

VT-NRK Toepassing bioplastics

Verbeteren van de technische eigenschappen van PLA-folies

In het kader van de Meerjarenafspraak energie-efficiency (MJA)

Karin Molenveld
Gerald Schennink

Rapport nr. 1021

Colofon

Titel	VT-NRK Toepassing Bioplastics – PLA folies
Auteur(s)	Karin Molenveld, Gerald Schennink
AFSG nummer	1021
ISBN-nummer	978-90-8585-406-7
Publicatiedatum	Februari 2009
Vertrouwelijk	Nee
OPD-code	OPD 07/255
Goedgekeurd door	Dr. A. van der Bent

Agrotechnology and Food Sciences Group
P.O. Box 17
NL-6700 AA Wageningen
Tel: +31 (0)317 475 024
E-mail: info.afsg@wur.nl
Internet: www.afsg.wur.nl

© Agrotechnology and Food Sciences Group

Deze publicatie is openbaar en is mede tot stand gekomen met financiële ondersteuning van Senter Novem en de Federatie Nederlandse Rubber, lijm- en Kunststoffindustrie (NRK). De uitgever aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele fouten of onvolkomenheden.



Het kwaliteitsmanagementsysteem van Agrotechnology and Food Sciences Group is gecertificeerd door SGS International Certification Services EESV op basis van ISO 9001:2000.

Inhoudsopgave

1 Inleiding	4
1.1 Doel van het project	4
1.2 Technische aspecten	4
1.3 Uitvoering	5
2 Achtergrond informatie bioplastics	6
2.1 Inleiding	6
2.2 Hernieuwbare polymeren	6
2.3 Biodegradeerbaarheid	7
2.4 Beschikbaarheid	7
2.5 PLA (Poly lactic acid, polymelkzuur)	8
2.5.1 Grondstoffen en productie	8
2.5.2 Eigenschappen	8
2.5.3 Verwerking	9
2.5.4 Toepassingen	9
2.5.5 Verkrijgbaarheid en prijs	9
3 Probleemstelling en concepten	10
3.1 Inleiding	10
3.2 Kick-off meeting	10
3.3 Probleemstelling	10
3.4 Concepten	11
4 Experimentele resultaten A&F	13
4.1 Inleiding	13
4.2 Resultaten kneedexperimenten	13
4.3 Resultaten folieblaasexperimenten	16
4.4 Conclusie	17
5 Experimentele resultaten AEP en Oerlemans	18
5.1 Inleiding	18
5.2 Filmcast experimenten	18
5.3 Folieblaas experiment	18
5.4 Verwerkingsaspecten PLA	19
6 Energie	20
6.1 Inleiding	20
6.2 Grondstoffen	20
6.3 Verwerking	21
6.4 Eindproducten	21
6.5 Samenvatting	22
7 Conclusies en aanbevelingen	23

1 Inleiding

1.1 Doel van het project

Het doel van dit project is *het genereren en verspreiden van kennis met betrekking tot het verbeteren van de technische eigenschappen van PLA folies*. De kennis is bedoeld voor de bedrijven die binnen de kunststofindustrie aangesloten zijn bij de MJA én folies produceren.

De ontwikkeling en toepassing van bioplastics wordt meer en meer geaccepteerd door de kunststofverwerkende industrie. Terwijl 10 jaar geleden ontwikkelingen zich richtten op bioafbreekbare producten, wordt nu met name gekeken naar milieuvordelen zoals hernieuwbaarheid, CO₂ consumptie en energiegebruik. Een belangrijk voorbeeld is polymelkzuur (PLA). PLA is een hernieuwbare, composteerbare kunststof gebaseerd op melkzuur afkomstig (via fermentatie) uit suikers. Vrijwel alle op de markt beschikbare PLA wordt in Amerika uit maïs geproduceerd door de firma Natureworks.

Voordelen van PLA ten opzichte van traditionele kunststoffen zijn:

- ✓ PLA is niet aardolie gebaseerd maar gebaseerd op hernieuwbare grondstoffen
- ✓ De productie van PLA is (vrijwel) CO₂ neutraal
- ✓ PLA wordt geproduceerd bij lagere temperaturen (energievoordeel!) dan vergelijkbare kunststoffen (bijvoorbeeld PET)
- ✓ PLA wordt verwerkt bij lagere temperaturen (energievoordeel!) dan vergelijkbare kunststoffen (bijvoorbeeld PET)
- ✓ PLA is composteerbaar maar kan ook (thermisch) gerecycled worden zoals traditionele kunststoffen

Hoewel PLA al commercieel wordt toegepast ervaart de kunststof verwerkende industrie nog diverse technische knelpunten. De ontwikkeling van specifieke additieven die de verwerkbaarheid en (mechanische) eigenschappen verbeteren staat nog in de kinderschoenen en technische ondersteuning vanuit Natureworks ontbreekt grotendeels. Een knelpunt dat met name genoemd wordt door folieblazers is de matige processtabiliteit tijdens productie van de folie. Daarnaast zijn de mechanische eigenschappen van de geblazen folies zwak (specifiek scheur- en valsterkte) en maken ze tijdens verdere verwerking veel lawaai. Binnen dit project wordt in samenwerking met de folieverwerkende industrie getracht technische belemmeringen voor de toepassing van PLA folies weg te nemen.

1.2 Technische aspecten

Binnen dit project wordt in samenwerking met de folieverwerkende industrie getracht technische belemmeringen voor de toepassing van PLA folies weg te nemen. Gezocht wordt naar additieven die de verwerkbaarheid van PLA op conventionele filmblaas- en filmcast apparatuur verbeteren. Tevens wordt gezocht naar additieven die de eigenschappen van PLA folies verbeteren. Er is bijvoorbeeld onderzoek gedaan naar additieven die bij gebruikstemperaturen de folie meer flexibel maken zoals bijvoorbeeld weekmakers, maar de helderheid van de folie niet aantasten.

Vanuit de productie van PVC folies is bijvoorbeeld de toepassing van weekmakers bekend. Echter het vinden van een onomstreden bio-based weekmaker die voldoende compatibel is met PLA is niet triviaal. Bij toepassing van weekmakers moeten emissies van deze weekmakers tijdens de verwerking vermeden worden en moet tevens een minimale smeltsterkte behouden blijven. Om deze smeltsterkte te kunnen reguleren zijn testen uitgevoerd met chain extender systemen. Chain extenders worden industrieel toegepast tijdens de verwerking van PET. Echter PET folies worden bij hogere temperaturen verwerkt en gezocht wordt naar een systeem dat ook bij lagere procestemperaturen voldoende reactief is. Tenslotte geldt in de folie-industrie dat FDA approval een belangrijk item is en is het belangrijk dat de toegepaste additieven de composteerbaarheid van PLA folies niet negatief beïnvloeden.

