

Biopolimeri

Srečanje plastičarjev 2008

Lipica, 30. in 31. maj 2008



Janez Navodnik

Biotehnologija bo v proizvodnji polimerov vse bolj izpodrivala petrokemijo. Gensko spremenjene biološke "tovarne" že zdaj proizvajajo "čudežne" vrste plastike, npr. za vsadke v telo z "nastavljivim" časom resorbiranja, kot potiskana embalaža, ki jo pojemo s hrano, kot svila ali kot odlično vezivo za kompozite, kot sredstva za pospeševanje rasti in celjenje ran, za razstrupljanje pitne vode, kot nadomestek krvne plazme in celo mišičnega tkiva, kot lepilo za tkivo, kot inhibitorji razmnoževanja rakastih celic in virusov, za holografijo in hranjenje podatkov. Vendar je proizvodnja za zdaj še v omejenih količinah in zato pogosto po (pre)visokih cenah.

Naravni polimeri kot les, usnje, svila in celuloza so z razvojem tehnologij izgubljali svojo vlogo, danes pa jo ponovno pridobivajo s kemijsko in encimsko predelavo v nove biokompatibilne, razgradne in obnovljive materiale. V naravi igrajo polimeri bistveno vlogo, nukleinske kisline in proteini kot nosilci informacij, polisaharidi kot strukturni elementi in gorivo. Umetni polimeri, ki so marsikje izpodrinili naravne, niso biorazgradni, dobivajo pa se iz neobnovljivih virov. Še huje je, da imajo materiali, ki se uporabljajo v sintezah, pogosto toksične komponente. Biotehnologija uporablja žive organizme in njih produkte za spreminjanje materialov in tudi organizmov. Eden bistvenih proizvodov biotehnologije so **biopolimeri**.

Rezultat kemijskih sintez so bolj ali manj nepravilni, linearni, razvejani ali ciklični homopolimeri ali kopolimeri z bolj ali manj naključnimi bloki. Prednost naravnih polimerov je pravilna ponovljiva zgradba. Genetski inženiring zmore spremeniti in rekombinirati sestavo DNA, ki je ključ za sestavo novih polimerov, ter s tem ustvarjati nove biopolimere. Naravna tehnologija je tu mnogo uspešnejša od človeške. Pajčevina npr. nastaja zelo hitro celo pri normalnih temperaturah in pritiskih in ima za nekajkrat boljše lastnosti od umetnih materialov.

Biopolimeri so uporabni za lepila, absorbente, maziva, kozmetiko, zdravila, tekstil, visokotrdne konstrukcijske materiale in kot nosilci informacij. Prvi novi materiali so ali predragi in se uporabljajo npr. v medicini ali pa še nedodelani, prodirajo npr. v embalaži in hrani. Dva do petkrat višja cena je v zgodnji razvojni fazi glavna ovira, ekonomija količin pa jih bo naredila konkurenčne in enakovredne drugim megatrendom, kot so npr. fotovoltaične in gorivne celice.

Biopolimere delimo v **naravne**, ki jih producirajo mikroorganizmi, rastline in živali, in **sintetske**, ki jih proizvajamo kemijsko iz naravnih materialov, npr. aminokislin, sladkorjev in maščob.

Tržni pregled

V Evropi se biopolimeri proizvajajo v Nemčiji (BASF, Schering - ima največ PLA), v Veliki Britaniji (Biopol), Belgiji (CA), v Italiji, Avstriji in Švici.

Polimeri za doziranje zdravil, npr. PLA, so v uporabi od leta 1990, trg v EU je okrog 500 mio EUR.

Ortopedski polimeri se uporabljajo v EU 10 let, trg je približno 40 mio EUR. Japonci proizvajajo za 90 mio EUR mikrobskih polimerov, za raziskave pa imajo fond 150 mio \$, npr. za poliestre - PHA, proteine, biomembrane, PLA, levcin za umetne žile. Velik je tudi razvoj za agropolimere, petropolimere, tiskarske barve, beton, tekstil in seveda plastiko za tehnične izdelke, npr. biopoliestri (Biopol, Bionelle).

V ZDA porabijo letno preko 4 md \$ za razvoj biotehnologije, vendar večji del za biomedicino in agrokulturo, za samo proizvodnjo biopolimerov pa približno 150 mio \$. Najuspešnejši so škrobni polimeri (200.000 ton), npr. Novon, PLA (cena 4 - 200 \$/kg za medicinske namene), predvsem za embalažo, bakterijska celuloza, itd. Biopolimeri za medicino imajo preko 2 md \$ trga, ki se je v petih letih potrojil. Trg razgradnih umetnih kosti in spojev je 0,5 md \$ in trajno raste preko 10 %. Sistemi za doziranje zdravil so narasli preko 1 md \$. Ogromna vlaganja v razvoj biopolimerov v ZDA, na Japonskem in tudi Evropi so najzanesljivejši dokaz, da bodo obnovljivi viri polimerom omogočili nova področja uporabe in začeli izpodrivati petrokemijske tehnološke postopke. Vrednost proizvodnje biorazgradnih materialov v EU je 1,2 md EUR in raste z 2,5 % letno. Trg biopolimerov za oskrbovanje ran je v EU približno 1 md EUR in raste z 8,5 % letno.

Ameriške multinacionalke DuPont, Monsanto, Dow, Univ in Cargill so ustanovile konzorcij za razvoj proizvodnje polimerov iz agrarnih in gozdnih ostankov in nedavno vložile 12,5 md \$ za ta razvoj.

Vpliv genetskega inženiringa na tehnologijo biopolimerov bo nedvomno odločilen. **DNA (deoksiribonukleinska kislina)**, dvojna spirala iz 4 nukleotidov, je komercialno zanimiva za biogenetike in za sintezo nanostrukturiranih materialov. **Proteini** so sestavljeni iz do 20 polipeptidov v blokih ponavljajoče se sestave. Sestavljajo preko 50 % suhe teže celic. Nekatere je uspelo tudi sintetizirati. Proteini imajo okrog 100 enot iz blokov po 20 polipeptidov, torej 10^{130} možnih struktur. **Polisaharidi** so sestavljeni iz monosladkorjev in imajo dve funkciji, kot energenti, npr. škrob in za trdno konstrukcijo, npr. celuloza. DNA s štirimi nukleotidi in milijon enot ima $10^{600.000}$ različnih možnosti. Biološki katalizatorji - encimi omogočijo, da je verjetnost

Polimeri	Monomeri	Funkcija
nukleinske kisline (DNA in RNA)	nukleotidi	nosilci genskih informacij
proteini	alfa aminokisline	biokatalizatorji (encimi), strukturni materiali (usnje, svila, volna, lasje), hormoni, antitelesa
polisaharidi	sladkorji	strukturni materiali (celuloza, hitin), energenti (škrob, glikogen)
polihidroksi alkanoti	maščobne kisline	mikrobski energenti
polifenoli	fenoli	strukturni materiali (lignin), sestava zemlje (humus), rastlinska obramba (tanin)
polifosfati	fosfati	anorganski energenti
polisulfati	sulfati	anorganski energenti

Tabela 1: Naravni biopolimeri

nastanka samo enovrstnih molekul 100 %. Polisaharidi so pogosto modificirani z dodatkom drugih molekul. **PHA - polihidroksi alkanoati** so naravni biorazgradni termoplasti.

Z rekombinacijo DNA je npr. mogoče proizvajati naravno svilo z mikroorganizmi namesto s sviloprejkami, obenem pa je mogoče ustvariti povsem nove materiale. Rekombinacijo DNA dosežemo tako, da spojimo kose DNA različnih organizmov. Biološke katalizatorje (restriksijski encimi) uporabimo za razrez DNA v dele, od katerih eden nosi nam zanimiv gen. Zaželeno dele DNA vnesemo v vektor, to je DNA gostujoče celice. Raziskovalci tako modificirajo gene npr. za izboljšanje strukturnih proteinov, svile, elastina, lepil itd.

