

Novi trendovi u bioplastici

Privedila: Jelena PILIPOVIĆ

Trends in bioplastics

Interest in bio-based plastics is closely connected to the price of oil and it is a key driver for demand of bio-based polymers. The government legislation and incentives are also strong drivers, and many companies have mandated increased use of "renewably sourced" materials in their products. This article describes the new trends in bioplastics, developing of new bio-based materials, and advances in production. In particular, the paper describes the issues related to the development of bioplastics.

Službeno se interes za bioplastiku povezuje s višom cijenom nafte i ostalih fosilnih izvora potrebnih za proizvodnju plastike. Upravo zbog toga mnoge tvrtke u svojim proizvodima povećavaju upotrebu materijala iz tzv. obnovljivih izvora. Također, sve se više razvija koncept *kružnoga gospodarstva*, odnosno gospodarstva temeljenog, među ostalim, na primjeni bioplastike, ponovnoj upotrebi proizvoda, recikliranju materijala i smanjenju stakleničkih plinova, u odnosu na trenutačno *linearno gospodarstvo*, odnosno gospodarstvo temeljeno na izradi i upotrebi predmeta te bacanju otpada. Bioplastika trenutačno ovisi o manje od 0,01 % ukupne globalne poljoprivredne površine. Jedan od glavnih izazova za bioplastiku je natjecanje s fosilnim izvorima (koji su također proizvodi prirode), a može stajati od 10 do 100 % više od tradicionalne plastike, ovisno o stupnju i vrsti kemijskog spoja koji se proizvodi. Neke kemijske tvrtke proizvode konvencionalnu plastiku od nekonvencionalnih sirovina kao što je etanol fermentiran iz šećerne trske ili izravno upotrebljavaju CO₂ i CO, dok druge razvijaju nove monomere upotrebom druge kemijske fermentacije. Pri tome treba naglasiti kako riječ bioplastika nije ograničena na biorazgradljivu ili kompostabilnu plastiku izrađenu od uzgojenih materijala kao što su kukuruz ili škrob, nego se primjenjuje i na plastiku na osnovi fosilnih izvora koja je biorazgradljiva, plastiku iz uzgoja koja nije nužno biorazgradljiva i plastiku koja sadržava materijale i na osnovi fosilnih izvora i bilja koji se i mogu ili ne mogu razgraditi.

Prema tome, klasifikacija bioplastike je sljedeća: postoji plastika na biosnovi, koja naglasak stavlja na izvor materijala – ugljikove gradivne blokove, a ne na ponašanje nakon vijeka trajanja proizvoda, te biorazgradljiva plastika,

koja naglasak stavlja na ponašanje nakon vijeka trajanja proizvoda. Plastika na biosnovi ne mora nužno biti biorazgradljiva. Etilen dobiven od etanola identičan je onomu od fosilnih izvora pa se tako ni plastika na osnovi bioetilena ne razlikuje od one na osnovi fosilnih izvora. Tako je npr. *Ecoflex* primjer fosilne plastike na fosilnoj osnovi koja je biorazgradljiva i kompostabilna unutar maksimalno 180 dana. Sadržaj biosnove je težinski udio ukupnog ugljika u materijalu s biosnovom. Trenutačno, međutim, ne postoji službena minimalna granica za materijal s biosnovom koja je potrebna da plastika, zapravo, bude bioplastika. Očekuje se da će globalni kapaciteti proizvodnje bioplastike rasti 400 % od 2012. do 2017. godine uz znatnu promjenu sastava proizvodnje bioplastike, od 53 % s biosnovom/nerazgradljivom bioplastikom u 2015. do 80 % do 2017. godine (slika 1). Vodeći bioplastični materijal je poli(etilen-tereftalat) (PET) na djelomičnoj biosnovi, koji čini oko 39 % globalnih proizvodnih kapaciteta bioplastike. Impresivnu stopu rasta pokazuje i biorazgradljiva plastika koja uključuje polilaktid (PLA), mješavine škroba i biorazgradljive poliestere.