1.3 Uitvoering

In overleg met NRK zijn de folieproducerende bedrijven Oerlemans en AEP benaderd voor het beschikbaarstellen van hun faciliteiten en commitment aan het project. Beide bedrijven herkenden de knelpunten ten aanzien van de toepassing van PLA en hebben een substantiële bijdrage geleverd aan het project. In samenwerking met de NRK zijn vervolgens de overige folieproducerende MJA bedrijven benaderd voor het project. De interesse van bedrijven was dusdanig dat er voldoende draagvlak was voor het project. In een kick-off vergadering is het project toegelicht en de doelstelling verder aangescherpt. Op basis van de uitkomsten van de startbijeenkomst heeft A&F een aantal concepten gedefinieerd voor de verbetering van de eigenschappen van PLA folies tijdens verwerking en gebruik. In een eerste stap zijn de concepten getest op de pilotfaciliteiten (folieblaasinstallatie) van A&F. De meest succesvolle concepten zijn verder uitgewerkt en getest op de pilotfaciliteiten van Oerlemans (folieblaas installatie) en AEP (vlakfolie installatie + folieblaas installatie). De combinatie van deze verschillende pilottesten maakt dat de resultaten herkenbaar zijn voor andere bedrijven en aansluiten bij de door hen gebruikte apparatuur. Resultaten zijn door A&F geanalyseerd (o.a. mechanische eigenschappen incl. scheursterkte, en thermische eigenschappen) en gepresenteerd tijdens de slotbijeenkomst voor de deelnemers. Tijdens deze slotbijeenkomst hebben de deelnemers tevens samples van geproduceerde folies ontvangen.

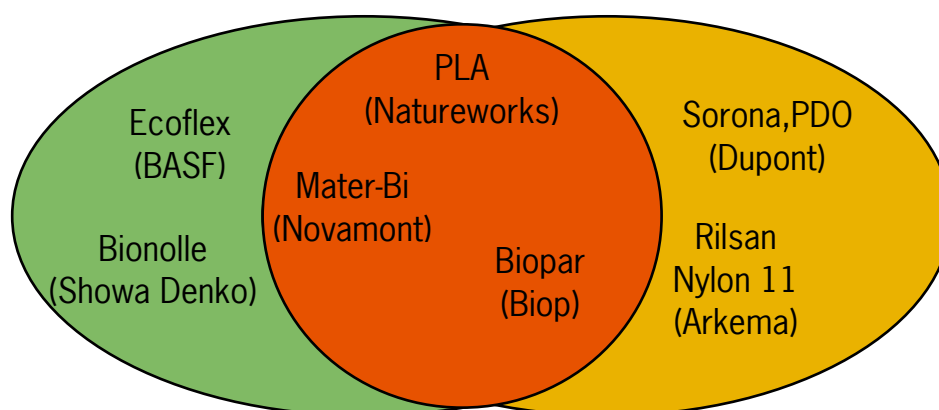
Het project wordt afgesloten met deze rapportage waarin de volgende onderdelen zijn opgenomen:

- ✓ een beschrijving van de probleemstelling en de geformuleerde concepten
- ✓ resultaten van de experimenten, vertaald in praktische kennis voor de folieproducenten
- ✓ een globale inschatting van de energiebesparing (in de hele keten) van PLA folies versus reguliere folies op basis van beschikbare openbare informatie (LCA studie PLA producent) en procesparameters.

2 Achtergrond informatie bioplastics

2.1 Inleiding

De term bioplastics zorgt vaak voor verwarring. In het verleden werden met deze term voornamelijk biodegradeerbare plastics aangeduid. Momenteel ligt de focus bij bioplastics vooral op het hernieuwbare karakter van de plastics (zie ook Figuur 1).



Figuur 1 Biodegradeerbaar en/of hernieuwbaar

In het groene vlak staan biologisch afbreekbare polymeren, in het gele vlak hernieuwbare polymeren en in het oranje vlak polymeren die zowel hernieuwbaar als afbreekbaar zijn.

- Voorbeelden van niet-hernieuwbare biodegradeerbare plastics zijn o.a. polyesters zoals Eeastar Bio, Bionolle, en Ecoflex.
- Voorbeelden van hernieuwbare polymeren die niet biologisch afbreekbaar zijn, zijn o.a. Sorona (een specifieke polyester) en Rilsan (nylon 11)
- Voorbeelden van hernieuwbare biodegradeerbare polymeren zijn polymelkzuur (PLA), Mater-Bi (zetmeel gebaseerd) en Biopar (zetmeel gebaseerd).

2.2 Hernieuwbare polymeren

Op dit moment is er (in het kader van de CO₂ discussie) een grote vraag naar hernieuwbare materialen. Dit verklaart ook de ontwikkeling van niet afbreekbare, hernieuwbare polymeren zoals Sorona en Rilsan. De toegevoegde waarde van biologische afbreekbaarheid is afhankelijk van de toepassing.

Hernieuwbare polymeren zijn polymeren waarvan de grondstoffen direct of indirect afkomstig zijn uit de natuur. Dit zijn bijvoorbeeld natuurlijke polymeren zoals zetmeel en cellulose. Zetmeel

kan thermoplastisch gemaakt worden door toevoeging van weekmakers zoals glycerol, terwijl cellulose chemisch gemodificeerd moet worden om thermoplastisch verwerkbaar te worden. Ook kunnen diverse polymeren direct uit micro-organismen of gemodificeerde gewassen gewonnen worden. Bekende voorbeelden zijn polyhydroxyalkanoaten (PHA's), maar ook bacterieel cellulose is een voorbeeld van deze groep hernieuwbare polymeren. Een heel belangrijke groep zijn de polymeren die worden geproduceerd uit biobased bouwstenen. Het bekendste voorbeeld is PLA waarvan de bouwstenen (melkzuur) worden geproduceerd via fermentatie. Ook via chemische wegen worden hernieuwbare bouwstenen geproduceerd zoals isosorbide (uit suikers) en furanen (uit pectines). Omdat hernieuwbare polymeren uit biomassa worden gemaakt in plaats van olie betekent het gebruik van deze polymeren inherent een energie (olie) besparing.