Za neproteinske polimere je naloga težja. Za gradnjo so odločilni "naravni stroji", encimi. Z vnosom novega gena v organizem lahko proizvedemo nov encim, ki proizvaja drugačen polimer. Primer je proizvodnja škroba v genetično spremenjenih rastlinah. Biološki stroj je mogoče prenesti v druge organizme, tako npr. proizvajajo THB (termoplastični polihidroksi butirat) z bakterijami. Kot primer proizvodnje novih, drugačnih materialov je ksantan guma. Pričakuje se razvoj novih materialov z drugačnimi mehanskimi, kemijskimi in razgradnimi lastnostmi. Kemijske reakcije za proizvodnjo biopolimerov, npr. proteina, zaradi visoke cene v prihodnosti ne bodo imele pomembne vloge, pač pa za modificiranje lastnosti biopolimerov, kakor tudi za polimerizacijo bioloških osnovnih surovin. Pričakuje se velika proizvodnja biopolimerov z genetskim inženiringom, primer je proizvodnja naravnih poliestrov (PHB) z encimsko razgradnjo koruze in krompirja (tabela 2).

Poliestri	Polisaharidi (rastlinski)
Polihidroksialkanoati	Škrob
Polilaktidna kislina	Celuloza
Beljakovine	Agar
Svila	Alginati
Kolagen/želatina	Pektin
Elastin	Različne gume
Rezidin	Polisaharidi (živalski)
Lepila	Hitin/hitosan
Poliaminokislina	Hialuronska kislina
Gluten, kazein	Lipidi
Serum albumin	Acetogliceridi, voski, površinsko aktivne snovi
Polisaharidi (bakterijski)	Emulzani
Ksantan	Polifenoli
Dextran	Lignin
Gelan	Tanin
Levan	Huminska kislina
Poligalaktozamin	Specialni polimeri
Celuloza (bakterijska)	Šelak
Polisaharidi (iz gliv)	Poligamaglutaminska kislina
Pululan	Naravna guma
Elsinan	Sintetski polimeri iz narav. maščob in olj (npr. PA6 iz olja bobrovine)

Tabela 2: Delitev naravnih polimerov

Pregled biopolimerov

Biopolimere lahko proizvajamo z mikroorganizmi, ekstrahiramo iz rastlin ali kemijsko sintetiziramo iz naravnih gradnikov.

Polimeri iz rastlin in višjih organizmov

- **Celuloza** je glavna komponenta sten rastlinskih celic in predstavlja glavnino biološke mase. Zato je najcenejši polimer, s ceno približno 0,6 \$/kg.

Biomasa sestoji iz 40 % celuloze, 35 % hemiceluloze in 15 % lignina - les ima tipično strukturo kompozita. Ti polisaharidi predstavljajo glavnino organske snovi na zemlji. Celulozne molekule so linearne in tesno zložene, z veliko trdnostjo. Hemiceluloza je sestavljena iz razvejanih, manj trdnih molekul. Lignin je lepilo, ki spaja komponente in obenem preprečuje biološko degradacijo.

90 % svetovne proizvodnje celuloze (323 mio ton, od tega Evropa 90 mio ton) se uporablja za proizvodnjo papirja, od tega je 80 % sulfatne in 7 % sulfitne celuloze. Kemijsko modificirana celuloza se uporablja v mnogih industrijah, npr. za vlakna, zgoščevala, gele. CMC (karboksimetilC) se uporablja kot lepilo, zgoščevalo, stabilizator za suspenzije, detergente, hrano, zobno pasto, šampone, tekstil, papir, keramiko, barve, za separacijo molekul v biotehnologiji, itd. HEC (hidroksietilC) je vodotopen polimer. Uporablja se v naftni industriji, proizvodnji cementa, kot zgoščevalo. HPC (hidroksipropilC) ima odlične površinske lastnosti in tvori visoko fleksibilne filme, npr. za prekrivanje tablet, za IML brizgalne tehnologije, oslojevanje papirja, za tvorbo suspenzij, za barvila, čistilna in polirna sredstva. HPMC je zdravilo za zniževanje holesterola. CA (celulozni acetat) je že dolgo znan plast za folije in prozorne izdelke, kot plastika za pisanje, npr. za kreditne kartice, itd. Metilceluloza MC je odličen absorbent in zgoščevalo, tudi za slaščice, prelive. Uporaben je kot lepilo, dodatek k cementu, kmetijskim kemikalijam, barvam in kozmetiki. Encimi razgradijo celulozo v sladkorje, kar je ogromen potencial za proizvodnjo etanola. Za zdaj je postopek dražji kot iz koruze, vendar razvoj biotehnologije hitro znižuje cene. Nedvomno bo biotehnologija to najdostopnejšo biomaso kmalu izkoristila za proizvodnjo cenejših biorazgradnih polimerov.

Celuloza je najmasovnejša komponenta biomase, proizvajajo pa jo lahko tudi bakterije s fermentacijo v izredno čisti obliki in z edinstvenimi lastnostmi. Bakterije acetobacter ekstrudirajo celulozo v obliki med seboj prepletene mreže vlaken. Kot rastišče služi mešanica koruze z vodo. Izkoristek je 0,2 g celuloze iz grama glukoze. Po fermentaciji v velikih posodah celice razkrojijo v vročem lugu. Bakterijska celuloza je netopna in ima ogromno površino, 200-krat večjo kot vlakna iz lesa. Zaradi sposobnosti tvorbe vodikovih vezi ima ogromno afiniteto do vode. Absorbira lahko 6-kratno količino lastne teže. Kot suspenzija ima lastnosti psevdoplastičnega zgoščevala. Plošče iz bakterijske celuloze imajo odlične mehanske lastnosti.

Edinstvena mreža finih vlaken daje biopolimeru lastnost zgoščevanja, povezovanja in prekrivanja, zato se tudi največ uporablja za zgoščevala, veziva in premaze. Vlakna imajo tipičen premer 0,1 μ , vlakna iz lesne celuloze so tristokrat debelejša - 25 do 35 μ . Papir, prekrit z bakterijsko celulozo, je ekstremno gladek in ščiti notranja vlakna pred vlago. Celuloza se uporablja tudi za reciklažo olj, za barve, lepila in kozmetiko. Sony

uporablja celulozo zaradi odličnih akustičnih lastnosti za visokofrekvenčne zvočnike. V zadnjih letih imajo veliko število patentov Japonci, njihov konzorcij bo močno znižal ceno, ki je še okrog 70 \$/kg.

- Funkcija **lignina** je kot vezivo celuloznih vlaken rastlinskih celic. Sestoji iz fenilpropan blokov in spada k polifenolom ter je skupaj s celulozo in hemicelulozo glavna sestavina rastlinskih tkiv. Lignin je amorfna 3D struktura in preprečuje razgradnjo. Je stranski proizvod pri proizvodnji celuloze, največ v obliki lignosulfonata iz sulfidnega postopka ter v čistejši obliki iz dražjega "kraft" (NaOH) postopka.

Lignin se uporablja predvsem kot gorivo, hitro pa narašča neenergetska uporaba, saj je naravno lepilo. Več mio ton lignosulfanatov polivajo po cestah za preprečevanje prašenja. Uporablja se kot vezivo v livarstvu, v živalski hrani, kot disperzant, preprečevalec nastajanja kamna v kotlih in hladilnih stolpih, za povečevanje tekočnosti betona in usedlin, kot dispergator v pesticidih. Kot fenolno lepilo zamenjuje sporne fenolformaldehidne polimere v papirni in drugih industrijah. Služi kot kemijska surovina, npr. za sintetski vanilin in zdravila. Lignin lahko uporabimo tudi kot polimerno vezivo za kompozite (za livarske kalupe - Lenox) ali lepilo, ki mu povečamo lepljivost z mokro oksidacijo ali encimsko obdelavo. Najnovejša uporaba netopnega lignina brez žvepla je za proizvodnjo inženirskih polimerov, npr. PUR, elektroprevodnih polimerov, fenolnih smol za avtomobilске zavore, tiskana vezja, vezane lesne plošče ali biodisperzante itd. Lignina se proizvaja preko 1,4 mio ton, po ceni od 0,1 do 0,5 EUR/kg.