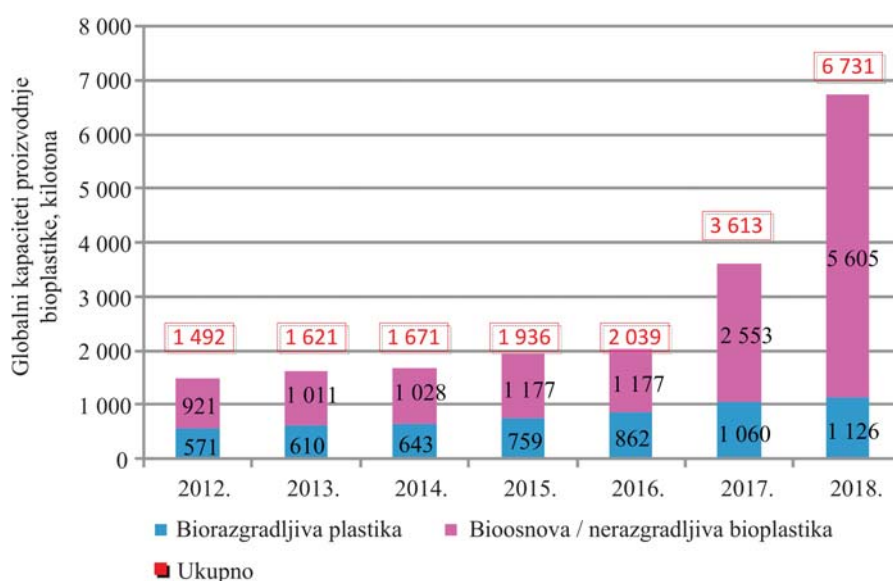
U razvoju bioplastike javljaju se sljedeća pitanja:

- nepostojanost (volatilitnost) cijene nafte: ravnotežu između ponude i potražnje fosilnih izvora na svjetskom tržištu može poremetiti bilo koji incident ili kriza te uzrokovati golem rast ili pad njihove cijene
- viša cijena u usporedbi s cijenom tradicionalne plastike: zbog jeftinijih fosilnih izvora

bioplastika stoji od 10 do 100 % više od tradicionalne plastike, ovisno o stupnju i vrsti kemijskog spoja, kao npr. *Braskemov zeleni* polietilen (PE) čija je cijena viša 66 %

- loše označavanje ili izostanak označavanja: potrošači još potpuno ne shvaćaju recikliranje, a zbrka je još veća kada se u priči pojave i biorazgradljiva i kompostabilna plastika. Kako bi se smanjila nesigurnost obilježavanja bioplastike, proizvođači bioplastike aktivno traže strožu regulaciju trenutačnih procesa certificiranja.
- mogućnost recikliranja: pri recikliranju tradicionalne plastike javljaju se onečišćenja bioplastikom koja snižavaju svojstva reciklata; dostupnost industrijskih postrojenja za kompostiranje: bioplastika kao što je polilaktid (PLA) kompostabilna je samo pri temperaturama koje se mogu postići isključivo u industrijskim postrojenjima za kompostiranje
- skepticizam prema funkcionalnim sposobnostima bioplastike i dobiti za okoliš: naglasak na ekološku korist koja nije potkrijepljena dokazima kod potrošača izaziva skepticizam
- pretjerano oslanjanje na prehrambene kulture: potrebno je prijeći na lignocelulozne kulture; npr. nova bioplastika visokih performansi razvijena u tvrtki *NEC* s osnovom od nusproizvoda od poljoprivredne obrade, stabljikama i ljuskama oraha, imat će mali utjecaj na proizvodnju usjeva hrane.