2.3 Biodegradeerbaarheid

Afbreekbare bioplastics zijn vooral populair in de verpakkingsector. Voorbeelden zijn boodschappentassen van afbreekbare plastics en afvalzakken voor in de groenbak. Daarnaast verpakt bijvoorbeeld de “Greenery” al haar biologische producten in bioafbreekbare verpakkingmaterialen. Ook catering producten zijn voorbeelden waarbij bioafbreekbare plastics een voordeel op kunnen leveren. Disposable bordjes en bestek maar ook bijvoorbeeld hamburgerbakjes worden vaak samen met voedselresten afgevoerd. Wanneer gebruik wordt gemaakt van afbreekbare/composteerbare plastics kan dit afval in de groencontainer. De eisen die aan een biodegradeerbaar plastic worden gesteld zijn vast gelegd in een internationale norm: EN13432. Deze norm definieert hoe snel en in welke mate een biodegradeerbaar plastic moet degraderen onder commerciële composteringcondities. Bovendien stelt de norm eisen aan de kwaliteit van de resterende compost en mogen biodegradeerbare plastics bijvoorbeeld niet te veel zware metalen bevatten. De norm stelt eisen aan de samenstelling en grondstoffen van bioplastics maar ook aan het desintegreren van geproduceerde producten. Voor biodegradeerbare films wordt daarom ook vaak een maximale filmdikte aangegeven waarbij de film nog voldoende snel desintegreert. De term biodegradeerbaar plastic wordt ook vaak misbruikt door producenten van gemodificeerde petrochemische plastics die lijken af te breken. In dit geval worden speciale additieven toegevoegd aan bijvoorbeeld polyethyleen (PE) die producten onder invloed van UV-straling (uit zonlicht) of zuurstof (uit de lucht) uit een laten vallen. Deze materialen voldoen echter niet aan de eisen van de EN13432 norm.

2.4 Beschikbaarheid

De laatste jaren zijn bioplastics economisch aanzienlijk competitiever geworden. De prijs van conventionele plastics is gestegen en de eigenschappen van bioplastics zijn sterk verbeterd. De productiecapaciteit van bioplastics neemt sinds 2000 sterk toe en wordt op dit moment geschat op 350.000 ton. Grote spelers zijn Natureworks (140.000 ton PLA), Dupont (50.000 ton Sorona) en in Europa Novamont (35.000 ton zetmeelblends). Ook in de komende jaren zal capaciteit worden bijgeplaatst zoals voor de productie van polyethyleen uit suikerriet en de productie van PHA.

2.5 PLA (Poly lactic acid, polymelkzuur)

Op dit moment is PLA de meest aansprekende bioplastic. Het is zowel gebaseerd op hernieuwbare grondstoffen als composteerbaar (voldoet aan EN13432) en de eigenschappen van het materiaal zijn goed. PLA is transparant en het materiaal heeft een aantrekkelijke prijs die de overstap op biopolymeren voor veel bedrijven aantrekkelijker heeft gemaakt.

2.5.1 Grondstoffen en productie

PLA is een 100% hernieuwbare kunststof met momenteel als belangrijkste grondstof maïs (Natureworks). In enkele Europese landen is het gebruik van deze grondstof (genetisch gemodificeerde maïs) omstreden. In principe kan echter iedere zetmeelhoudende grondstof worden gebruikt. Daarnaast zijn suikerbieten of wei geschikte grondstoffen. Via fermentatie van zetmeel of suikers wordt melkzuur geproduceerd.

2.5.2 Eigenschappen

De eigenschappen van PLA worden vaak vergeleken met die van PET. PLA is transparant en waterbestendig. Een typische eigenschap van PLA folie is dat het knispert of kraakt. Dit wordt vaak als zeer hinderlijk ervaren.

De eigenschappen van PLA zijn afhankelijk van de stereochemische zuiverheid. Het monomeer melkzuur is in twee verschillende stereo isomeren verkrijgbaar, de D- en L-vorm. Na polymerisatie kan dus een aantal verschillende polymeren worden vervaardigd, zuiver D- of L-polymelkzuur of combinaties hiervan.

Poly-L-lacticacid (PLLA) wordt geproduceerd uit L, L-lactide (ook bekend als L-lactide). PLLA heeft een kristalliniteit van circa 37%, een Tg van ca. 60°C en een smelttemperatuur van ca. 175°C. Over het algemeen worden met de term PLA copolymeren aangeduid van L- en D-melkzuur. De PLA die wordt geproduceerd door Natureworks is niet zuiver PLLA maar bevat altijd een bepaald percentage D-melkzuur. Een toenemend percentage D-melkzuur maakt PLA minder kristallijn en bij percentages hoger dan ca. 12% D-melkzuur is PLA amorf. Natureworks verkoopt diverse grades variërend van amorf PLA4060 met meer dan 12% D-melkzuur tot PLA4032 met ca. 2% D-melkzuur.

PLA is alleen composteerbaar in commerciële installaties. Belangrijk is dat gedurende het composteringsproces een voldoende hoge temperatuur wordt bereikt.

2.5.3 Verwerking

Voor verwerking is het essentieel dat PLA goed gedroogd is (<250 ppm vocht) omdat het materiaal anders heel gevoelig is voor hydrolyse. PLA kan verwerkt worden via conventionele technieken zoals:

- ✓ Filmextrusie
- ✓ Thermovormen
- ✓ Blow moulding
- ✓ spuitgieten
- ✓ Vezelextrusie

Daarnaast wordt PLA verwerkt via extrusieschuimen. De verwerkingstemperaturen variëren tussen 170 en 210°C. PLA kan gerecycled worden eventueel met toevoeging van chain extenders.

2.5.4 Toepassingen

Oorspronkelijk werd PLA vanwege een zeer hoge kostprijs (> 50€/kg) vooral toegepast in medische applicaties (afbrekbare botfixatiemiddelen, vaatprothesen). Naast PLA voor medische toepassingen is er nu PLA beschikbaar voor een aantrekkelijke prijs. Toepassingen zijn vooral verpakkingsmaterialen (films, doosjes) voor snoep, groenten, fruit, vlees en zuivel, en disposables (drinkbekers, flesjes). De Greenery verpakt bijvoorbeeld veel biologische producten in PLA folie. PLA heeft daarvoor een FDA approval. PLA is ook als krimpfolie beschikbaar en wordt er gewerkt aan vezeltoepassingen voor bijvoorbeeld kleding en tapijt.

