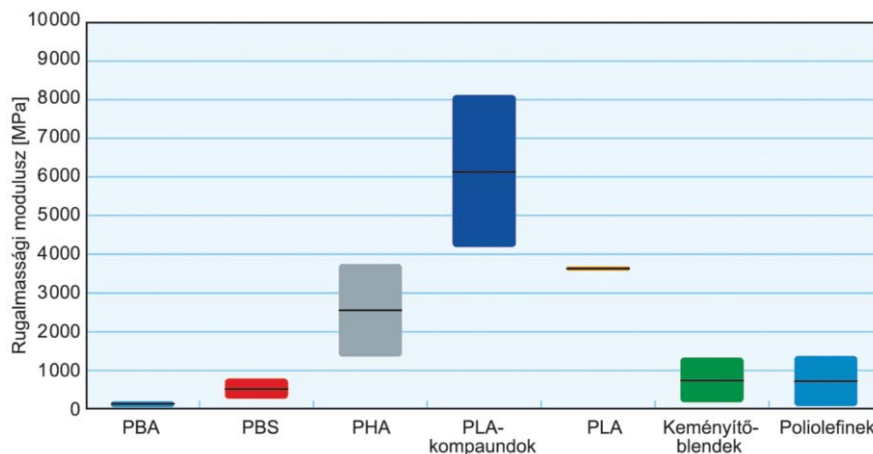
Mára a bioműanyagok és a biológiailag lebomló műanyagok a fosszilis energiával való takarékoskodás bajnokai lettek. Nem csak a lebomlaskor keletkező hulladékok könnyű kezelhetősége miatt váltanak ki megkülönböztetett figyelmet a környezetvédelem területén, hanem mert főleg megújuló alapanyagaik



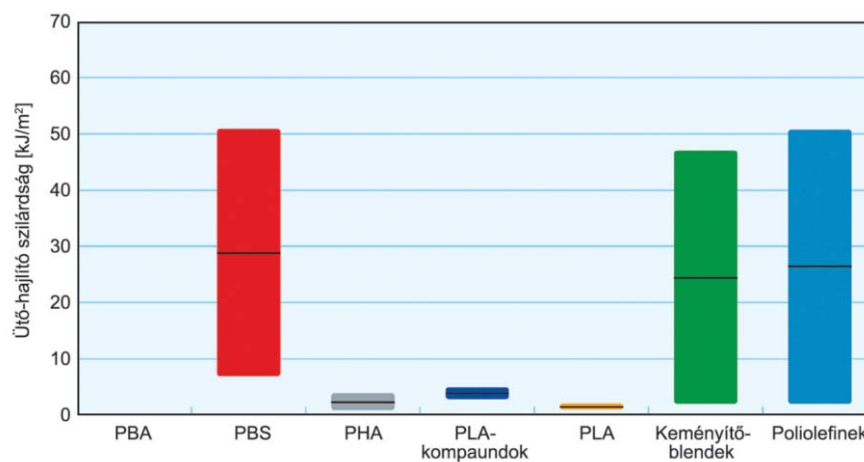
1. ábra. Biológiai hatásra lebomló műanyagok és poliolefinek húzószilárdságértékeinek összehasonlítása.

révén és energiatakarékos előállításukkal jelentősen mérsékelhető a légkörbe kerülő CO₂ mennyisége. A kezeletlen műanyag-hulladék világszerte felbecsülhetetlen mértékű szennyeződés forrása, amely újrafeldolgozással csak részben mérsékelhető, de a hulladék eltüntetéséhez nem elegendő. A szárazföldön, folyókban, tengereken, óceánokon felgyülemlett főleg fosszilis alapanyagokból készült csomagolóanyagokból keletkezett terjedelmes mennyiségű műanyag-hulladék ártalmatlanítása jelentős globális környezetvédelmi probléma.

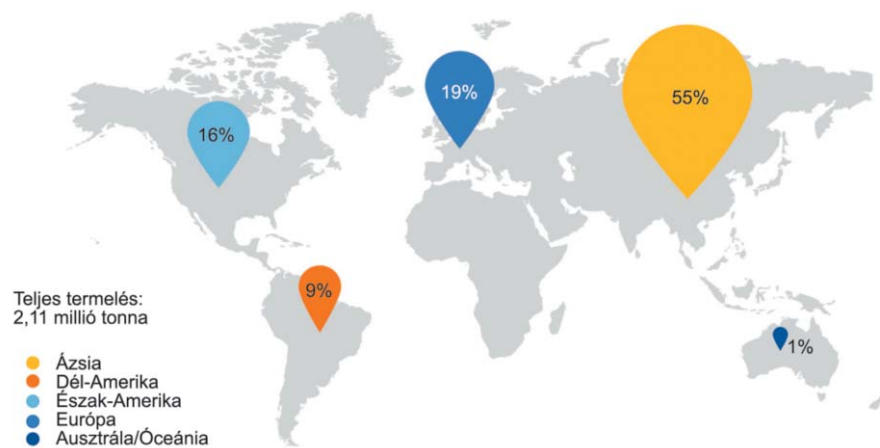
Ma már a biológiailag lebomló műanyagok piaca figyelemreméltó változáson megy keresztül. Kedvező felhasználhatóságuk elsősorban a csomagolóiparban, a mezőgazdaságban, a vendéglátószektorban megkérdőjelezhetetlen, továbbá egyre gyakrabban nyernek alkalmazást a gyógyszerkapszulák előállításánál, valamint a műtételnél. A 4. ábra a **European Bioplastics, Nova Institut** közleményében megjelent 2018. évi globális bioműanyag termelés regionális eloszlását szemlélteti. Jóllehet, ez a statisztikai felmérés



2. ábra. Biológiai hatásra lebomló műanyagok és poliolefinok rugalmassági modulus értékeinek összehasonlítása.



3. ábra. Biológiai hatásra lebomló műanyagok és poliolefinok ütő-hajlító szilárdsági értékeinek összehasonlítása.



4. ábra. A globális bioműanyag termelés regionális százalékos eloszlása 2018-ban.

a globális bioműanyag termelést mutatja be, azonban a termelés regionális eloszlása jól tükrözi a fejlődő világban megvalósuló műszaki fejlődés magas színvonalát.

A környezetbarát biológiailag lebomló műanyagtermékek fogyasztói preferenciáinak változása, valamint a csomagolóanyagok és komposztálható zacskók egyre növekvő felhasználása miatt a feltörekvő piacokon – az ázsiai, Csendes-óceániai térségben – várható leginkább térhódításuk, amely a megújuló alapanyagok gazdag kínálatára is valószínűsíthető. A biológiailag lebomló műanyagok hagyományos műanyagokhoz viszonyított magas ára, valamint csekélynek mondható gyártási mennyisége várhatóan hátráltathatja a piac növekedését.

A **Research and Markets** 2019-es forrásokból származó hírek a biológiailag lebomló műanyagok globális piacát 2026 végére 6 milliárd USA \$-ra jósolják, míg a **Business Wire** 2022. augusztusi sajtóközleményében az előrejelzések 2030-ra 10 milliárd USA \$-t prognosztizálnak.

Összeállította: Dr. Pásztor Mária

E. Sykacek, T. Auinger, N. Mundiger: Wo zerfällt er denn, der Kunststoff? = Kunststoffe, Special Biokunststoffe 11, 2021. p. 20–23.

Biobasierte und biologisch abbaubare Kunststoffe, letöltve: 2022.06.24.

<https://www.umweltbundesamt.de/biobasierte-biologisch-abbaubare-kunststoffe#haufig-gestellte-fragen-faq>