V ZDA je razširjena uporaba lignina kot dodatka fenolnim smolam, do 35 % v lepilih, predvsem za lesne plošče. Preko 50 % uporabljenih lepil ima takšno sestavo. Fenolnoligninske mešanice se uporabljajo tudi kot duroplast za plastične izdelke in pene, za približno 20 % porabljenega fenola v lepilih in plastiki, celoten trg znaša približno 4 md USD oz. 1,7 mio ton. Svetovna proizvodnja fenolnih smol je 2,9 mio ton.

Lignocelulozna vlakna, ki imajo veliko biološko in kemijsko odpornost, lahko modificiramo z uvajanjem manj hidrofilnih acetilnih skupin. Tako dobimo kvalitetna acetilirana vlakna za proizvodnjo netkanih tekstilov, talnih oblog, tapet, lamelnih plošč.

Pri kemijski predelavi lesa se ekstrahira tudi 1,2 mio ton naravne smole, kolofonije, ki se uporablja za lepila, polirole, PUR pene, amine, kot antimikrobno sredstvo, tudi plastiko ABS. Drug ekstrat je tanin za usnjarsko industrijo in pijače. Proizvodnja je od 100 tt, cena približno 0,5 EUR/kg.

- **Hitin** je skoraj tako pogost kot celuloza, saj sestavlja strukturo žuželk, školjk, gliv, planktona. Glavna sestavina hitosan ima izjemno visoko trdnost, je biorazgradna, netoksična. Glavni vir pridobivanja so školjke, uveljavlja pa se predvsem biotehnološka proizvodnja iz gensko modificiranih alg in gliv, ki proizvajajo čista hitinska vlakna. Hitosan ima strukturo celuloze z -NH skupinami namesto -OH, hitin pa ima amino skupino acetilirano (NHCHOH). Uporaba je v medicini, kmetijstvu, čiščenju vode, za obveze ran, kompaktne, vodovpojne, za kisik propustne biokompatibilne filme, ki jih lahko direktno naneseemo na rane in opekline z vodno raztopino. Hitosan se zato uporablja tudi za kontaktne leče. Telo hitin prebavi v CO₂ in vodo, zato je idealna embalaža in časovni dispenzer zdravil, kar je posebej pomembno pri kemoterapiji raka. Deluje tudi kot inhibitor rasti virusov (AIDS). Tvorbo mikrofilmov, ki zadržujejo vlago, izkoriščamo v kozmetiki in osebni negi, za lake za lase in nohte, za kreme, šampone, zobne paste in higienske izdelke. Že 1 % hitina v papirju močno dvigne trdnost, predvsem za uporabo v vlagi, npr. za nakupovalne vrečke, brisače in higienske izdelke. Padanje cene bo omogočilo večjo uporabo za neposredno pakiranje hrane. Izjemne tehnične lastnosti so odprle uporabo za membrane zvočnikov, športne rekvizite, itd. Ionske lastnosti, t.j. močno elektropozitivne skupine, omogočajo uporabo hitosana za čiščenje ostankov težkih kovin in radioaktivnih odpadkov v pitni vodi, pa tudi v industriji, kjer se uporablja kot flokulator za ločevanje težkih kovin iz odpadnih vod. Agar, ki ga tudi pridobivajo z algami, je podoben produkt za kozmetiko in medicino, služi tudi kot emulgator, npr. za fotografske emulzije. Cena tehničnega hitina znaša od 14 - 50 \$/kg, farmacevtskega pa preko 60 \$/kg. Amerika in Japonska investirata v morsko biotehnologijo več sto milijonov USD.



Slika 1: Pri zaščitnih penah je biorazgradljivost močan trend. Izdelki na sliki bazirajo na pšeničnem škrobu (Excelsior).

- **HA - hialuronska kislina** nastaja predvsem izven celic in služi za formiranje in reparaturo celic, ima linearne verige iz sladkorjev, zaradi močno negativnih nabojev je močno hidrofilna. Visoka cena (preko 100.000 \$/kg) omogoča le uporabo v medicini, npr. za očesno kirurgijo, kot indikator ciroze, artritisa, tumorjev, za pospeševanje celjenja ran, itd., vendar znaša celoten posel HA okrog 1 md USD.

- **Škrob** je ena najmasovnejših industrijskih surovin. V glavnem je iz koruze, krompirja, pšenice, itd. Sestavljen je iz netopnih zrn, vsako je mešanica dveh glukanov, amiloze in amilopektina. Koruzni škrob vsebuje 28 % amiloze, iz gensko spremenjene koruze pa od 0,8 do 80%. Ker je komponenti težko ločiti, uporabljata pa se za različne namene, dosegamo s čistimi "vrstami" bistvene prihranke. Nizka cena škroba omogoča široko uporabo, npr. 400 mio sodčkov za alkohol kot gorivo, čez 10 mio ton za tehnične namene, npr. lepila za papir, kot absorber vlage (200 mio ton), higienske izdelke, saj absorbira tisočkratno težo vlage, kot zgoščevalo, stabilizatorje, filtre za olje, v novejšem času pa tudi predvsem kot aditiv za biorazgradnjo pla-

stike. Vendar pa razgradna plastika na osnovi mešanice ne razpade dokončno na vodo in CO₂, zato so naši druge rešitve, v katerih predstavlja škrob osnovno surovino. Iz škroba in vode izdelajo kristalinične vodotopne termoplaste, npr. Novon, ki so primerni predvsem za embalaranje hrane, osebno nego, poljedelstvo, npr. vreče, golf žogice, farmacevtske kapsule, poljedelske folije, itd. Cena je dvakrat višja od standardne plastike, od 3 do 4 \$/kg, zato je proizvodnja še majhna, približno 100 tisoč ton. Ampol je vodoodporen termoplast, ki ga lahko ekstrudiramo in brizgamo za razne folije oz. predmete.

- **Ksantan guma** je kompleksni kopolimerni polisaharid, ki je bil med prvimi z bakterijsko fermentacijo proizvedenimi biopolimeri, predvsem iz sladkorne melase in koruznega sirupa. Z rekombinacijo DNA so povečali proizvodnjo preko 50 %. Uporablja se predvsem v medicini kot specializirano lepilo. V živilski industriji se uporablja za reciklažo olj, kot želirno sredstvo za sirne namaze, sladolede in pudinge in nemastne instant juhe, sicer kot bivacit in modifikator v papirni industriji, v kmetijstvu kot stimulator rasti, v farmaciji za zadrževanje sproščanje zdravil ter v kozmetiki za kontrolirano izhlapevanje in za transparentne gel zobne paste. 60 % ksantana se porabi za živila, ostalo za industrijske namene. Proizvaja se v količini preko 20.000 ton (ADM, Merck), kar je za mikrobske polisaharide precej, zato je tudi cena približno 16 \$/kg, za neživilsko uporabo pa pod 10 \$/kg.

- **Dekstrani** so družina mikrobskih polisaharidov, ki se polimerizirajo izven celice z encimi, pri čemer jih glive in bakterije gradijo iz glukoze kot skladišče energije, proizvodnja pa poteka z encimsko konverzijo sladkorja. Uporabljajo se predvsem v medicini za prekrivanje ran, za povečevanje volumna krvi in izboljšanje tečenja krvi v kapilarah. Pri pomanjkanju železa se uporablja spojina dekstranhemoglobin kot nadomestek krvi in tudi plazme, ki ima sposobnost dostavljanja kisika. Kemijski derivati, na primer sulfati, so antikoagulantni za kri in za celjenje ran. V industriji se uporabljajo za fotografske emulzije, ki dajejo mat površino, za reciklažo olj, itd. Širšo uporabo omejuje visoka cena (približno 160 \$/kg).

