

Biocomposieten 2012

Natuurlijke vezels en bioharsen in technische
toepassingen

Martien van den Oever en Karin Molenveld, Wageningen UR
Harriëtte Bos, Wageningen UR (editor)

Voorwoord

Deze publicatie geeft een overzicht van de mogelijkheden van biocomposieten. Het rapport besteedt aandacht aan zowel bioharsen als aan biologische (natuurlijke) vezels. Het begrip 'bio' in relatie tot materialen is nog niet eenduidig gedefinieerd, meestal wordt met bio bedoeld dat een aanzienlijk deel van het materiaal gebaseerd is op een biobased grondstof. Het aandeel 'bio' kan komen van de vezel of de hars of van beide. Dit boekje behandelt al die verschillende combinaties.

Natuurlijke vezels zijn in veel soorten en maten en wereldwijd beschikbaar. Een aantal natuurlijke vezelsoorten heeft eigenschappen die in composiettoepassingen kunnen concurreren met glasvezels. Zo worden natuurlijke vezelversterkte kunststoffen reeds jaren toegepast, met name in de automobielandustrie.

Bioharsen voor uiteenlopende verwerkingstechnieken worden in hoog tempo ontwikkeld en een aantal is inmiddels commercieel beschikbaar. De verwerkingseigenschappen van de beschikbare bioharsen lopen breed uiteen, de mechanische eigenschappen zijn vergelijkbaar met die van onverzadigd polyester. Op dit moment zijn nog niet veel toepassingen van bioharsen bekend.

Deze publicatie geeft een overzicht van de beschikbaarheid, prijzen, technische eigenschappen, verwerkingskenmerken en leveranciers van natuurlijke vezels en bioharsen, en gaat in op recente ontwikkelingen en belangrijke spelers op het gebied van biocomposieten. Deze publicatie is ontstaan op initiatief van DPI Value Centre in samenwerking met Wageningen UR-FBR en VKNC. Met deze publicatie willen we geïnteresseerde ondernemers meer inzichtgeven in de mogelijkheden en onmogelijkheden van biocomposieten.

Inhoudsopgave

1.	Inleiding	7
	Betrokken partijen	8
	Leeswijzer.....	9
2.	Stand van zaken: composieten (in Nederland).....	11
	Kennismaking met kunststofcomposiet	11
	Marktpositie van composieten	12
3.	Stand van zaken: biocomposieten.....	15
	Definitie.....	15
	Drivers	15
	Toepassingen	15
4.	Natuurlijke vezels	17
	Commercieel beschikbare natuurlijke vezels voor bio-composieten.....	17
	Eigenschappen van natuurlijke vezels.....	19
	Aandachtspunten voor verwerking	25
5.	Bioharsen	27
	Commercieel beschikbare bioharsen voor biocomposieten.....	27
	Epoxyharsen	27
	Polyesterharsen (UP hars).....	28
	Polyurethaanharsen	29
	Furaanharsen	30
	Alternatieve systemen	30
	Eigenschappen van bioharsen.....	32
	Aandachtspunten voor verwerking	32
6.	Recente ontwikkelingen in biocomposieten.....	35
7.	Belangrijke spelers	37
	Biovezels	37
	Bioharsen	38
	Diversen	39
	Belangenbehartigers	39
8.	Toekomst van biocomposieten.....	41
	Verwachtingen voor de toekomst:	41
	Lopende ontwikkelingen:	41
	Gewenste verdere ontwikkelingen:.....	42
9.	Literatuur	43
	Colofon	45

1. Inleiding

Biobased innovaties vinden overal plaats; in de gehele kunststofindustrie en ook in de composietenindustrie zijn er ontwikkelingen gaande rondom biomaterialen. Biobased composieten, vezelversterkte kunststoffen die geheel of gedeeltelijk zijn gemaakt uit hernieuwbare grondstoffen, lijken de belofte voor de toekomst. Toch zijn in de laatste 10 jaar op dit gebied de innovaties minder snel gegaan dan eerder gedacht, dit in tegenstelling tot het bioplastics veld waar de laatste drie jaar een versnelde omslag te zien is. De eerste generatie biocomposieten (vezels en harsen) kenden nog nadelen, met name in de verwerking, wat hun marktintroductie heeft vertraagd.