Novi postupci kao što je pretvaranje šećerne trske izravno u polilaktid (PLA) u jednom koraku, a



SLIKA 1 – Globalni kapaciteti proizvodnje bioplastike

ne, kao što je trenutačno, u dva koraka, snizuju troškove proizvodnje i donijet će nove bioproizvode na tržište. Kako bi se dodatno poboljšala ukupna učinkovitost i trajnost bioplastike, sve se više upotrebljavaju dodaci i mješavine. Sve veći broj biopolimera daje više izbora postupaka miješanja te će dovesti do više inovacija – miješanje je važan put za poboljšanje svojstava biopolimera zato što fermentacija koju omogućuju živa bića ne pruža lako promjene kvalitete na način na koji to petrokemijske sinteze čine. To također rezultira hibridnim materijalima koji kombiniraju biomaterijal s konvencionalnim.

Novi bioplastični materijali i napredak u proizvodnji

Dobar primjer bioplastične sirovine je izosorbid. To je kemikalija na biosnovi izrađena od škroba koji je održiv, netoksični diol za plastiku i ima široku primjenu, npr. može se upotrijebiti u polikarbonatu bez bisfenola A (BPA) i poliesteru na biosnovi. Iako izosorbid kao derivat sorbitola nije novi proizvod, dugo se smatrao previše kompliciranim za pročišćavanje u kemijskoj industriji. Tvrtna *Roquette Frères*, globalni lider u prerađivačkoj industriji škroba, velik trud ulaže u istraživanje upotrebe izosorbida kao obnovljivog diola za raznu fosilnu plastiku i bioplastiku. U suradnji s tvrtkom *Mitsubishi Chemical* razvili su *Durabio* (slika 2), trajni polikarbonat na osnovi bioizosorbida koji kombinira prednosti polikarbonata (PC) i poli(metil-metakrilata) (PMMA). Takav materijal ima odlična optička svojstva, u kombinaciji s visokom čvrstoćom i sadržajem na biosnovi. *Mitsubishi Chemical* godišnje proizvede do 20 000 tona *Durabija*.

Zatim, obradom bioplastičnih mješavina i smjesa razvijen je poliamid (PA) na biosnovi s rejonskim vlaknima. Takva kombinacija vlakana i biopoliamida visokih performansi, koje je komercijalizirala tvrtka *Evonik*, na tržište je donijela ojačan kompozit s visokim biosadržajem. Rejon je biovlakno proizvedeno od regenerirane celuloze od ostataka drva. Iako dodavanje staklenih vlakana poboljšava mehanička svojstva polimera, u slučaju polimera na biosnovi upotreba stakla kao sustava ojačanja smanjuje biološki sadržaj smanjujući time ekološku prednost. Dva tipa poliamida (*Terra HS* i *Terra DS*)

(slika 3) iz biopoliamidnih proizvoda *Vestamid Terra* čine matricu ovih novih kompozita, i to: – *Terra HS* je PA6.10 – sadržava oko 60 % biosirovina – *Terra DS* je 100 % na biosnovi PA10.10 – sa svojstvom između standardnoga kraćeg lanca PA6 i dugolančanog PA12 visokih performansi.

I Terra HS i *Terra DS* proizvode se, barem djelomično, od nejestivog dijela biljke ricinusova ulja. Oba materijala ojačana su staklenim vlaknima uz sadržaj stakla od 30 do 65 %. Dok upotreba stakla učinkovito snižava biosadržaj, upotreba prirodnih vlakana dovodi do bitnog pogoršanja ojačavanja, a može izazvati neugodan miris u gotovom proizvodu, kao i lošiju toplinsku postojanost proizvoda te nisku postojanost na vlagu. Materijali od poliamida *Vestamid Terra* potvrđeni su kao materijali na biosnovi po DIN ISO 10694; 1996-1908, metodom datiranja ugljikom-14 za provjeru podrijetla biosnove ugljika. Materijali *Vestamid Terra* s rejonskim vlaknima zadržavaju visok biosadržaj uz odličnu sposobnost ojačavanja. Viskozna vlakna dobivaju se isključivo od drvnih ostataka (otapanjem celuloze) pa se time također temelje na biosirovinama. U usporedbi s poliamidom ojačanim staklenim vlaknima, novi biopoliamid ojačan rejonom ima bitno poboljšanu bilancu ugljika. Na primjer, ušteda ugljikova dioksida uz sustav rejonskih vlakana PA10.10 s 30 % sadržaja vlakana je 57 % viša nego uz PA66 (alifatski poliamid) s 30 % staklenih vlakana.