- **Pululan** je vodotopen linearni polisaharid, ki se proizvaja izven celic z glivami, iz različnih sirupov, ki vsebujejo sladkor. Kemijsko ga lahko modificiramo do popolne netopnosti, spreminjamo pa mu tudi termične in električne lastnosti. Cene so od 12 do 30 \$/kg, glede na stopnjo čistosti, industrijsko prehrabeno oz. medicinsko. Je biorazgraden, vendar visoko termično odporen polimer in pokriva široko področje elastičnosti in topnosti. Uporablja se za različne plastične izdelke, saj dosega transparentnost, sijaj, trdoto, trdnost in togost PS ali PVC, vendar je bistveno bolj elastičen. Nad 200 °C začne razpadati, vendar brez toksičnih plinov. Uporablja se tudi kot aditiv hrani, ki jo naredi kompaktnjšo, je pa brez okusa, vonja in brez kalorij, saj ga prebavni encimi ne razkrajajo. V nizkokalorični hrani nadomešča škrob. Hkrati zadržuje vlago in preprečuje rast gliv.

Kot embalaža za hrano se uporablja vodotopni film, ki je transparenten, nepropusten za kisik in odporen na maščobe. Hrano lahko tudi potopimo v raztopino polulana ali jo prebrizgamo s polimernim sprejem - nastane zrakotesna membrana, npr. za embalažo zdravil in hrane z maščobami, ki se nagibajo k oksidaciji, npr. oreščki. Embalaže pred jedjo ali pred kuhanjem ni potrebno odstraniti. Tako pakirajo tudi tobačne izdelke. Estri in etri polulana imajo lepilne lastnosti, podobno kot gumiarabikum. Uporabljajo se za paste, ki želirajo z vlago. vlakna imajo visok sijaj in trdnost kot PA. Uporabljajo se tudi za veziva, za netkan tekstil in visoko kvaliteten tiskarski papir. Kot antioksidant se polulan uporablja v litografskem tisku. Ker pri sežigu ne daje strupenih plinov, ga uporabljajo kot vezivo za livarske peščene modele, kot flokulator za separacijo različnih rud, hidroksidov, kovin, itd. Kot antioksidant se dodaja barvam za večjo trajnost in sijaj. Etiketne in slike, tiskane na polulan film, lahko v celoti prenesemo na hrano.

- **Glukani** so po definiciji homopolimeri glukoze, torej v skupino sodita tudi celuloza in polulan. Naziv glukana pa se komercialno uporablja za polimer, ki ga kot celično steno proizvajajo razne glive. V glivah, na primer pivovarniških, je približno 14 % glukana, ki ga izločamo z vročim alkalnim postopkom. Uporablja se v medicini, saj močno poveča imuniteto organizmov. Z njim škropijo rastline proti virusnim boleznim. Preprečuje tudi rast tumorjev. Uporablja se tudi za nekalorične zgoščevalce hrane, za prenos kisika v fermentacijah, nosilni material pri kromatografski separaciji, itd.

- **Gelan guma** je eden izmed bolj razširjenih, kompleksnejših mikrobskih komercialnih polisaharidov. Nizka cena, pod 10 \$/kg, omogoča uporabo za želirna sredstva za želeje in slaščice.

Mikrobiološka proizvodnja ostaja najpomembnejša, saj je tu najlažje uporabiti genetski inženiring. Najpomembnejši mikrobski polimeri so poliestri, proteini in polisaharidi. Poliestri (polihidroksialkanoati - PHA) so zaradi biorazgradljivosti deležni največjega zanimanja. Preko 40 mio ton termoplastične embalaže se namreč kopiči zaradi nerazgradljivosti, tako na področju tehnike kot marketinga.

- **PHA** se akumulira v citoplazmi celic kot rezerva energije, polimeri so povsem podobni sintetskim termoplastičnim poliestrom s tališčem od 50 do 180 °C in različnimi mehanskimi lastnostmi, od trdih kristaliničnih plastov do elastičnih gum. Prvi je bil odkrit PHB (polihidroksibutirat). Firma Zeneca ga proizvaja pod imenom Biopol. To je kopolimer med butiratom in valeratom (PHBV), slednji daje sicer krhkemu PHB potrebno žilavost. Material nastaja, če bakterijo *alcaligenes* hranijo s kombinacijo glukoze in propionske kisline. Material

ima podobne lastnosti kot PP. Mikroorganizmi razgrajujejo PHBV z izločanjem encimov depolimeraz, nastaja HB in HV. Pri aerobnih pogojih poteče reakcija dalje do vode in CO₂, pri anaerobnih pogojih nastaja tudi metan. Pri ugodnih anaerobnih pogojih razpade 80 % teže v 30-ih dneh, pri običajnih pogojih na odpadu pa 60 % teže v enem letu. Cena Biopola je približno 8 \$/kg.

Zaradi biokompatibilnosti so bakteriološko proizvedeni poliestri uporabni predvsem v medicini, npr. za kontrolirano sproščanje zdravil, umetne kosti in druge implantate, oskrbo ran, itd., druge uporabe pa so zaradi višjih cen od sintetskih PE in PP še omejene, čeprav se zaradi stalno padajočih cen hitro širi uporaba v embalaži in široki potrošnji. Surovine prihodnosti za vse PHA so koruza, krompir, itd.

Kemijsko polimerizirani naravni polimeri so, čeprav jih proizvajamo umetno iz naravnih blokov, interesantni zaradi nestrupenosti, biorazgradnosti, biokompatibilnosti in kot obnovljivi viri. Najvažnejši skupini sta iz mlečne kisline (laktidi) in aminokislin.

- **PLA - polilaktidi:** mlečna kislina se dodaja hrani kot konzervans, uporablja se tudi v medicini, npr. pri dializi, postaja pa pomemben gradnik dveh plastov, PLA, in PLA-PGA. Slednji je kopolimer z glikolovo kislino, ki nastaja pri proizvodnji sladkorja. V celicah nastaja mlečna kislina kot presnovni produkt, podobno pri mikrobski fermentaciji sladkorja. Za proizvodnjo porabimo odpadke mlečne industrije, krompirja in koruze. Najpogostejša je uporaba za biorazgradni poliester, za uporabo v medicini in poljedelstvu, za počasno sproščanje kemikalij, kot aditiv za papirno industrijo in kot embalažni material. Cene so še visoke, npr. 4 \$/kg, za medicinske namene pa tudi 200 do 2000 \$/kg. V medicini se uporablja za sproščanje antibiotikov, kot inhibitor rakastih celic, virusov. Iz njih izdelujemo mikrosfere, mikrokapsule in votla vlakna, implantate, itd. Vicryl je npr. kopolimer z 10 % PGA za proizvodnjo vlaken z veliko absorpcijo in trdnostjo, ki se uporablja predvsem v ortopedski in kirurški namene. Brizgani izdelki se uporabljajo za vijake in spajanje kosti. Z deležem PGA lahko reguliramo hitrost razgradnje v telesu.