Sinds begin jaren '80 van de vorige eeuw staan agrovezelcomposieten (hernieuwd) in de belangstelling, verschillende ontwikkelingen zijn sinds die tijd in gang gezet. Agrovezels worden ook wel natuurlijke vezels of biovezels genoemd. De beoogde vervanging in composieten van glasvezels door natuurlijke vezels duurt echter langer dan aanvankelijk verwacht was. Enkele natuurlijke vezels hebben een sterkte en stijfheid die in de buurt liggen van de sterkte en stijfheid van glasvezels. Daarbij hebben natuurlijke vezels een veel lagere dichtheid dan glasvezels, waardoor met name de stijfheid per kilo materiaal beter uitkomt dan bij glasvezelcomposiet. Voor toepassingen waar gewicht belangrijk is, zoals in de automobielindustrie, biedt dat grote voordelen. Echter, de meeste natuurlijke vezels, met name de eenvoudig beschikbare vormen, hebben veel lagere sterktes dan glasvezels. Deze verwarring heeft natuurlijke vezels voor verschillende composiettoepassingen tijdelijk in een slecht daglicht gezet. Toch zijn er enkele commerciële successen, zoals bijvoorbeeld agrovezel versterkte panelen in auto's. Met de brede aandacht voor 'biobased' staan natuurlijke vezels ook weer in de belangstelling (zie ook paragraaf 4.2). Bij toepassing van natuurlijke vezels dient echter goed rekening gehouden te worden met de composiet-achtige structuur van de vezels. Deze structuur kan de eigenschappen van de composieten op een onverwachte manier beïnvloeden, en daardoor gaan ook rekenmodellen voor glasvezelcomposieten niet altijd op voor agrovezelcomposieten.

De brede interesse voor bioharsen is van recenter datum en de bioharsen zijn nog volop in ontwikkeling. Inmiddels is een aantal bioharsen commercieel beschikbaar.

Het imago van biobased composieten kantelt langzaam maar zeker naar 'kansrijk en toekomstbestendig'. Momenteel ontbreekt echter nog voldoende kennis over biobased composieten bij zowel producenten als afnemers. De VKCN (Vereniging Kunststof Composieten Nederland), DPI Value Centre en Wageningen UR-FBR (Food & Biobased

Research) geven met deze publicatie inzicht in de stand der techniek, de markt en de innovatiekansen voor het gebruik van hernieuwbare grondstoffen in kunststof composieten. Composietproducenten worden daarmee uitgedaagd om de mogelijkheden voor hun eigen bedrijf te identificeren. Met behulp van deze uitgave kunnen bedrijven een eerste inschatting maken of biocomposieten door hen toepasbaar zijn en of deze in bestaande applicaties voordelen kunnen bieden. Ook geeft deze publicatie inzicht in lopende ontwikkelingen die in de toekomst interessant kunnen zijn, waardoor bedrijven kunnen inschatten op welke termijn biocomposieten (vezels en/of harsen) voor hen toepasbaar worden.

Er is sprake van kunststof composieten (verder genoemd: composieten) als kunststof wordt gecombineerd met versterkingsmaterialen; deze zijn vaak vezelvormig maar ook andere vulmaterialen zijn mogelijk. Voor biobased composieten kunnen zowel de traditionele vezels als de traditionele harsen worden vervangen door producten uit hernieuwbare grondstoffen.

Betrokken partijen

- De Vereniging Kunststof Composieten Nederland (VKCN) is de brancheorganisatie voor bedrijven en instellingen die actief zijn in de Nederlandse kunststof composieten industrie. De VKCN heeft ruim 100 leden en streeft naar een sterke positie van de bedrijfstak door het bevorderen van de toepassingen van kunststof composieten. De VKCN is aangesloten bij de Federatie NRK, het overkoepelend orgaan voor de rubber-, recycle- en kunststofindustrie.
- DPI Value Centre zet zich in voor innovatie in polymeren ten behoeve van het bedrijfsleven. Hierbij wordt gebruik gemaakt van het kennisnetwerk van DPI dat bestaat uit ruim 70 grote bedrijven en universiteiten die actief zijn in de polymerensector. Aandacht voor duurzaamheid en samenwerking in de keten zijn kenmerkend voor de werkwijze van DPI Value Centre.
- Wageningen UR (Food & Biobased Research): In de business unit Biobased Products van Wageningen UR Food & Biobased Research (FBR) wordt in samenwerking met industriële partners gewerkt aan de ontwikkeling en implementatie van biogebaseerde materialen. Er wordt sinds 20 jaar gewerkt aan de toepassing van natuurlijke vezels in composietmaterialen maar ook, sinds een jaar of 10, aan de ontwikkeling van biogebaseerde harsen. Ook binnen het door FBR opgezette Biobased Performance Materials programma wordt in diverse meer fundamenteel georiënteerde projecten gewerkt aan nieuwe biogebaseerde harsen.