2.5.5 Verkrijgbaarheid en prijs

Op dit moment is de belangrijkste en grootste producent van PLA Natureworks (www.natureworkslc.com). Dit bedrijf is ontstaan uit een samenwerking van DOW en Cargill, waar na enkele jaren ontwikkeling DOW is uitgestapt. Onlangs heeft het Japanse bedrijf Teijin een 50% aandeel in Natureworks genomen. De productiecapaciteit van Natureworks is ca. 70.000 ton/jaar en wordt momenteel uitgebreid tot 140.000 ton per jaar.

Onlangs is er een kleine productie capaciteit (10.000 ton) gestart in China en daarnaast zijn diverse (Europese) partijen bezig met het plannen van nieuwe productielocaties. In september 2007 hebben Galactic en Total Petrochemicals aangekondigd in een joint-venture "Futerra" PLA te gaan produceren. In eerste instantie wordt een pilotfabriek van 1500ton/jaar gebouwd in België. Het Duitse Pyramid plastics werkt samen met Uhde Inventa Fischer aan een PLA pilot faciliteit. De Nederlandse bedrijven PURAC en Synbra Technology werken samen met het Zwitserse Sulzer aan een pilotfabriek die in 2009 wordt gebouwd in Etten-Leur.

PLA masterbatches (kleuren, additieven) zijn ondermeer beschikbaar via Sukano en Polyone. De prijs van PLA is iets beneden 2€/kg en daarmee is PLA wat betreft prijs kwaliteit verhouding verreweg de meest interessante bioplastic.

3 Probleemstelling en concepten

3.1 Inleiding

Voor het aanscherpen van de probleemstelling is gebruik gemaakt van de input van deelnemende foliebedrijven. Tijdens een kick-off meeting heeft A&F het project geïntroduceerd via een inleidende presentatie. Hierbij was gelegenheid voor discussie en het aanleveren van prioriteiten via e-mail. Deze prioriteiten zijn gecombineerd aan mogelijke oplossingen en een overzicht van beschikbare additieven voor PLA. Op deze manier is een lijst ontstaan van prioriteiten/problemen met diverse mogelijke oplossingen of mogelijkheden tot verbetering

3.2 Kick-off meeting

De kick-off meeting is goed bezocht door deelnemende bedrijven. Aanwezig waren:

Dhr. Eddy Hilbrink, AEP Industries,

Dhr. Robert Brink (Burgers Flexiprint),

Dhr. Patrick Verschaeren (Oerlemans Plastics),

Dhr. Albert Scheffer en Dhr. Henry Arends (Stempher),

Dhr. Peter Kieneker (Sylvaphane Plastics),

Dhr. Marco van Toor (Velsen Flexoplast),

Niet aanwezig maar wel geïnteresseerd was Dhr. Willem Dollekamp (Krehalon Industrie)

Het merendeel van de aanwezige bedrijven heeft ervaring met de productie van bioplastics, slechts enkelen met PLA.

Discussie ontstaat over hoe je PLA en of bioplastics in de markt moet zien. PE vervangen door een bioplastic (zoals de diverse blends die op de markt beschikbaar zijn) is nog geen optie, daarvoor zijn deze bioplastics te duur. Een concurrerende ontwikkeling is de productie van PE uit hernieuwbare grondstoffen (biotheen uit bioethanol, Braskem). De eigenschappen van PLA zijn niet vergelijkbaar met die van PE. PLA kan beter worden vergeleken met bijvoorbeeld PET. PLA is transparant en veel stijver dan PE. Daarnaast heeft het materiaal unieke barrière eigenschappen. Voor de toepassing in de markt is het belangrijk van deze unieke eigenschappen gebruik te maken.

3.3 Probleemstelling

Op dit moment is PLA het goedkoopste bioplastic, maar om toepasbaarheid te vergroten zullen een aantal mechanische eigenschappen verbeterd moeten worden (bijvoorbeeld de scheursterkte omdat dit het maken van producten zoals zakjes belemmert).

Ook kan PLA op dit moment moeilijk op conventionele foliemachines verwerkt worden en is het belangrijk deze verwerkbaarheid te verbeteren (meer specifiek: verhogen smeltsterkte).

De inventarisatie onder deelnemende folie bedrijven geeft de volgende lijst in volgorde van prioriteit:

- ✓ Verwerkbaar op traditionele folieblaas- en filmcastlijnen
- ✓ Behoud helderheid
- ✓ Verminderen lawaaierigheid
- ✓ Verbetering mechanische eigenschappen
 - Scheursterkte
 - Taaiheid
 - Sealbaarheid
- ✓ Introduceren van krimpeigenschappen
- ✓ Behoud composteerbaarheid

Bij het definiëren van concepten is de focus gelegd op de volgende onderwerpen:

1. Verbeteren van de verwerkbaarheid van PLA folies op traditionele folielijnen.
2. Verbeteren van de taaiheid/scheursterkte van PLA folies.
3. Verminderen van de lawaaierigheid van PLA folies.

Als randvoorwaarden zijn meegenomen dat de gekozen oplossingen bij voorkeur geen invloed hebben op de transparantie en de composteerbaarheid.

3.4 Concepten

Om de mechanische eigenschappen te verbeteren zijn diverse weekmakers en additieven beschikbaar. Een deel hiervan is gebaseerd op hernieuwbare grondstoffen. Dit gebruik van hernieuwbare grondstoffen is een duidelijke wens van de folie bedrijven. Daarnaast is blenden mogelijk, al gaat dit meestal ten koste van de helderheid en kan het er toe leiden dat het product niet voor 100% uit hernieuwbare grondstoffen bestaat.