- **Rekombinirani proteinski polimeri**, ki jih določi ustrezna DNA, so komercialno zanimivi zaradi encimskih in farmacevtskih lastnosti, zanimivi pa so tudi naravni proteinski polimeri, npr. svila, kolagen, adhesin, elastin itd. Kemijska sinteza proteinov je predraga in tudi ne daje zadostne fizikalne in kemijske homogenosti, nasprotno pa z rekombinacijo DNA lahko proizvajamo visokočiste proteinske polimere, ki so uporabni za membranske separatorje v medicini, optiki, pa tudi za premaze in lepila. Proizvaja se že več deset genetsko krojenih proteinskih polimerov, ki se predelujejo v filme, vlakna, gele in premaze, npr. za proizvodnjo in tudi spajanje žil in zlepljenje živih celic s plastičnimi implantati, saj imajo odlično adhezivnost na oba materiala. Rekombinirano biolepilo, ki ga sicer proizvajajo školjke, se uporablja kot omočilo za naravna vlakna v kompozitih, za premaze v navtiki, kot lepilo v očesni kirurgiji itd. Genetsko modificiran elastin, ki ga sicer najdemo v govedu in svinjah, je podoben gumi, vendar ima druge uporabne lastnosti. Reagira na spremembe temperature in lahko spreminja kemijsko energijo v mehansko in se lahko uporablja kot mišično tkivo ali za krvne žile.

Svetlobno občutljiv protein bakterirodopsin (BR) s spreminjanjem jakosti svetlobe spreminja barvo. Z genetskim spreminjanjem BR lahko barvne spremembe kontroliramo in spreminjamo. Poleg proizvodnje slik in holografije gredo raziskave predvsem v smer optičnega hranjenja podatkov v IT. Ta material ima poleg tega mnoge lastnosti tekočerkristalnih polimerov. Biotehnologija z rekombinacijo se uporablja tudi za umetno proizvodnjo svile, ki je 3-krat trdnejša od sintetskega PA, hkrati pa je pajčevina protein, ki je 16-krat trdnejši od PA in ima mnogokrat višjo elastičnost. Mokra svila se npr. skrči na skoraj polovično dolžino, pri čemer pade elastičen modul skoraj 1000-krat in omogoči skoraj neomejeno raztezanje. Ta lastnost omogoča pajkom stalno natezanje mrež in ohranjanje oblike in napetosti. Ta pojav superkontraksije ni znan pri nobenem umetnem materialu. Pajčevina je stkana iz različnih nitk, nekatere med njimi vsebujejo visok % raztopljenih vlage in po potrebi vlažijo celotno nit. Podobni proteini, proizvedeni z biotehnologijo, so zaradi ogromne natezne trdnosti in elastičnosti sanjski materiali za armature v kompozitih, zaradi biokompatibilnosti pa tudi v medicini za oskrbo ran, vsadke, umetno kožo, za premaz raznih protetičnih naprav itd.

Uporaba proteinskih polimerov je usmerjena na aplikacije v visoki tehnologiji, tako za elastomere, lepila, biokeramiko, električne in optične materiale. Večina trenutnih aplikacij pa je zaradi visokih cen še v kirurgiji, kot adhezivi za fiksiranje žil, živega tkiva itd. Eksperimentalne količine najmočnejših genetsko predelanih lepil iz školjk lahko stanejo npr. 45 \$/mg. Zaradi cenenih surovin in zares minimalno porabo energije pa so v prihodnosti komercialne in tehnične možnosti uporabe teh polimerov neslutene. Pajki in sviloprejke npr. predelujejo drobne kapljice vodotopnih proteinov v najtrdnejši in hkrati najbolj elastičen material, in to zelo hitro, pri sobni temperaturi in normalnem pritisku pri minimalni porabi energije. Z genetskim inženiringom pa ta postopek že znamo posnemati.

- **Poliaminokislina** (PAA, polipeptidi) so sintetično polimerizirani iz aminokislin, 20 aminokislin v stalnem zaporedju v naravi s pomočjo DNA tvori proteine. Z enako amidno vezjo polimeriziramo visokočiste PAA. Pajčevina je naravna PAA z lastnostmi, ki močno prekašajo vsa umetna vlakna. V razvoju je postopek z rekombiniranim DNA, ki bo močno pocenil sedanje postopke proizvodnje PAA. Na trgu so že PAA iz glutamina, levcina, glicina, itd., v količinah preko milijona ton, npr. za mikrokroglice (1,5 μ) za zapiranje agrokemikalij. Glutamin daje hidrofilni polimer, levcin in valin pa hidrofobne. S kombinacijo dobimo poljubno stopnjo bio-

razgradljivosti. Polimeri niso imunogeni, ne povzročijo imunskega odziva telesa in so idealni za zapiranje zdravil v mikrokroglice velikosti 0,05 do 20 μ . Nadaljnja uporaba so ortopedski izdelki in implantati, umetna koža, pa tudi industrijske aplikacije, za kar uporabljamo polimerizacijo pri 160 - 240 $^{\circ}$ C z alkalnimi katalizatorji. Poliaspartati, npr. imajo antikoroziivne lastnosti in preprečujejo nalaganje materialov in alg na ladje, uporabljajo se tudi za dispergente, flokulante, superabsorbente, za čiščenje vod, saj je cena nizka, od 3 do 4 $\$/$ kg, zato imajo višji molekularni polimeri možnost široke uporabe za tehnične plaste tipa PA.

Razpoložljivi materiali in izdelki

Biološko razgradljive materiale proizvajajo po različnih tehnologijah, ali iz novih virov (surovine živalskega ali rastlinskega izvora) ali pa iz fosilov. Pri na novo nastalih surovinah je razlika med rastlinami, ki jih lahko popolnoma predelamo v biološko razgradljive materiale in spremljevalnimi proizvodi (npr. mlekarški proizvodi). Biološko razgradljive plaste predelujemo po standardnih postopkih za termoplaste. Po tem se razlikujejo od ostalih biološko razgradljivih materialov, npr. lesa, usnja in papirja. V tabeli so prikazane danes dostopne skupine materialov. Pri razvoju teh materialov je prišlo do precejšnjega izboljšanja pri biološki razgradnji. Na začetku razvoja so bili materiali, ki danes ne ustrezajo več normam kompostiranja, npr. mešanice iz polietilena in škroba. Zaradi slabe združljivosti polietilena s škrobom so bile tudi lastnosti zelo slabe. V zadnjih letih pa so razvili materiale, ki imajo ob hkratni nizki ceni tudi zelo dobre uporabne lastnosti.

Petrochemical base	Manufacturer (trade name)	Application
Polyester (certain types)	BASF (Ecoflex)	films, moulding
Polyester amides (certain types)	different	
Polyvinyl alkohol	different	films
Plant Basis	Manufacturer (trade name)	Application
Starch-based polymers	Novamont (MaterBi) Rodenburg Biopolymers (Solanyl) Plantic Technologies (Plantic) Biop	films, moulding, extrusion
Polyhydroxy-alkanoates	Kaneka	moulding
Polylactic acid (PLA)	NatureWorks PLA (NatureWorks) Mitsui (Lacea) Hycail	films, moulding
Cellulose (-acetate)	Innovia Films (NatureFlex) FKuR	films

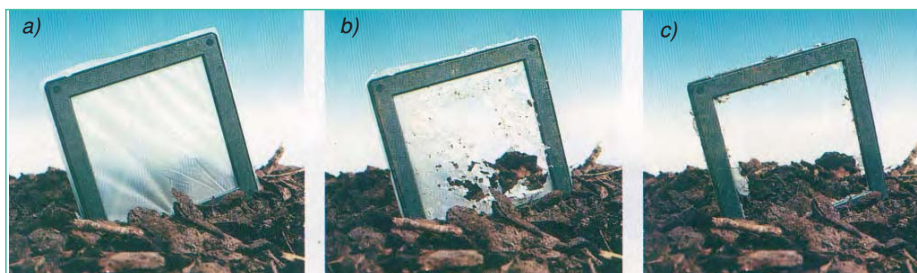
Razpoložljivi biološko razgradljivi materiali



Oznaka za izdelke iz biološko razgradljivih materialov

Embalaža za hrano

Starejši biološko razgradljivi materiali se v Nemčiji že več let uporabljajo kot embalaža za hrano. Celulozni hidrat se uporablja za pakiranje slaščic in za umetna čreva za klobase, celulozni acetat za suho hrano brez maščob. Na trgu pa so že novi izdelki, npr. polihidroksibutirat ali pa poliaktilidi. Že dolgo se uporabljajo biološko razgradljive vreče za shranjevanje krompirja.