Leeswijzer

Deze publicatie geeft een beknopt overzicht van de stand van zaken met betrekking tot conventionele en bio-composieten (hoofdstukken 2 en 3). De commerciële beschikbaarheid en eigenschappen van natuurlijke vezels die van belang zijn bij verwerking in (thermohardende) composieten worden behandeld in hoofdstuk 4. Een overzicht van de huidige status en de eigenschappen van bioharsen wordt gepresenteerd in hoofdstuk 5. In de volgende hoofdstukken worden recente ontwikkelingen besproken (hoofdstuk 6) en een overzicht van belangrijke spelers gegeven (hoofdstuk 7). Verwachtingen voor de toekomst worden besproken in hoofdstuk 8.

2. Stand van zaken: composieten (in Nederland)

Kennismaking met kunststofcomposiet

Composiet komt van het Franse woord 'composite', dat samengesteld betekent. Het is een treffende typering voor het composietmateriaal; kunststofcomposieten bestaan uit een combinatie van vezels met een (kunststof)-hars. De gewenste materiaaleigenschappen zijn op maat te maken en composietmateriaal is mede daardoor sterk in opkomst.

Composietmaterialen hebben verschillende eigenschappen in verschillende richtingen (ze zijn an-isotrop). Deze eigenschappen worden voornamelijk beïnvloed door de laminaatopbouw en door de gebruikte matrix- en vezelmaterialen. Traditioneel zijn polyestercomposieten, versterkt met glasvezel, de meest gebruikte composieten voor massaconsumptie. De eigenschappen van glasvezel zijn vergelijkbaar met die van aluminium. Voor de meer high-tech toepassingen worden o.a. aramidevezel en koolstofvezel gecombineerd met bijvoorbeeld epoxy- of fenolharsen.

Composietmateriaal kan worden ontworpen met specifieke eigenschappen die voor het (composiet)product nodig zijn. Dit biedt ongekende mogelijkheden.

Sectoren waarin kunststofcomposieten worden toegepast zijn bijvoorbeeld:

- lucht- en ruimtevaart
- maritieme- en scheepsbouw
- land- en tuinbouw en overige agrarische sectoren
- bouw en infrastructuur
- transport
- recreatie en sport

Specifieke kenmerken van kunststofcomposiet zijn:

- relatief laag soortelijk gewicht, dus vaak gewichtsbesparing
- hoge specifieke sterkte (hogere sterkte bij minder gewicht) en draagkracht
- lange levensduur (afhankelijk van toepassing)
- lage onderhoudskosten (zeer laag, zeker op de lange duur)
- grote ontwerprijheid, dus veel productvormen mogelijk
- elektrische eigenschappen, zowel isolatie als geleiding is mogelijk
- thermische eigenschappen, zowel isolatie als geleiding is mogelijk
- hoge chemische bestendigheid, bijvoorbeeld tegen zuren en chemicaliën
- weer- en waterbestendigheid (materiaal corrodeert bijna niet, is UV-bestendig en neemt weinig vocht op)
- goede vermoeiingseigenschappen (cyclische belastingen)

- RAM-eigenschappen (Radar Absorbing Materials)
- mogelijkheid voor een hoge mate van integratie (verstijvers, integratie van inserts)
- mogelijkheid tot serieproductie
- goede impact-eigenschappen

Kunststofcomposieten worden veel gebruikt ter vervanging van klassieke constructiematerialen (hout, metaal, steen) en dragen door hun lage gewicht bij aan vermindering van de milieubelasting. Zo is toepassing van kunststoffen in auto's, bussen en treinen grotendeels verantwoordelijk voor een verlaging van het gewicht wat het benzine-, diesel- of elektriciteitsverbruik gunstig beïnvloedt. Producten op basis van composieten zijn doorgaans vrijwel geheel onderhoudsvrij en zijn eenvoudig repareerbaar. De levensduur van de meeste composietproducten is meer dan 50 jaar.

Lichtgewicht composieten en milieu-innovaties zijn vanzelfsprekend natuurlijke partners. Biobased composieten, waarbij hernieuwbare grondstoffen (harsen en versterkingsmaterialen) worden gebruikt, versterken die relatie.