Konačno, tvrtka *Weyerhaeuser*, globalni lider u proizvodnji celuloznih vlakana, razvila je bioplastični kompozit *Thrive*, odnosno polipropilen ojačan celuloznim vlaknima izvučenima iz stabla (slika 4 i tablica 1).

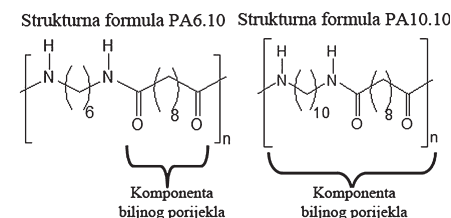
Prednosti celuloznih vlakana *Thrive* u odnosu na ojačanja staklenim vlaknima su:

- obnovljivi sadržaj prema cilju održivosti
- niže energijske potrebe tijekom obrade
- sniženje specifične težine od 6 do 9 % pri istom opterećenju
- kraće vrijeme ciklusa kalupljenja (do 30 %) za dijelove sa srednjim i debelim stijenjkama
- niža abrazivnost, što smanjuje trošenje kalupa.

Prednosti celuloznih vlakana *Thrive* u odnosu na druga biovlakna kao što su drvo, konoplja i sisal (vrsta agave) ili biopunila poput drvnog brašna i pšenične slame su:

- viša čvrstoća i krutost
- pouzdana opskrba
- postojana boja
- blag miris.

Primjena kompozita polipropilena ojačanog celuloznim vlaknima je široka, npr. u automobilskim dijelovima, uredskom namještaju, kućanskim aparatima, malim i velikim uređajima, industrijskoj robi i potrošačkim osobnim proizvodima.



SLIKA 3 – Kemijske strukture *Terra HS PA6.10* (lijevo) i *Terra DS PA10.10* (desno)

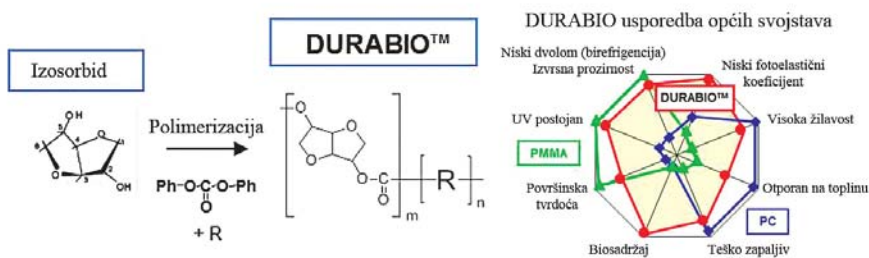


SLIKA 4 – Celulozna vlakna *Thrive*

Moguća su punjenja celuloznim vlaknima između 10 i 40 %, pomiješana s čistim ili recikliranim PP-om i kompatibilizatorom (e. *compatibilizer*). Maseni protok taljevine (MFR) u rasponu je između 5 i 35. Kompozit je dostupan i kao kompozitni granulati za primjenu u postupcima kalupljenja i u obliku predsmjese (koncentrata) za prilagođene smješalice. Osim trenutno dostupne PP mješavine, tvrtka *Weyerhaeuser* radi i na mogućnosti miješanja celuloznih vlakana s nizom fosilnih biopolimera, uključujući i akrilonitril/butadien/stiren (ABS), polietilen niske gustoće (PE-LD), polietilen visoke gustoće (PE-HD), poli(vinil-klorid) (PVC), polilaktid (PLA) i druge polimere na biosnovi.