Veel van de gedefinieerde onderzoeksonderwerpen hebben te maken met vergelijkbare, specifieke PLA-problemen. Een oplossing van onderzoeksonderwerp 1 kan daarom ook voor een ander onderzoeksonderwerp een (deel)oplossing zijn. Zo zijn chain extenders geschikt om de smeltsterkte (verwerkbaarheid op traditionele lijnen) te verbeteren en kunnen deze ook gebruikt worden voor recycling en hebben ze invloed op de mechanische eigenschappen. Weekmakers maken PLA folie minder lawaaierig en tegelijkertijd verbeteren weekmakers de scheursterkte. Op basis van de vraagstelling heeft A&F concepten gedefinieerd gebruikmakend van (hoofdzakelijk) commercieel beschikbare additieven voor PLA

1) Verbeteren van de verwerkbaarheid van PLA folies

De slechte verwerkbaarheid van PLA folies op traditionele folielijnen wordt veroorzaakt door de lage smeltsterkte van het polymeer. Twee concepten zijn getest voor het verbeteren van de smeltsterkte:

- a) het toevoegen van chain extenders die chemische crosslinks vormen in het PLA
- b) meer innovatief door het maken van een stereocomplex met PDLA. Hierbij wordt er van uitgegaan dat PDLA in combinatie met PLA kristallieten vormt die fungeren als knooppunten in de polymere smelt.

2) Verbeteren van de taaigheid/scheursterkte van geblazen PLA folies

PLA is een zeer bros materiaal en de commercieel verkrijgbare geblazen PLA folies scheuren snel (de scheursterkte is daarbij veelal erg afhankelijk van de machinerichting). Commercieel is daarnaast een blend van PLA en Ecoflex beschikbaar (ook wel bekend onder de naam Ecovio) met een sterk verbeterde scheursterkte. Deze blend vormt echter niet transparante films en het materiaal lijkt sterk op HDPE of PP folies. Tijdens de proeven wordt deze blend meegenomen als referentie materiaal. Er zijn verschillende (theoretische) mogelijkheden voor het verbeteren van de scheursterkte/taaiheid.

- a) Het toevoegen van impact modifiers
- b) Het maken van een blend
- c) Toevoeging van een weekmaker

3) Verminderen van de lawaaierigheid van PLA folies.

Het kraken van PLA folies wordt als zeer hinderlijk ervaren. Niet alleen door de consument maar met name tijdens productie. De meest voor de hand liggende methode voor het verminderen van de lawaaierigheid is het toevoegen van een weekmaker. Toevoeging van weekmaker wordt als concept als meegenomen onder 2, het verbeteren van de taaigheid/scheursterkte, waarmee concept 3 gelijk is aan concept 2c.

4 Experimentele resultaten A&F

4.1 Inleiding

Tijdens dit onderzoek is gebruik gemaakt van een breed scala aan additieven. Om inzicht te krijgen in de compatibiliteit, effectiviteit en invloed op de verwerkingseigenschappen zijn de additieven indien mogelijk in eerste instantie ingemengd via kneden/compounderen en verwerkt tot teststaafjes via spuitgieten. Een groot aantal van de additieven is vervolgens verwerkt in folies. Omdat niet alle additieven als masterbatch beschikbaar waren zijn enkele additieven eerst gecompoundeerd in een dubbelschroefextruder en vervolgens verwerkt tot films. Een voorbeeld hiervan zijn de weekmakers die niet direct op de folielijn geïnjecteerd kunnen worden. De resultaten worden besproken aan de hand van de in het vorige hoofdstuk besproken conceptenlijst. In deze gehele studie is uitgegaan van Natureworks PLA Polymer 4042D als basismateriaal.

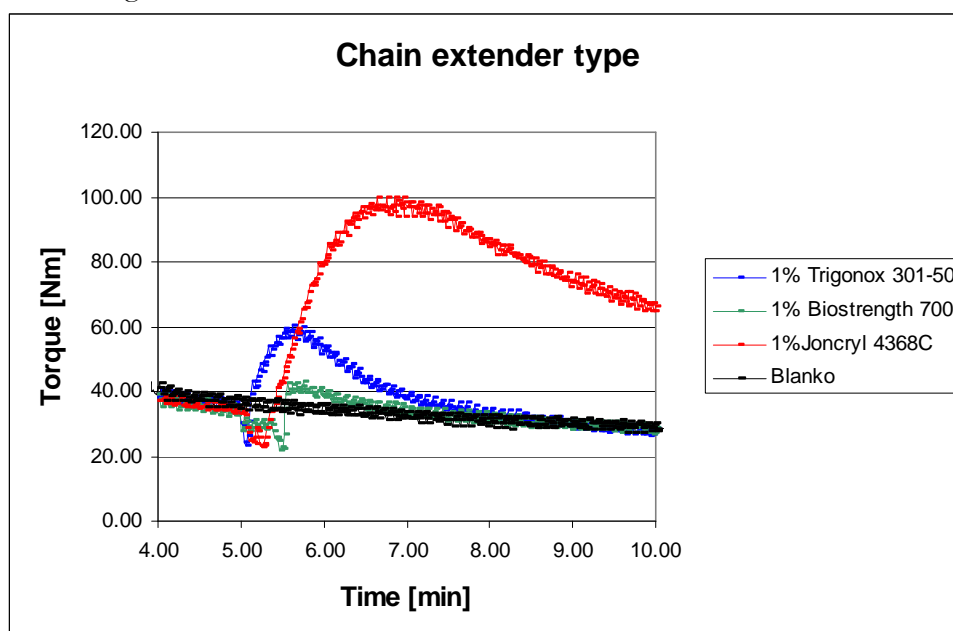
4.2 Resultaten kneedexperimenten

Concept 1a: verbeteren smeltsterkte: chain extenders

Voor de verbetering van de smeltsterkte zijn proeven uitgevoerd met chain extenders. Hierbij zijn twee aspecten van belang:

- het effect van de chain extenders op de viscositeit
- de snelheid waarmee dit effect bereikt wordt.

Het effect van de chain extenders kan worden afgeleid van de torque van de kneder na toevoeging van chain extenders. Tijdens het onderzoek zijn experimenten uitgevoerd met 3 typen chain extenders en in onderstaande figuur wordt het resultaat van de verschillende chain extenders getoond.



Figuur 2 Effect van diverse chain extenders op de viscositeit van PLA; temperatuur 205 °C

In figuur 2 wordt de Torque van de kneder weergegeven als functie van de tijd. Na 5 minuten wordt de chain extender toegevoegd. De werking van de Joncryl chain extender die ook als masterbatch verkrijgbaar is onder de naam CESA extend (Clariant) is het sterkst. Echter uit de grafiek blijkt dat deze chain extender het traagst is. Dit kan gevolgen hebben wanneer deze chain extender wordt verwerkt. De Trigonox chain extender reageert snel en heeft een redelijk effect, maar omdat deze als vloeistof wordt toegevoegd is het mogelijk dat de chain extender tijdens toevoeging al gedeeltelijk is verdampt. Trigonox lijkt slechts toepasbaar als het van tevoren in de PLA wordt gecompoundeerd. Het effect van de Biostrength chain extender is gering, maar een belangrijker nadeel van deze chain extender is dat deze niet geschikt is voor het maken van composteerbare films.