Marktpositie van composieten

Uit de meest recente cijfers van de VKCN, daterend uit het begin van de 21e eeuw, blijkt dat de Nederlandse composietenindustrie bestaat uit ca. 350 bedrijven die als volgt verdeeld zijn:

- 40 grondstofleveranciers en groothandelaren
- 200 verwerkers, waarvan ongeveer 20 grote (>100 werknemers), 80 middelgrote (10-100 werknemers) en 100 kleine verwerkers (<10 werknemers)
- 25 assemblagebedrijven die composieten in hun producten toepassen
- 50 overig, onderwijsinstellingen, researchinstellingen, engineering e.d.

Ten gevolge van de globale kredietcrisis hebben verschillende kleinere en middelgrote composietverwerkers hun activiteiten gestopt, waardoor de bovengenoemde cijfers op dit moment zeer waarschijnlijk naar beneden moeten worden bijgesteld.

De totale polyesterindustrie in Nederland verwerkte in het jaar 2000 ongeveer 14.000 ton polyesterhars¹, waarmee de totale jaaromzet van de branche geschat worden op 210 miljoen Euro. In totaal werken in deze industrie ongeveer 3000 personen.

Door concurrentie vanuit lage-lonen landen is het productievolume in de traditionele markten, waar polyesterhars de basisgrondstof is, de laatste jaren afgenomen. Door

¹ Inventarisatie gemaakt in het project KWS-2000, een overheidsproject uit eind jaren '90, met als doelstelling het verminderen van de uitstoot van koolwaterstoffen.

instorten van sommige markten, concentratie en overbrengen van een aantal activiteiten naar het buitenland en financiële problemen heeft de branche het zwaar. De industrie heeft te lijden van agressieve import met extreem lage prijzen.

De mogelijkheid om met een relatief (zeer) lage investering in machines producten uit kunststofcomposieten te vervaardigen, veroorzaakt zeer lage drempels voor toetreding tot de markt door nieuwe binnenlandse concurrenten. Zo kent de sector een groot aantal kleine bedrijven die in nichemarkten eenvoudige, meestal klantspecifieke, producten voor andere industriële bedrijven fabriceren. Anderzijds leiden de strenge voorschriften op het gebied van milieubescherming en de veiligheid van werknemers ertoe dat buitenlandse concurrenten nauwelijks geïnteresseerd zijn in het openen van nieuwe productievestigingen in Nederland. De eisen brengen echter ook de in Nederland gevestigde bedrijven ertoe productiebedrijven in Oost-Europa of het Verre Oosten op te zetten, waar de lonen lager zijn en minder strenge wet- en regelgeving bestaat.



Figuur 1. Composiet met koolstofvezels (Uit proefschrift van D.P.N. Vlasveld, TU Delft, foto: DPI, Jeroen Verreijt).

De ongekende mogelijkheden van composiet toepassingen bieden daarentegen goede kansen om de sector te laten groeien. Innovaties zijn daarbij onontbeerlijk en (grote) verschuivingen in de productiekolom zullen onvermijdelijk zijn.

De studie 'Global Market Scenario' uit 2009 van JEC Composites² geeft de volgende prognose voor de composietenbranche: Zodra de wereldeconomie opleeft is er een groei van 6% te verwachten in de opkomende landen en een groei van 2% in de

² www.jeccomposites.com/jec-publications

ontwikkelde landen. Het gemiddelde zal rond de 4% liggen, wat een toename in het gebruik van composieten inhoudt van 60 miljard euro (8,6 miljoen ton) in 2008 tot 85 miljard euro (10 miljoen ton) in 2013. Belangrijkste factoren voor de groei zijn:

- groei van de markt in Azië
- bouw van windmolens
- toenemend gebruik van composieten in vliegtuigen
- infrastructurele toepassingen

Een kanttekening bij deze cijfers is dat zij dateren van vóór de kredietcrisis. Industriële automatisering wordt als belangrijke voorwaarde genoemd voor groei in de branche.

De verwachting is dat alleen die bedrijven zullen overleven:

- die specialiteiten vervaardigen voor de regionale afzet met een grote klantenbinding
- die een hoog innovatiekarakter hebben
- die zeer flexibel zijn (differentiatie)
- die producten leveren met een hoge toegevoegde waarde

3. Stand van zaken: biocomposieten

Definitie

'Bio' is nog geen goed gedefinieerd of wettelijk beschermde kwalificatie voor materialen. Composieten worden meestal 'bio' genoemd wanneer een aanzienlijk deel gebaseerd is op biobased materiaal. Het aandeel 'bio' kan komen van zowel de vezel als van de hars, of van beide. Soms worden composieten 'bio' genoemd wanneer er slechts 10 gewicht % natuurlijke vezel in zit. Dit maakt duidelijk dat 'bio' nog geen helder label is.