Razgradnja folije v preskusu kompostiranja a) začetek preskusa, b) in c) razgradnja folije pri kompostiranju (BASF).

Higienski izdelki

Posebna pozornost na tem področju je namenjena plenicom za dojenčke.

Vreče za biološke odpadke

To je največje področje za biološko razgradljive materiale. Prednost takšnih vreč je transparenca in s tem lažja kontrola ter nižji investicijski stroški. Poleg velikih vreč se uporabljajo tudi manjše za zbiranje bioloških odpadkov v gospodinjstvih.

Vrtnarstvo in okolje

Tu se uporabljajo npr. biološko razgradljive prekrivne folije, ki se razkrajajo na njivah ali pa cvetlični lončki, ki v zemlji razpadajo.

Biorazgradljivi materiali na osnovi škroba

Biorazgradljivi polimeri predstavljajo novo družino polimerov, ki se razgrajuje s pomočjo živih organizmov. Predstavljajo možno alternativo za klasične nerazgradljive polimere, v primeru ko recikiranje ni mogoče ali ni ekonomično in jih lahko kompostiramo skupaj s hrano in kmetijskimi odpadki. Biorazgradljivi polimeri na osnovi škroba od firme Novamont s trgovskim nazivom Mater-Bi imajo sledeče lastnosti: so popolnoma biorazgradljivi in jih lahko kompostiramo glede na obstoječe standarde. Imajo pomemben prispevek glede vpliva na okolje, zlasti glede CO₂ emisij in porabe energije. Uporaba in predelava je podobna predelavi klasičnih termoplastov.

Škrob je cenen izdelek, ki ga običajno dobimo iz koruze in drugih pridelkov. Je popolnoma biorazgradljiv v različnih okoljih. Pri degradaciji ali sežigu škroba nastane atmosferski CO₂, ki se je ujel v rastline s škrobom med njihovo rastjo. S tem je torej zaključen biološki ogljikov cikel.

V naravi je škrob v obliki kristalov s premerom 15 - 100 mikronov, ki jih z dovolj energije in toplote lahko popolnoma razbijemo. Takšen škrob se obnaša kot termoplastični polimer in ga lahko tudi podobno predelujemo. V čisti obliki pa je seveda zelo občutljiv na vlago in je zato neprimeren za večino uporab. Področja uporabe čistega škroba so topne pene za kompostiranje, polnila, ki po določenem času izginejo, ekspandirani pladnji, ekspandirane plošče kot zamenjava polistirena. Škrob je kompatibilen z različnimi sintetičnimi polimeri in v termoplastičnih kompozitih lahko doseže vsebnost več kot 50 %.

Firma Novamont izdeluje tri tipe biorazgradljivih škrobnih materialov in sicer za folije in plošče (Mater-Bi Z), za biorazgradljive pene kot zamenjava polistirena in za trde in dimenzijsko stabilne brizgane izdelke, tudi biorazgradljive. Brizganje in mehanske lastnosti so podobne polistirenu.

Škrobne folije se lahko proizvajajo na klasičnih ekstruderjih, ki so namenjeni za polietilen nizke gostote, dosežemo pa produktivnost od 80 - 90 % produktivnosti PE-LD. Možne so debeline od 10 - 15 mikronov, odvisno od stroja. Pretržne lastnosti škrobne folije so podobne PE-LD folijam, celo pri pogojih relativne vlažnosti pod 5 % in temperaturo pod 10 °C, so mehke na dotik, visoko prepustne, ni staranja celo po enem letu skladiščenja, antistatične, možno jih je obarvati s pigmenti, ki so dovoljeni za kontakt s hrano, tesnijo, imajo ugoden vpliv na okolje, možno jih je kompostirati pri različnih pogojih kompostiranja, od domačih komposterjev do rotirajočih fermentacijskih reaktorjev.

Področja uporabe biopolimerov

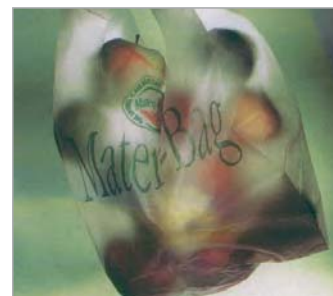
Kmetijstvo

V kmetijstvu se folije vse bolj uporabljajo za prekrivanje pridelkov, predvsem zaradi sledečih razlogov:

- drastično znižanje koncentracije herbicidov v zemlji
- znižanje potreb po vodi oziroma znižanje stroškov namakanja
- hitrejša rast pridelkov glede na efekt ogrevanja zaradi črne barve.

Glavni problem polietilenskih plastičnih folij je seveda ekološki in tudi ekonomski zaradi njihovega odstranjevanja. Zato tu zelo pride v poštev biorazgradljiva škrobna folija, ki po razgradnji ne onesnažuje zemlje, nastali kompost pri biodegradaciji pa je popolnoma netoksičen.

Škrobna folija se prične razgrajevati na robovih, kjer je v kontaktu z zemljo oz. vodo in mikroorganizmi v zemlji. Folija nad izdelki pa se razgrajuje precej počasneje. Ostali del folije se razgradi na koncu rasti. Življenjska doba Mater-Agro škrobne folije je od 1 - 3 mesece, njene mehanske in fizikalne lastnosti pa so takšne, da jo lahko polagajo z običajnimi stroji za ostale folije.



Začetek	Po 10 dneh	Po 20 dneh	Po 30 dneh	Po 40 dneh
Vzorec Mater-Bi	Izguba teže 32,1%	Izguba teže 55,7%	Izguba teže 69%	Izguba teže 90%

Mater-Bi folija - obnašanje pri kompostiranju

Embalaža

Možna uporaba je za nakupovalne vrečke, ki so se začele iz škrobne Mater-Bi folije izdelovati na začetku leta 1999. Škrobne vrečke so glede nosilnosti podobne tistim iz PE-LD.

Na področju higijene se škrobne folije lahko uporabljajo za plenice. Primerne so zaradi mehkega otipa in visoke prepustnosti, imajo pa tudi dovolj dobre mehanske lastnosti in trajnost.

Biološko razgradni plasti razpadejo v nekaj tednih

Prva generacija biološko razgradnih plastov je razpadla na podlagi primešanih škrobnih derivatov na majhne polimerne delce, ki so se pomešali z zemljo. Ta način razpada je sicer pripomogel k zmanjševanju deponij in k boljšemu izgledu narave, vendar pa je bil zaradi nastajajočega polimernega prahu ekološko zelo sporen. Zato so proizvajalci razvili nove materiale, ki biološko razpadejo v nekaj tednih na vodo, CO₂ in biomaso. Novi biopolimeri so večji del na bazi poliestrov, poliamidov in polimerizirane mlečne kisline. Tipični proizvodi so jedilni pribor, folije za poljedelstvo in embalažo, baloni, sredstva za nego, PET platenke, kosti za pse.



Trgovsko ime	Proizvajalec	Osnovni polimer	Kapaciteta (t/leto)	Cena EU/kg
BAK	Bayer	Poliesteramid	-	3,36
Biomax	DuPont	PET modificiran	90.000	4,1
Ecollex	BASF	Kopoliešter	-	3,3 – 4,1
Hydrolene	Idroplast	PVOH	400	7,7 – 8,2
EcoPLA	Cargill Dow Polymers	Polimerizirana mlečna kislina	2.700	-
Mater-Bi	Novamont	PA blend	8.000	1,5 – 4,6

Termoplastični les

Na področju biološko razgradljivih materialih je zanimiv razvoj t.i. *termoplastičnega lesa* (Fasal), ki je v principu sestavljen iz lesne moke ali lesnih ostružkov in škroba. Izdelki iz takšnega materiala so prikazani na sliki. Material lahko ekstrudiramo v profile, možni pa so tudi brizgani izdelki, ki so zanimivi zlasti na avtomobilskem področju, saj imajo izgled lesa. Hkrati jih ceneje predelujemo in oblikujemo, istočasno pa se izognemo ostrim drobcem pri zlomu.