Tvrtka *RheTech Inc*, koja se bavi smješavanjem plastomera, dodala je vlakna agave i kokosa svojoj liniji ojačanih poliolefina (drvom, rižinim ljuskicama, lanom), a proširila je liniju proizvoda na biokompozit ojačan drvnim vlaknima na osnovi PE-HD matrice od šećerne trske (tvrtke *Braskem*). Vlakna agave, inače nusproizvod pri proizvodnji tekile, daju čvrstoću, krutost i jedinstvenu estetsku kvalitetu vlakana.

Tržište bioplastike, temeljeno na bioizvorima ugljika, razvija se iz kompostabilne jednokratne upotrebe prema širokoj i trajnoj primjeni s višim zahtjevima uporabljivosti.



SLIKA 2 – Kemijska struktura *Durabija* (lijevo) i usporedba svojstava (desno)

TABLICA 1 – Usporedba svojstava celuloze u odnosu na polipropilen ojačan staklenim vlaknima

	PP nemodificiran	PP s 30 % celuloznih vlakana	PP s 30 % staklenih vlakana
Specifična gustoća, m ⁻³	0,91	1,01	1,12
Rastezna čvrstoća, MPa	32	45	55
Savojni modul, MPa	1 379	2 758	4 826
Temperatura postojanosti oblika (455 kPa), °C	107	142	154

Primjeri razvojnih smjerova primjene biosadržaja

Projekt financiran iz europskih izvora *Wheylayer 2*, kao nastavak projekta *Wheylayer 1*, koji je uspješno razvio proteinski premaz od sirutke za plastične folije kako bi se u ambalaži zamijenila trenutačna upotreba slojeva barijernih na kisik, temelji se na razvoju održive barijere u foliji za pakiranje te industrijalizaciji i komercijalizaciji novog materijala. Pošlo se od spoznaje da se u Europi kao nusproizvod proizvodnje sira godišnje proizvede oko 50 milijuna tona sirutke, a gotovo 40 % toga se baci. Također, velik je problem za prehrambenu industriju oksidacija masti, ulja i ostalih sastojaka hrane, koja je odgovorna za proizvodnju hrane lošijeg okusa, mirisa, boje i bez hranjivih tvari. Dakle, zaštita od kisika važan je uvjet za pakiranje hrane. Dok poliolefinske folije kao što su polietilen (PE) i

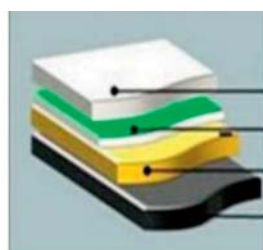
polipropilen (PP) pružaju odličnu zaštitu od vlage, ipak ne pružaju adekvatnu barijeru za kisik. Stoga se upotrebljavaju višeslojni materijali, najčešće poliolefinske folije prevučene ili laminirane etilen/vinil alkoholom (EVOH) ili poli(viniliden-kloridom) (PVDC). Rezultat je relativno skupa folija za pakiranje s izvrsnim svojstvima zaštite koju je gotovo nemoguće učinkovito reciklirati zbog teškoća u odvajanju različitih slojeva. Prevlaka *Wheylayer* postiže vrhunska svojstva zaštite od kisika i vlage u usporedbi s većinom druge bioplastike, približavajući se tako plastici kao što je EVOH. Postignuta je brzina prijenosa kisika niža od 2 cm³/(m² d bar) i brzina prijenosa vodene pare niža od 20 g/(m² d bar) za debljinu sloja sirutke od 100 μm (slika 5).

Ovojnica plastične folije također ima prihvatljiv mehanički integritet. Za razliku od koekstrudi-