Drivers

Een belangrijke driver voor de ontwikkeling en toepassing van biobased materialen, inclusief bio-composieten, is de groeiende positieve waardering van 'groen' en 'bio' door de consument. Tevens willen bedrijven minder afhankelijk worden van fossiele grondstoffen en gerelateerde problemen als beschikbaarheid en prijsschommelingen. Bio-composieten zijn in ontwikkeling sinds circa 3 decennia. Recent is de Cradle-to-cradle filosofie in opmars geraakt. Hoewel deze filosofie nog beperkt praktisch is uitgewerkt, leggen veel MKB's en multinationals zich toe op het minimaliseren van het materiaalgebruik (verhogen van recycling) en zeggen zich in te spannen om de materiaal cirkel te sluiten. Biobased (= hernieuwbaar) materiaal past helemaal in deze filosofie.

Drivers voor het gebruik van natuurlijke vezels zijn:

- 'bio' en groen imago
- hernieuwbare grondstof
- goede prijs-prestatie verhouding; o.a. in automobielpanelen
- unieke verschijningsvorm van composieten indien op basis van transparante harsen.

Drivers voor gebruik van bioharsen zijn:

- groen imago
- hernieuwbare grondstof
- minder afhankelijk van fossiele grondstoffen

Toepassingen

Hars-gebonden natuurlijke vezelcomposieten vinden met name toepassing in de automobiel-industrie. Een studie door Fachagentur Nachwachsende Rohstoffen (Duitsland) geeft aan dat de Duitse automobiellindustrie in 2005 ca. 11.000 ton

natuurlijke vezel-thermohardercomposiet verwerkte en 19.000 ton natuurlijke vezels in totaal (Méo, 2007), ook andere automobiefabrikanten wereldwijd gebruiken natuurlijke vezelcomposieten. Verder vinden natuurlijke vezels voorsnog toepassing in niche markten: ANWB-paddenstoelen (NPSP), fietsen (Johan Museeuw flax-carbon bikes) en design producten.

Prototypes van uiteenlopende producten zijn gemaakt op basis van natuurlijke vezels:

- catamaran (Flaxcat)
- buitenpanelen van race auto (Figuur 2)



Figuur 2. Race-auto met verschillende binnen- en buitenpanelen van natuurlijke vezels en biohars, winnaar van de Composites Europe Pioneer Award 2009 (Four Motors GmbH).

Grote toepassingen van bioharsen zijn (nog) niet bekend. Mogelijke toepassingen van bioharsen die door producenten genoemd worden zijn:

- automobiel- en truck-onderdelen
- sport-artikelen
- bad en douche toepassingen
- structurele producten: o.a. ladders
- onderdelen van koeltorens

4. Natuurlijke vezels

Commercieel beschikbare natuurlijke vezels voor bio-composieten

Natuurlijke vezels groeien over de hele wereld. In tabel 1 worden de jaarlijks geproduceerde hoeveelheden van uiteenlopende natuurlijke vezels aangegeven. De productie van natuurlijke vezels die in principe geschikt zijn voor toepassing in composieten (vlas, hennep, kenaf, jute, sisal) is een orde van grootte hoger dan de productie van glasvezelversterkte (thermohardende) kunststoffen in de EU.

Tabel 1. Jaarlijkse productie van natuurlijke vezels (van Dam, 2011).

Vezel	kton/jaar	Belangrijkste producerende landen
Vlas	300	EU, China
Hennep	90	China, EU
Kenaf	350	China, Thailand
Jute	2.500	Bangladesh, India
Sisal	300	Brazilië, Kenia, Tanzania
Ramie	280	China, Brazilië
Abaca	70	Filipijnen, Ecuador
Katoen	25.000	China, Brazilië, India, Pakistan, VS, Uzbekistan
Kokos	500	India, Sri Lanka
GVK in EU	915	

Natuurlijke vezels worden geëxtraheerd uit stengels (vlas, hennep, jute, kenaf, ramie), bladeren (sisal, abaca, banana, pineapple), en zaden (katoen, kokos).