Concept 1b: verbeteren smeltsterkte: introductie van stereocomplexen

Voor dit concept zijn geen testen op de kneder uitgevoerd. In dit geval gaat het om de vorming van stereocomplexen tijdens folieblazen waarvoor kneedexperimenten niet zinvol zijn.

Concept 2a: Impact modifiers: masterbatches

Met betrekking tot de impact modifiers is het van belang dat deze een sterk vertaaiend effect hebben op PLA. Daarbij is het van belang dat het materiaal wel transparant blijft en dat blijkt voor enkele impact modifiers een probleem.

Tabel 1: Effect van diverse impact modifiers

Naam	Impactverbetering	Transparantie
	spuitgietsproducten	
Sukano impact modifier (6 % IM S550)	+/-	++
Polyone impact modifier (10 % CC 10073189WE)	++	--
Dupont impact modifier (6 % Biomax Strong 120)	+/-	+/-
Arkema impact modifier (6 % Biostrength 130)	+	+/-

De Sukano impact modifier geeft als enige impact modifier transparante materialen. Echter het effect van dit additief op de impact eigenschappen is beperkt. Het Polyone additief is een uitstekende impact modifier, echter het maakt PLA wittig. Ietwat hazy materialen worden verkregen met Biomax Strong en Biostrength, echter deze additieven zijn niet geschikt voor het maken van composteerbare films (deze additieven zijn zelf niet afbreekbaar).

Concept 2b: Impact modifiers: blends

Voor dit concept was geen noodzaak voor initiële testen via kneden/spuitgietsen. Het gedrag van de toepaste blends was voldoende bekend bij aanvang van het project om een goede keuze te kunnen maken in samenstellingen. Het onderzoek richt zich specifiek op het gedrag van de blends tijdens filmproductie en het effect van de blend op film eigenschappen.

Concept 2c/3: impact modifiers/lawaaiigheid: weekmakers

Een belangrijk nadeel van het gebruik van weekmakers is dat deze niet gefixeerd in de kunststof matrix zitten en dus uit het materiaal kunnen migreren. Omdat migratie afhankelijk is van o.a. molgewicht van de weekmaker en compatibiliteit met de polymeermatrix is de keuze van de weekmaker zeer belangrijk. Producent van voedseladditieven Danisco, claimt dat de door hen geproduceerde weekmaker Grindsted Soft-N-Safe geschikt is voor gebruik in PLA. Hiervoor is een speciale weekmakeroplossing beschikbaar om de compatibiliteit met PLA te verbeteren. Groot voordeel van deze weekmaker is het relatief hoge molgewicht. Echter tijdens kneedexperimenten blijkt dat deze weekmaker niet voldoende compatibel is met PLA. Goede resultaten zijn verkregen met Triacetine. Deze weekmaker kon zonder problemen in hoeveelheden tot 20% worden toegevoegd aan PLA.

4.3 Resultaten folieblaasexperimenten

Concept 1a: smeltsterkte: chain extenders

Tijdens de folieblaasexperimenten worden de beste resultaten verkregen met Joncryl ADR 4368C (dosering 0.15 %) dat vooraf gecompoundeerd is. Dit duidt erop dat de verblijftijd tijdens folieblaasexperimenten niet lang genoeg is, of Joncryl te traag reageert. Ook met Trigonox 301-50 (dosering 1.0 %) wordt een duidelijk effect op de verwerkbaarheid gevonden al zou het effect groter mogen zijn. Aanbevolen doseringen zijn daarom hoger dan 1.0 %.



Figuur 3 Effect van chain extenders tijdens folieblazen; links zonder en rechts met chain extender.

Concept 1b: Smeltsterkte: stereocomplexen

PDLA blijkt een gering positief effect te hebben op de verwerkbaarheid van PLA op folieblaasinstallaties. Echter de geproduceerde films worden enigszins hazig.

Concept 2a: impact modifiers: masterbatches

Hoewel de impact modifiers een meetbaar vertaaiend effect hebben op de eerder geteste gespuitsgete teststaafjes, wordt geen verbetering van de scheursterkte gevonden. Wel wordt een licht positief effect gevonden op de doorsteeksterkte van de PLA films bij toepassing van de Sukano IM S550 (minimale dosering: 10 %). Een duidelijk positief effect op de doorsteeksterkte wordt ook gevonden bij toepassing van Biostrength 130 (minimale dosering 6 %). Deze impact modifier is echter niet geschikt voor de productie van composteerbare films.

Concept 2b: impact modifiers: blends

Tijdens de proeven zijn twee typen PLA blends geproduceerd. PLA/Ecoflex blends, een bekende combinatie die resulteert in witte films en als referentie wordt meegenomen en PLA/PHA blends. Deze laatste blend heeft als voordeel dat het transparante films oplevert. PHA heeft een duidelijk positief effect op de verwerkbaarheid van PLA en direct na productie hebben de films goede eigenschappen (taai). Echter, de geproduceerde films zijn niet blijvend taai en verliezen deze eigenschap snel na de productie.

Concept 2c: weekmakers (identiek aan concept 3).

Toevoeging van weekmakers aan PLA is een succesvolle manier om transparante taaie PLA films te maken (dosering minimaal 15 % triacetin). De films blijven door toevoeging van chain extenders goed verwerkbaar bij iets lagere temperaturen. In de praktijk heeft dit concept een belangrijk nadeel. De weekgemaakte PLA film wordt te plakkerig en verkleeft op de rol.

4.4 Conclusie

De resultaten van de proeven bij A&F zijn besproken met zowel AEP als Oerlemans. Hierbij is geconcludeerd dat toepassen van weekmakers de meest interessante resultaten en mogelijkheden biedt. Echter dit concept is niet toepasbaar in geval van enkellaags folies. Ook de andere onderzochte concepten geven te weinig verbetering in de richting van de gewenste eigenschappen. Besloten is daarom om tijdens de pilottesten bij AEP en Oerlemans verder te werken aan meerlaags PLA-films.