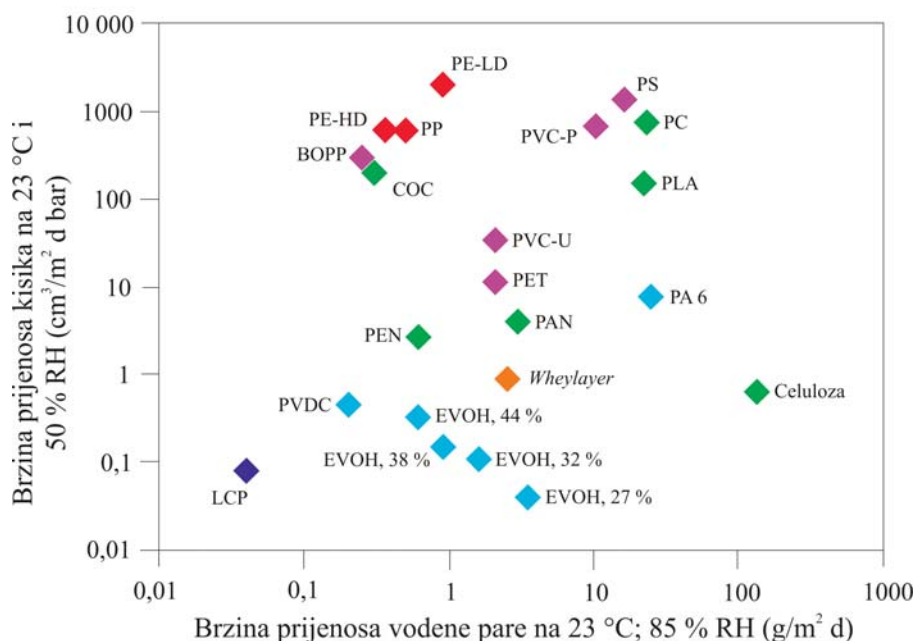
rane višeslojne folije s EVOH-om, *Wheylayer* primjenjuje lakiranje i sušenje u proizvodnom postupku *reel-to-reel* (kontinuirana proizvodnja savitljive podloge prilikom koje prolazi između dva pomična valjka materijala). U postupku recikliranja premaz od sirutke lagano se uklanja s pomoću enzimskog pranja. Pranje je već dio redovite operacije recikliranja gdje se u recikliranju upotrebljava otopina za pranje koja sadržava deterđente za uklanjanje masnoća i nečistoća iz plastičnog otpada. Istraživanja su pokazala da je moguće potpuno otapanje barijernog sloja od podloge bez zaostataka.

Nadalje, ubrzava se razvoj poli(etilen-tereftalata) na 100 %-tnoj biosnovi. Godišnje se proizvede oko 50 milijuna tona PET-a za upotrebu u folijama i bocama za pakiranje, vlaknima netkanog tekstila, smolama i tekstilu u automobilske industriji. PET je obično načinjen od 15–30 % etilenglikola i 70–85 % tereftalatne kiseline. Tvrtke *Coca-Cola*, *Ford Motor Co*, *Heinz*, *Nike* i *Procter&Gamble* osnovale su stratešku radnu skupinu *Plant PET Technology Collaborative (PTC)*, usmjerenu ubrzanju razvoja i upotrebe materijala i vlakana od PET-a na 100 % biljnoj bazi. Takav izdržljivi i lagani PET upotrebljava se u raznim proizvodima i materijalima, uključujući platenke, odjeću, obuću te automobilsku tkaninu i sagove. Njihova suradnja temelji se na uspjehu boce *Coke's Plant-Bottle* (slika 6). Za sada se samo etilenglikol proizvodi na biosnovi. To znači da se brazilska šećerna trska, odnosno melasa etanola, u Indiji pretvara u etilen, a u Indoneziji polimerizira u PET. Etilenglikol na biosnovi čini oko 30 % PET-a na biosnovi. BioPET ima ista svojstva i funkcije te se može reciklirati kao i tradicionalni PET. Boca na biosnovi *PlantBottle* uvedena je da bi se smanjila ovisnost o fosilnim izvorima, uz smanjenje potencijalne emisije ugljikova dioksida koji proizvode PET platenke.