Tijdens de extractie van natuurlijke vezels uit plantstengels worden de houtachtige delen van het kernmateriaal (meestal 'scheven' genoemd) gescheiden van de gewenste en sterke vezels, de zogenaamde bastvezels. Met name het verwijderen van de laatste procenten scheven vergt inspanning en verhoogt daarmee de kostprijs. De aanwezigheid van scheven in natuurlijke vezelproducten kan zwakke plekken veroorzaken in een composiet. Het percentage scheven is hiermee een belangrijke parameter voor de prijs-kwaliteit verhouding.

Natuurlijke vezels zijn beschikbaar als non-woven, sliver, korte vezel en lange vezel.

- Non-wovens worden meestal gemaakt van korte vezels, typisch 5-30 cm lang. Deze vorm is geschikt voor toepassing in o.a. RTM en hand lay-up. Afhankelijk van de kwaliteit (en dus prijs) kunnen non-wovens nog houtachtige delen van de plantenstengel bevatten.
- Sliver is een roving (bundel) van dakpansgewijs op elkaar gestapelde vezels. Sliver kan zijn gemaakt van korte of lange vezel en zou geschikt kunnen zijn voor pultrusie. Een sliver heeft echter geen sterkte over een afstand groter dan de typische lengte van de vezels in de sliver. (Zie Tabel 2 voor maximale lengtes van natuurlijke vezels.)
- Korte en lange vezels kunnen worden gebruikt om lokaal in een product extra sterkte en stijfheid aan te brengen.

De prijs van natuurlijke vezels wordt met name bepaald door hoe schoon ze zijn en door de vorm (lange vezel, korte vezel, non-woven, sliver). 'Schoon' heeft betrekking op de eventuele aanwezigheid van plantendelen anders dan de vezel. Een indicatie van prijsniveaus van natuurlijke vezels in Nederland is weergegeven in tabel 2.

Tabel 2. Indicatie van prijzen in 2011 (van Dam, 2011).

	Vezelvorm		Prijs (€/ton)
Vlas	Korte vezel, 5-20 cm	Paar % scheven	650
Vlas	Korte vezel, 5-20 cm	Schoon	1000
Vlas	Lange vezel, 50-80 cm	Schoon	1500-2000
Vlas	Non-woven, 1000 g/m ²	~ 1% scheven	2000
Vlas	Sliver, lange vezel	Schoon	3000-5000
Hennep	Korte vezel, 5-20 cm	Paar % scheven	650
Viscose	Roving		2000
Glas	Roving		2000
Glas	Non-woven		3000

De prijs van schone jutevezel in Bangladesh is ca. 350 €/ton, jute sliver kost er ca. 450 €/ton. Huidige importheffingen in de EU zorgen voor een prijsniveau van schone jutevezel vergelijkbaar met dat van vlas en hennep. Er is zo goed als geen ervaring met export van jute-sliver (bron: Wageningen UR-FBR).

Een vergelijkende prijslijst uit 2006 laat de volgende prijzen zien t.o.v. glas, waarbij voor glas-vezels, matten en weefsels wordt uitgegaan van prijzen van respectievelijk 1.3, 1.7 en 3.8 \$/kg (tabel 3).

Tabel 3. Relatieve prijzen van natuurlijke vezels ten opzichte van glasvezel (Kozlowski, 2006).

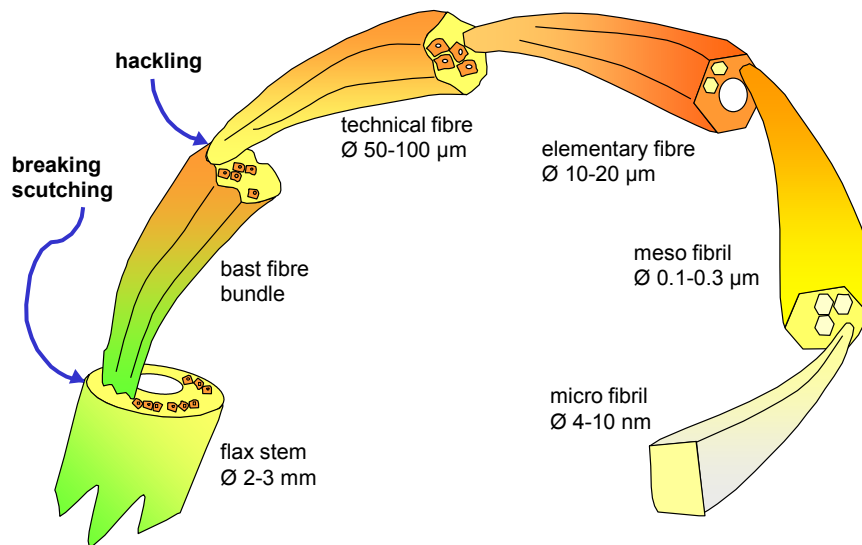
	Relatieve prijs van natuurlijke vezel t.o.v. glasvezel (€/€)		
	vezel	mat	weefsel
Vlas	1.15	1.18	1.05
Hennep	0.46 – 1.38	1.18	1.05
Kenaf	0.25 – 0.68		
Jute	0.27	0.88	0.24 – 0.53
Ramie	1.15 – 1.92		
Katoen	1.15 – 1.69		
Sisal	0.46 – 0.54		
Abaca	1.15 – 1.92		
Kokos	0.19 – 0.38		