5 Experimentele resultaten AEP en Oerlemans

5.1 Inleiding

Tijdens de experimenten bij A&F is gebleken dat hoewel de verwerkbaarheid van PLA folies sterk verbeterd kan worden met behulp van additieven, de eigenschappen van enkellaags PLA folies achterblijven. Goede resultaten worden verkregen door toevoeging van weekmakers, maar dit concept is niet geschikt voor enkellaagsfolies. Voor het meerlaagssysteem is gebruik gemaakt van een transparante, flexibele en afbreekbare polyester urethaan. Dit is een biologisch afbreekbare, maar niet hernieuwbare bioplastic

5.2 Filmcast experimenten

De filmcast experimenten bij AEP zijn zeer soepel en succesvol verlopen. Er hebben zich geen problemen voorgedaan ten aanzien van de verwerkbaarheid van PLA. Er zijn diverse materiaalcombinaties verwerkt om op deze manier de effecten van de diverse additieven te testen alsmede het effect van het meerlaagssysteem.

Uit de experimenten blijkt dat het toevoegen van een dunne laag (minimaal 15 % van de totale dikte) polyester urethaan aan beide zijden van de folie de scheursterkte van deze PLA folie significant verbetert. Daarbij blijft de film mooi transparant.

Nog betere resultaten worden verkregen door het toepassen van een impactgemodificeerde PLA (dosering: 10 % Sukano IM S550 masterbatch) in het bovengenoemde meerlaagssysteem. De tweede veelbelovende combinatie kon gemaakt worden door het toepassen van de weekgemaakte PLA (dosering: 15 % triacetin) in combinatie met de polyester urethaan.. Voor beide materiaalcombinaties geldt dat de scheursterkte minimaal een factor 4 is verbeterd, de valsterkte minimaal een factor 10 en dat de folies veel minder lawaaiertig zijn dan de referentie PLA-folie.

5.3 Folieblaas experiment

De folieblaas experimenten bij Oerlemans zijn niet geslaagd. Dit is naar alle waarschijnlijkheid een gevolg van de mogelijkheden van de aanwezige apparatuur en de toegepaste procesomstandigheden. Daarbij is de installatie bij Oerlemans groot. Daarom is besloten de proeven te herhalen bij AEP. Tijdens deze proeven bleek dat het wel degelijk mogelijk was om goede folies te maken. Wat betreft de eigenschappen van de materialen kon dezelfde conclusie als bij de filmcast experimenten worden getrokken: de beste systemen konden worden gemaakt met of weekgemaakt PLA of PLA, waaraan impact modifier van Sukano was toegevoegd, als basislaag gecombineerd met een dunne laag polyester urethaan op de beide buitenzijdes van de folie.



Figuur 4 *Filmblaasexperiment op de installatie van AEP.*

5.4 Verwerkingsaspecten PLA

Gedurende de looptijd van het project is in totaal op 3 verschillende machines PLA gebaseerde folie vervaardigd. Tijdens deze testen zijn de volgende ervaringen opgedaan m.b.t. de eisen te stellen aan de apparatuur:

1. Extruder

- Intrekzone (liefst) niet gegroefd
- Intrekzone tempererbaar tussen 20-50 °C (in ieder geval niet sterk gekoeld)
- Barrièreschroef mag, echter liefst niet gecombineerd met een gegroefde intrekzone
- Mengschroef heeft voordelen bij inmengen van grotere hoeveelheden masterbatch.

2. Die

- goede ervaringen met zgn. stack-die
- Spiral mandrel die: spoelpoorten zijn snel zichtbaar
- Materiaal bezit relatief weinig smeltsterkte – opstarten is daarom relatief moeilijk
- Materiaal kan/moet met weinig koellucht geblazen worden

3. Take off/collapsing frame

- Maximale BUR < LDPE (maximaal 3)
- Stijve folie, dus grote(re) kans op vouwen
- i.v.m. stabiliteit heeft het voordelen dat folie halverwege de toren ondersteund wordt.

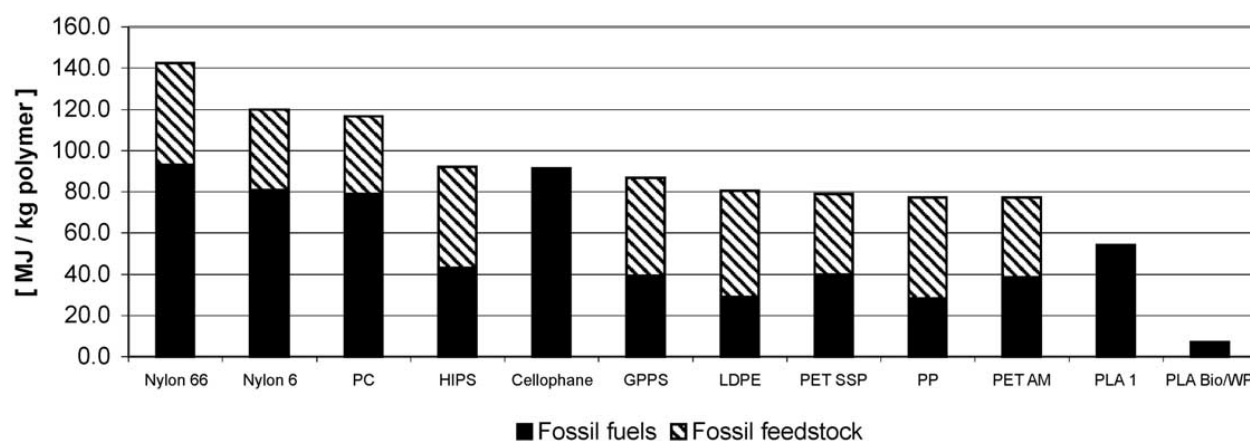
6 Energie

6.1 Inleiding

Om een indruk te krijgen van de energiebesparing die mogelijk is door toepassing van PLA moet de hele keten meegenomen worden van grondstof(granulaat)productie, verwerking tot eindproduct.

6.2 Grondstoffen

Natureworks heeft een LCA studie uitgevoerd waarin (de productie van) PLA wordt vergeleken met plastics die gebaseerd zijn op petrochemische grondstoffen. Natureworks claimt dat gebruik van PLA een besparing van 25 tot 68% fossiele brandstof oplevert in vergelijking met polyethyleen (PE).