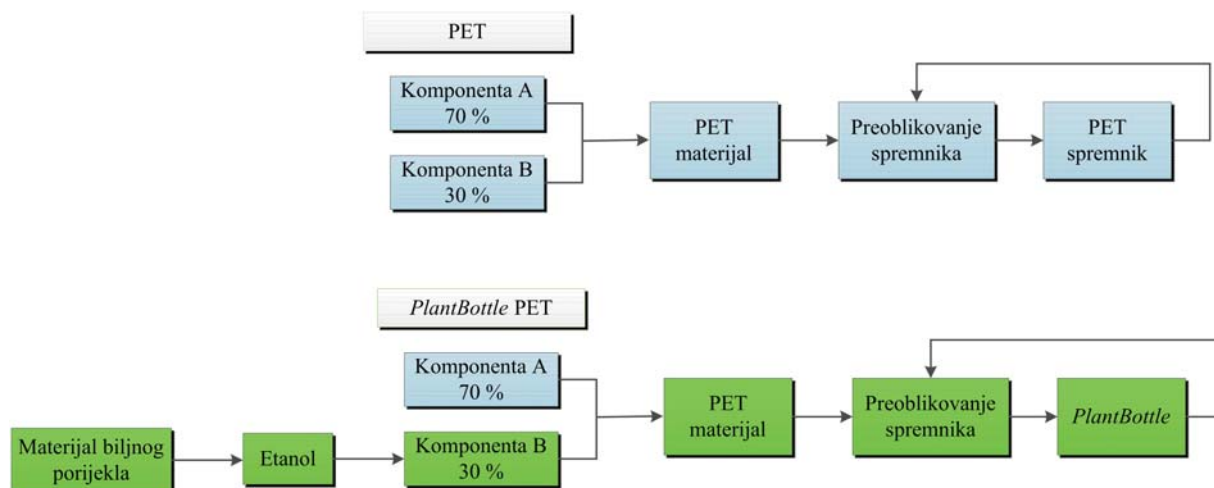
Naposljetku, valja spomenuti bioizoprenski kaučuk. Izopren se uglavnom upotrebljava za proizvodnju sintetskog kaučuka i u proizvodnji elastoplastomera. U svijetu se trenutačno upotrebljava oko 900 000 tona izoprena, otprilike 60 % za pneumatike, 30 % za ljepila i 10 % za medicinske proizvode ili proizvode za osobnu njegu. Nekoliko kemijskih tvrtki koje se bave proizvodnjom gumenih pneumatika pokušava razviti jeftinu biomasu temeljenu na bioizopre-



PE - 20 μm
Ljepilo - 1-3 μm
Wheylayer - 10 μm
PET - 12 μm

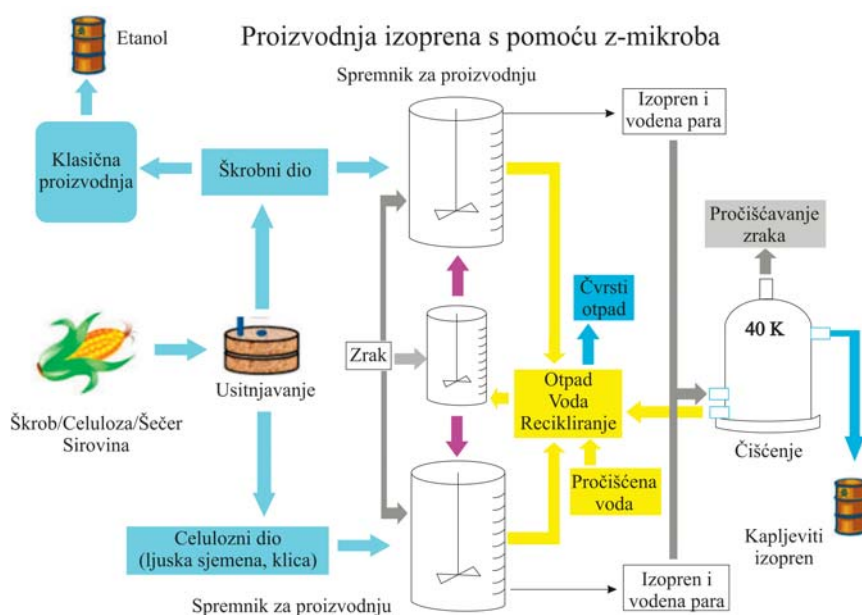


SLIKA 5 – Konstrukcija slojeva *Wheylayerove* barijerne folije (gore lijevo), folija (gore desno) i usporedni prikaz prijenosa kisika i vode (dolje)