Leveranciers van natuurlijke vezel non-wovens zijn opgenomen in paragraaf 7.1.

Eigenschappen van natuurlijke vezels

Natuurlijke vezels zijn op zichzelf ook composieten: een vezelbundel bestaat uit plantencellen (ook wel elementaire vezels genoemd), die op hun beurt weer bestaan uit kleinere fibrillen, die uiteindelijk opgebouwd zijn uit cellulose ketens. Figuur 3 geeft een schematische weergave van de structuur van vlas. Andere natuurlijke vezels hebben een vergelijkbare structuur. Figuur 4 toont een dwarsdoorsnede van een gebroken vlasvezel bundel: zichtbaar zijn de aan elkaar geplakte plantencellen, met daarin kleinere vezels (fibrillen).

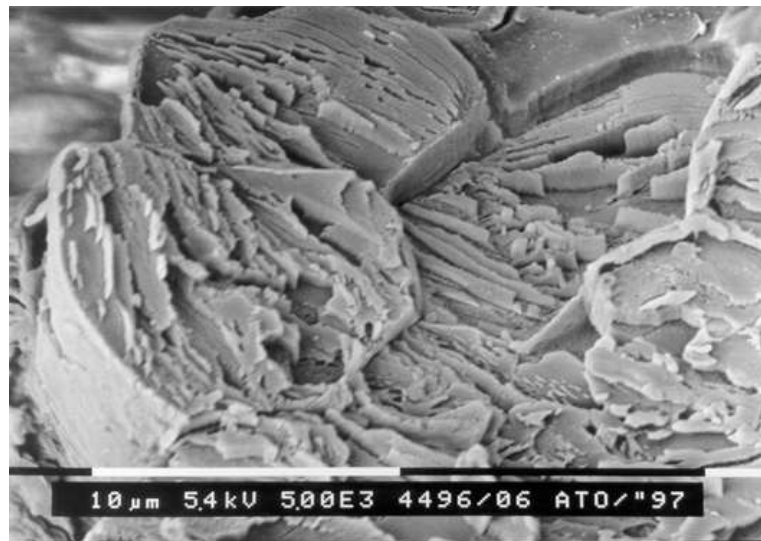
Natuurlijke vezels zijn eindig. Vezellengte en diameterspreiding van natuurlijke vezels zijn weergegeven in tabel 4.



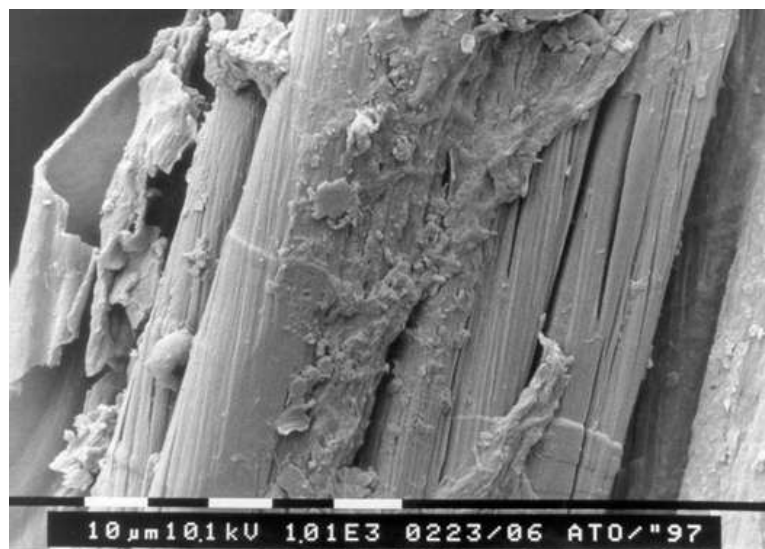
Figuur 3. Schematische weergave van de structuur van vlas (Bos, 2004).