Novost je tudi uporaba polilaktida kot kirurškega materiala za šivanje, ki se nato v koži biološko razgradi.

Nekateri od teh materialov so pomembni tudi pri izdelkih, kjer biološka razgradljivost ni potrebna. Npr. celulozni acetat se zaradi svoje visoke udarne žilavosti uporablja kot material za držaje izvijačev. Škrobni blendi pa so primerni za mat oslojevanja papirja. Lahko jih tudi tiskamo.



Brizgani izdelki iz materiala les / škrob (Fasal)

PLA - plastika iz žita

Firma Cargill Dow Plastics je predstavila nov polimer, to je polilaktid - PLA (polimerizirana mlečna kislina) s trgovskim nazivom NatureWorks, ki je na voljo v biorazgradljivi in nebio-razgradljivi obliki. Trdijo, da je to prvi plastični material, ki se proizvaja iz letno obnovljivih virov in s tradicionalnimi materiali hkrati tekmuje pri ceni in lastnostih.

Kot surovina se uporablja žito, vendar lahko polimer proizvedejo tudi iz drugih rastlinskih virov, ki vsebujejo škrob ali sladkor (npr. pšenica, sladkorna pesa ipd.). Pri Cargill Dow Plastics trdijo, da za material uporabijo 30 - 50 % manj fosilnih goriv, kot za tradicionalne plaste. NatureWorks se odlikuje po biorazgradljivosti, prijazen je okolju, ima pa še druge lastnosti, kot npr. visoko prozornost in sijaj, dobro trdoto, vračanje po upogibu, lahko ga varimo, ima dobre barijerne lastnosti glede arome in vonja, hkrati je obstojen na maščobe. Prvi izdelani tipi so za folije, termofriranje in vlakna. Pričakujejo, da se ga bo do 20 % uporabljalo v biorazgradljivi obliki; izdelke bodo lahko pomešali z organskimi odpadki.

Slabost materiala je nizka temperatura steklastega prehoda (58 °C), kar predstavlja slabšo temperaturno stabilnost v nekaterih pogojih. PLA je semikristaliničen polimer in pri firmi trdijo, da lahko njegovo temperaturno obstojnost krojijo z izbiro prave sestave in predelovalnih pogojev. Material je uporaben v obliki folij za zavijanje, npr. bonbonov, cvetja in daril. Druge uporabe so še: večslojne folije za embalažo slaščic, kave ipd, folije za nalepke, nizkotemperaturne skrčljive folije, nerosljive



folije za sveže izdelke. Prva uporaba PLA je na področju embalaže v obliki folij za termoformirane izdelke in posode.

Naravna vlakna

Uporaba naravnih vlaken za ojačitev plastičnih delov v avtomobilih vsekakor ni več novost. Nedavno objavljeni rezultati raziskave uporabe materialov v nemški in avstrijski avtomobilski industriji kažejo, da so predelovalci v teh državah porabili 17.200 ton lana, konoplje in eksotičnih vlaken (jute, kenafa in drugih) v letu 2002 v primerjavi s 15.100 tonami v letu 2000 kljub nižjemu skupnemu številu proizvedenih avtomobilov. V avtomobilih, kjer so uporabljena naravna vlakna, se delež le-teh giblje med 5 in 10 kg, kar predstavlja potencialni trg 80.000 do 160.000 ton/leto. Za primerjavo služi podatek, da se v evropski avtoindustriji porabi približno 60.000 ton/leto steklenih vlaken. Cene vlaken se gibajo med 0,55 EUR in 0,62 EUR/kg.

Pri brizganju se porabi le približno 5 % naravnih vlaken, ostanek pa se kompresijsko brizga in uporabi pri procesih stiskanja. Raziskava opozarja tudi na oster padec proizvodnje lesnovlaknato ojačenih duroplastov, saj se le-ti zamenjujejo s termoplastičnimi deli, ojačenimi z naravnimi vlakni. V avtomobilskih delih v Evropi se uporabi približno 30.000 do 40.000 ton lesnih vlaken na leto. Raziskava je pokazala tudi, da predstavlja samo lan kar 50 % celotne porabe naravnih vlaken v Evropi, čeprav je najdražji s trenutno za 0,10 EUR/kg višjo ceno od drugih naravnih vlaken, pri čemer se je potrebno zavedati, da se cene hitro spreminjajo glede na podnebne razmere in priložnostne zahteve modne industrije. Menijo, da bodo cene še dodatno poskočile, ko bo EU z letom 2005 ukinila subvencioniranje.



Čelada na sliki je ojačena z bombažem in lanom (Schubert Helmets), tehta 265 g in ustreza standardu DIN EN 397 za zaščitne čelade. Je lažja od tiste, ojačene s steklom, toda s 5 % višjo ceno.

Lesni kompoziti

Potreba po lesnih kompozitih in drugih celuloznih materialih strmo narašča - v ZDA opažajo kontinuirno rast, medtem ko je rast močnejša na trgih, kamor kompoziti šele prihajajo, kot npr. v Evropi, Južni Ameriki in Aziji. Najbolj pogost matrični material je reciklat polietilena. Lesni kompoziti so znani že desetletja, samo v zadnjem desetletju pa je trg strmo naraščal z razvojem strojev in materialov, ki so omogočali višje proizvodne hitrosti.

Za Severno Ameriko, ki je vodilna na področju lesno-plastičnih kompozitov, napovedujejo podvojitev potreb od leta 2001 do 2006. Največji potrošnik je gradbeništvo, kjer bo poraba narasla od 227.000 ton na 500.000 ton v 2006. Ugotovili so, da je vse težje priti do kakovostnega lesa, zato bo plastika predvsem iz okoljevarstvenih razlogov prevzela določene trge.

V Severni Ameriki so glavni izdelek obloge, pri katerih se kot matrični material v 70 % uporablja PE, z 18 % mu sledi PVC in z 11 % PP.

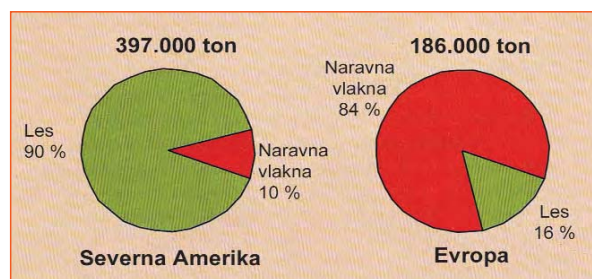
Kot recept za nadaljnjo rast se priporoča večje zaupanje v lesno-kompozitne materiale, še posebno v negradbenih izdelkih. Trg ima prav zaradi svoje majhnosti ogromne možnosti za strm vzpon.

V Severni Ameriki so zabeležili porabo 2,5 mio ton polnil, od česar je bilo samo 0,2 mio ton naravnih vlaken. Vsak 1 % prehoda iz talka, kalcijevega karbonata ali stekla v les pomeni 0,02 mio ton polnil ali 0,05 mio ton kompaunda.

Izbira med lastnim proizvodnjem ali nakupom kompaunda je odvisna od količine, vse več "ekstruderjev" pa se vendarle odloča za lastno kompaundiranje. Kakorkoli, večina predelovalcev nima izkušenj z naravnimi vlakni, ki jih je mnogo težje kompaundirati kot npr. steklena vlakna, talk in druga polnila. Naravna vlakna se ne dodajajo tako preprosto v ekstruder, prav zaradi nestanovitnosti v debelini vlaken, togosti, dolžini in premeru kot tudi zaradi trenja med posameznimi vlakni ter



Lesnokompozitni profili z izgledom visoke kvalitete



Trg kompozitov iz lesnih in naravnih vlaken se je dvignil na 860 mio \$ v letu 2002

vlakni in kovino.