SLIKA 6 – Postupak proizvodnje boce PlantBottle

nu, koja će pružiti sirovinu za proizvodnju sintetskog poliizoprena, ali i stabilizaciju troškova, smanjenje ovisnosti o fosilnim gorivima i prirodnim izvorima kaučuka te poboljšati utjecaj na okoliš. Tvrtna *Goodyear Tire & Rubber Company*, jedan od najvećih svjetskih korisnika izoprena za proizvodnju sintetskog kaučuka i elastomera, pokušava razviti bioizopren te je pokazala prototip pneumatika izrađenog od monomera bioizoprena. Tvrtna *Ajinomoto i Bridgestone* zajednički će pokušati razviti izopren upotrebom biomase. Tvrtna *Ajinomoto* već je uspješno proizvela bioizopren procesom fermentacije, a tvrtka *Bridgestone* od njega je proizvela poliizoprenski kaučuk. Tvrtna *Aemetis* također razvija izopren na bioosnovi s pomoću aerobnoga morskog organizma (e. *Saccharophagus degradans 2-40*, zaštitnog znaka Z-mikrob) (slika 7).



SLIKA 7 – Proizvodnja bioizoprena s pomoću Z-mikroba

Brzo određivanje umreživosti i stupnja umreženja polimera

Pripremla: Đ. Španiček

Umreživanje polimera ireverzibilan je proces kojim se duge lančane makromolekule povezuju kemijskim vezama. To takve materijale čini krućima, ali otpornijima na mekšanje pri zagrijavanju. Zato je umreživanje uobičajen postupak kojim se poboljšavaju mehanička, toplinska i kemijska svojstva. Najbolji je primjer umreženi polietilen (PE-X) koji je postao dobra zamjena poli(vinil-kloridu) za izradu cijevi ili umreženi poliamid široke primjene u automobilskoj industriji.

Postoji i širok raspon sustava materijala koji očvršćuju umreživanjem, kao što su npr. matrice za vlaknima ojačane polimerne kompozite. Stupanj umreženja odlučujuće utječe na proces formiranja takvih kompozita. Do sada se stupanj

umreženja uglavnom određivao metodom koja se temeljila na kemijskim reakcijama između analiziranog materijala i dodanog reagensa. Glavni nedostatak metode je dugotrajnost, više od osam sati u slučaju uobičajenog ispitivanja, prije negoli se dođe do kvantitativnih rezultata. Osim toga, osobito vezano za pripremu ispitaka, postupak ne dopušta 100-postotnu kontrolu.

Süddeutsche Kunststoff-Zentrum (SKZ) u Würzburgu sada istražuje drukčiju metodu određivanja stupnja umreženja plastomera i duromera. Istraživači Centra istražuju primjenu nuklearne magnetske rezonancije (NMR) kao mogućnost neraznog ispitivanja jer je sigurnija i mnogo brža od dosadašnjih standardnih metoda i omogućuje *inline* kontrolu procesa.

U novom projektu, koji financira *Savezno ministarstvo ekonomije i energije* preko njemačke *Federacije udruga za industrijsko istraživanje*, istražit će se mogućnosti i ograničenja metoda neraznog određivanja stupnja umreženja orijentiranih na proces umreživanja. Istraživanja će se provoditi na širokom rasponu različitih umreženih sustava uzimajući u obzir respektivne različite značajke sustava. Cilj projekta je odrediti je li NMR pogodna metoda kao alternativa standardnim metodama ispitivanja zbog jednostavnog rukovanja i veće mobilnosti te signifikantno kraćeg vremena mjerenja.

www.skc.de/en/news/5583.Networking_plastics.html