Figuur 5 Vergelijking van de benodigde fossiele grondstoffen en brandstof voor de productie van diverse kunststoffen (bron Natureworks¹)

Het fossiele grondstofgebruik tijdens de productie van PLA (PLA 1) komt overeen met een energie inhoud van ca. 58 MJ/kg polymeer terwijl deze energie inhoud tijdens de productie van PP en LDPE ca 80 MJ/kg polymeer is. Voor PP en LDPE bestaat dit energie inhoud deels uit de fossiele ‘building blocks’ (de bouwstenen van het polymeer) en deels uit de energie die nodig is tijdens de productie van het polymeer. In het geval van PLA wordt geen fossiele ‘building block’ maar een biobased grondstof gebruikt en dit maakt dat in totaal tijdens de productie van PLA minder fossiele grondstof wordt gebruikt. De PLA fabriek van Natureworks wordt nog verder geoptimaliseerd en de productie vergroot van 70 to 140 Mton/jaar. Samen met o.a. het gebruik van windenergie claimt Natureworks dat het gebruik van fossiele energie nog verder daalt tot minder dan 10 MJ/kg polymeer (PLA Bio/WP).

¹ Vink, E.T.H., Rábago, K.R., Glassner, D.A., Gruber, P.R. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production (2003) Polymer Degradation and Stability, 80 (3), pp. 403-419.

6.3 Verwerking

PLA en met name weegemaakt PLA kan bij lagere temperatuur worden verwerkt dan veel traditionele, synthetische kunststoffen. Op basis van PLA kunnen transparante, relatief stijve folies worden gemaakt. Juiste vergelijkingsmaterialen zijn daarom PP-, PET- en polyamide-materialen. In de praktijk kan voor PLA een verwerkingstemperatuur van 180-200 °C aangehouden worden. Dit is minimaal 40-50 °C lager dan de verwerkingstemperatuur van bovengenoemde, mogelijk te vervangen materialen. Dit leidt tot energiebesparingen tijdens de productie van de folie.

6.4 Eindproducten

Een echt vergelijk van het energiegebruik en de energiebesparing is alleen mogelijk via een reëel eindproduct. In de discussie tijdens de kick-off meeting is al aan bod gekomen dat PLA toegepast moet worden vanwege unieke eigenschappen en niet zonder meer ter vervanging van PE of PP. Het is waarschijnlijker dat PLA wordt toegepast ter vervanging van bijvoorbeeld cellofaan, PET of polystyreen. Vergelijking met cellofaan is lastig omdat dit via een heel ander productieproces wordt vervaardigd. Voor PET en PS geldt dat deze materialen bij hogere temperaturen worden verwerkt zodat een energiebesparing tijdens verwerking te verwachten is.

Een ander aspect dat moet worden meegenomen is het materiaalgebruik (in kg/m^2). In filmtoeepassingen wordt dit bepaald door een combinatie van de dichtheid en de stijfheid van een kunststof. Een hogere dichtheid betekent meer materiaal gebruik (zwaardere folies). Hogere stijfheid kan echter mogelijkheden geven voor materiaal besparing (via dunnere folies). PLA (ca. $1.25 \text{ kg}/\text{dm}^3$) heeft een relatief hoge dichtheid ten opzichte van PE of PP (ca. $0.93 \text{ kg}/\text{dm}^3$) zodat voor een film van dezelfde dikte meer gewicht aan materiaal moet worden gebruikt. Echter PLA is aanzienlijk stijver dan PE en PP zodat mogelijk met dunnere films kan worden gewerkt en dit effect te niet gedaan kan worden. Ten opzichte van PS (ca. $1 \text{ kg}/\text{dm}^3$) heeft PLA ook een hogere dichtheid. De dichtheid van PET is daarentegen vergelijkbaar met die van PLA.

6.5 Samenvatting

Het effect van het gebruik van PLA ten aanzien van energiebesparing door de gehele productieketen wordt weergegeven in onderstaande tabel.

Tabel2: Energieverbruik en belangrijke parameter door de gehele productieketen

Materiaal	Energieinhoud materiaal tijdens productiefase	Verwerkings-temperatuur	Dichtheid materiaal	Effect stijfheid	Opmerkingen
PLA	58 MJ/kg	180-200°C	1.25 kg/dm ³	++	
LDPE	80 MJ/kg	200°C	0.93 kg/dm ³	--	Ander toepassingsgebied, dus moeilijk te vergelijken
PP	79 MJ/kg	250°C	0.93 kg/dm ³	-	Minder transparant, significant lagere stijfheid dan PLA
PS	90 MJ/kg	230°C	1 kg/dm ³	++	Hoger energie inhoud in begin van de keten
Cellofaan	95 MJ/kg	Nvt	1.3 kg/dm ³	++	Niet thermoplastisch verwerkbaar
PET	80 MJ/kg	250°C	1.35 kg/dm ³	++	Hoger energie inhoud in gehele keten

Over de gehele keten is door toepassing van PLA een fossiele grondstoffen en fossiele energiebesparing te verwachten. Echter een negatief aspect van PLA is de relatief hoge dichtheid. Dit leidt tot zwaardere producten. Voor een juiste vergelijking is het heel belangrijk om te kijken naar kunststoffen met vergelijkbare eigenschappen in het eindproduct. Goede vergelijkingsmaterialen zijn daarom PS en PET.

7 Conclusies en aanbevelingen

De momenteel commercieel aangeboden ongemodificeerde PLA-materialen laten zich lastig verwerken op een enkellaags folieblaas/filmcastmachine. De belangrijkste aandachtspunten zijn:

- Matige smeltsterkte van ongemodificeerd PLA
- Matige scheur- en valsterkte van geblazen/gecaste enkellaags folies
- Lawaaierigheid van de vervaardigde folies

M.b.v. masterbatches en chemische modificaties is getracht bovengenoemde eigenschappen te verbeteren. Echter in geval van enkellaags folies schieten alle geteste varianten tekort. Meerlaags folies op basis van (gemodificeerd) PLA in combinatie met een transparante polyester urethaan bleken betere resultaten te geven. T.o.v. de referentie PLA-folie is de scheursterkte minimaal een factor 4 verbeterd en de valsterkte minimaal een factor 10. Daarnaast zijn de folies veel minder lawaaierig. In de keuze van materialen en additieven is rekening gehouden dat de folies composteerbaar moeten zijn en daarbij zijn de geproduceerde folies transparant.

De deelnemende bedrijven hebben aangegeven verder te willen gaan met de ontwikkeling van deze PLA folies. Bijzonder interessant lijkt de optie/mogelijkheid om zeer dunne PLA films te gaan produceren.