Lista dobaviteljev ekstruderjev je dolga: Cincinnati Extrusion, Davis Standard, Maplan, Entek, ICMA, DGP Windsor, Bausano, ExtrusionTek Milacron. Dobavitelji kompaunderskih ekstruderjev so Berstorff, Coperion, Farrel in Leistritz. Firme Brabender in Colortronic proizvajata dozirne in mešalne sisteme za lesne kompaunde.

Kompaundi z naravnimi vlakni so bolj togi in imajo nižjo gostoto kot tisti z mineralnimi polnili. Višja togost pa pomeni lažje in cenejše izdelke.

Vprašanje tehnike ostaja vlaga, kajti vsebnost lesnih vlaken v kompaundu je običajno 50 %. Napomembnejša je torej odstranitev vlage iz vlaken. Lesna komponenta v kompaundu poleg tega ni tako termično stabilna kot polimer, zato obratujemo pri temperaturah pod 200 °C, da preprečimo razgradnjo vlaken. Potrebno je zadostno sušenje (3-4 ure pri 75 do 80 °C). Predsušenje materiala je nujno, kajti odzračevanje na ekstruderju ni zadostno za odstranitev vlage. Za PE kompaunde je sprejemljiva 0,5 % vlaga, za PP pod 0,25 %. Ker je večina lesnih kompaundov poliolefinskih, je sušenje težko, vendar izvedljivo. Zaradi bariernih lastnosti, ki jih imajo olefini za vlago, je potrebno kompaund sušiti nad vreliščem vode. Pri PE-HD je to problem, ker je temperatura tališča precej pod PP. Vseeno pa večino z lesom polnjenih PE sušimo pri 105 °C. Če je vsebnost vlage nad 2 %, uporabimo sušilnike z vročim zrakom. Za penjenje ABS, polnjenega z lesom, mora biti vsebnost vlage pod 0,04 %.

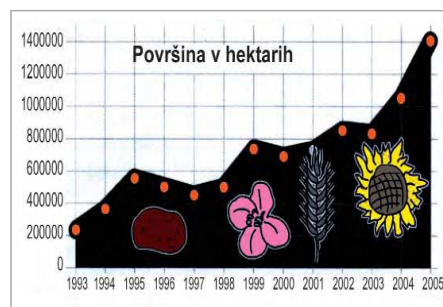
Biopolimeri - trg

V Nemčiji predstavljajo pridelki za obnovljive vire 12 % vseh kmetijskih površin in rastejo na več kot 1,4 milijone hektarjev. Mednje sodijo repično seme, energijska žita, koruza, krompir in sončnice, ki so postale bistven vir za industrijske surovine. Vzgojanje obnovljivih virov se je od začetka 90. let povečalo za več kot 5-krat.

Repično seme za biodieselsko proizvodnjo, biomaziva in kemijsko industrijo še vedno ostaja najbolj pomembno področje tega razvoja. Energijska žita se vse bolj pospešeno uporabljajo za proizvodnjo bioetanola in fermentacijo v postrojenjih z bioplino. Spisek najbolj pomembnih surovin dopolnjujejo tudi sladkor, sončnice in laneno olje, škrob iz krompirja in pšenice za papir ter vlakna za avtomobilsko in fitofarmakološko industrijo.

	Gojitvena površina (ha)
Oljno seme	1.061.923
Laneno olje	3.329
Sončnice	12.754
Energija (plevel, žito)	166.815
Škrob	128.000
Sladkor	18.000
Naravna vlakna	1.575
Zdravilne rastline	10.182
Skupaj	1.402.578

Rast obnovljivih virov v Nemčiji 2004/2005



Gojenje obnovljivih virov dosega rekordne številke

Nov biorazgradljiv polimer iz stirena

Raziskovalna ekipa je odkrila bakterijo (*pseudomonas putida*), ki lahko pretvori stiren, monomer polistirena, v polihidroksialkanoat (PHA), biorazgradljiv plast. Bakterija pretvori stiren v enostavne ogljikove enote, ki nato polimerizirajo v PHA. Biorazgradljiva plastika, ki jo dobimo na ta način, se lahko uporablja za širok spekter izdelkov, npr. za medicinske implantate, temperaturno odporno plastiko, itd. Polihidroksialkanoat (PHA, monomere vsebujejo od C6 do C14) je v vodi netopen, biorazgradljiv in biokompatibilen polimer, ki je zlasti primeren za medicinske izdelke. Za ta namen pa mora biti zelo čist, še posebej glede na pirogene kompaunde. Običajni PHA se proizvajajo z določenimi gram negativnimi bakterijami. Da dobimo čisti PHA, pa je potrebno intracelularne nečistoče ločiti od ostalih celičnih komponent. PHA lahko onesnažijo npr. lipidi in proteini.

Hitra biorazgradljiva folija

Firma Surface Specialties se je predstavila z novo razvito Nature-flex folijo, ki je popolnoma biološko razgradljiva in certificirana z evropsko normo EN 13432:2000. Za novo folijo je značilna lastnost vročega spanja v območju od 70 °C do 200 °C pri visokih hitrostih.



Deset CD-jev iz storža koruze

Firma Mavic Media iz Japonske je v sodelovanju s firmo Mitsui

Chemicals razvila metodo, s katero izdelujejo zgoščenke namesto iz polikarbonata (PC) iz biorazgradnih polimlečnih kislin (PLA). Da bi izboljšali snemanje izdelka, zmožnost prepisa približno mikrometer velikih bitnih vzorcev in skrajšali čas cikla, so pri Sanyo Mavic optimirali pogoje brizganja PLA tako, da so premagali težave strjevanja PLA. CD-ji so izdelani iz posebne vrste PLA (Mitsui Chemicals' Lacea), ki ga izdelujejo iz žita. Koruzni storž bi naj zadostoval za izdelavo 10 CD-jev. V zemlji se PLA počasi razgradi v vodo in ogljikov dioksid, kar predstavlja nedvomno ekološko prijaznejšo različico od PC, ki ga je potrebno sežgati oz. ostaja inerten v zemeljski površini. Na začetku pričakujejo, da bodo cene CD-jev kar trikrat višje od tistih iz PC, ko pa bo postala proizvodnja masovna, se bo cena prav gotovo znižala za vsaj 20 - 30 %.

Plastika iz naravnih materialov

- Avstrijski material Fasal je narejen iz žagovine, koruznega prahu, naravnih smol in aditivov. Tipični izdelki so igrače, dekoracije za božična drevesa in glasbeni instrumenti. Brizgani izdelki iz Fasala morajo imeti debelino stene nad 2 mm in kot snemanja od 2 - 3%. Poti tečenja morajo biti kratke, sušenje ni potrebno. Temperature cilindra so od 120 - 180 °C, temperatura orodja od 20 - 60 °C.

- Material Arboform od firme Tecnar bazira na ligninu (iz proizvodnje celuloze, naravnih vlaken in naravnih aditivov). Zahteva nizko temperaturo predelave, maksimalno 170 °C. Možne so debeline sten 1,5 mm. Na voljo je kot granulati, ki po enem tednu izpostavitve na sobni temperaturi absorbira le 2 % vlage. Zaradi nizkega koeficienta termične ekspanzije je primeren za kombinacijo z lesenim furnirjem, kajti nepravilna orientacija vlaken daje podobne lastnosti v vseh smereh. Predelujemo ga lahko kot les, je topel na dotik, skrčki so nizki (maksimalno 0,5 %). Primeren je za avtomobilske, pohištvene dele, ohišja elektronskih naprav, igrače, penjene plošče v gradbeništvu, ipd.



Ohišja kemičnih svinčnikov iz ligninskega materiala Arboform