De eigenschappen van natuurlijke vezels zijn gerelateerd aan de structuur (vezelopbouw), de binding tussen de structuren en de chemische samenstelling van vezels:

- De vezelsterkte neemt toe met afnemende hoek tussen de fibrillen en lengterichting van de macroscopische vezel die in het composiet verwerkt wordt. De fibril hoek van verschillende natuurlijke vezels is gegeven in Tabel 4. De fibrilhoek van vlas is zichtbaar in figuur 5.
- De vezelsterkte neemt in het algemeen toe met (kristallijn) cellulose gehalte. Een indicatieve chemische samenstelling van natuurlijke vezels is gegeven in tabel 5.
- Met name in de bastvezels is de laterale binding in vezelbundels soms nagenoeg afwezig als gevolg van de plantstructuur. Dit kan de composietsterkte en zelfs de stijfheid verlagen. Deze zwakke bindingen kunnen verwijderd worden door hekelen (een soort kammen; in het engels: 'hackling'). Hierdoor ontstaan zogenaamde technische vezels (zie figuur 3).



Figuur 4. Breukvlak van een vlasvezel bundel, bestaande uit verlijmde plantencellen met een diameter van ongeveer 10 μm . Binnen in de plantencellen zijn de kleinere vezelstructuren met diameters van orde grootte 100 nm zichtbaar (Wageningen UR-FBR).



Figuur 5. Oppervlak van een vlasvezel, de buitenste celwand is verwijderd, hierdoor is de fibril oriëntatie van ongeveer 10° zichtbaar (Bos, 2004).

Tabel 4. Morfologische eigenschappen van natuurlijke vezels (van Dam, 2011; Bisanda, 1992; Bos et al., 2002).

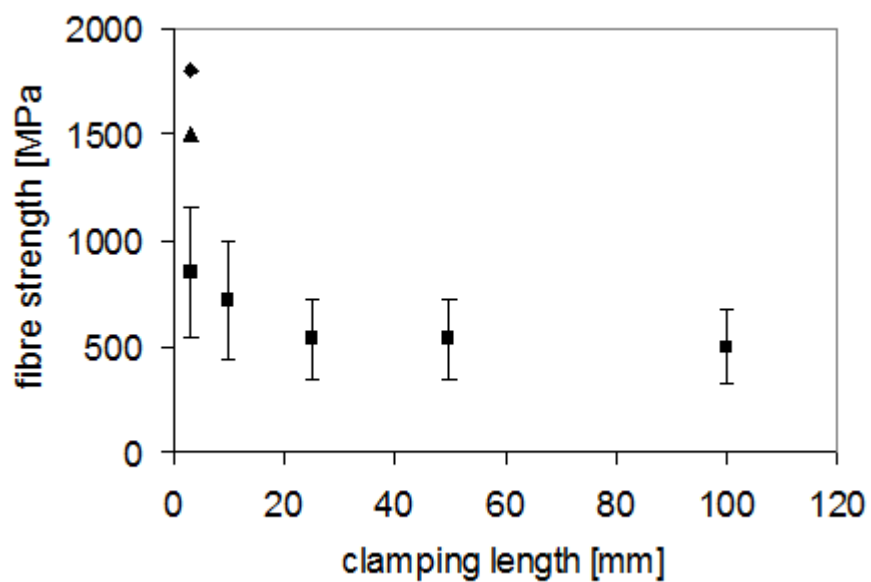
Vezel	Lengte (mm)		Diameter (micrometer)		Fibril hoek (°)
	Vezelbundel	Plantencel	Vezelbundel	Plantencel	
Vlas	300-900	13-60	50-200	12-30	10
Hennep	1000-3000	5-55		16-50	6.2
Kenaf	900-1800	1.5-11		14-33	
Jute	1500-3600	0.8-6		5-25	7-9
Ramie	>1500	40-250		16-125	7.5
Netel	190-800	5-55		20-80	
Katoen		15-56		12-25	
Sisal	600-1000	0.8-8		100-400	18-22
Abaca	1000-2000	3-12		50-280	
Banaan	450-1000	2.7-5.5		50-250	11-12
Pineapple	750-1000	5-6		3-8	14-18
Kokos	50-350	0.3-1.0		12-24	30-49
Miscanthus		1.6			
Esparto		0.5-3.5		9	
Rayon		Oneindig		12.5	-
Glasvezel		Oneindig		8-15	-

Een indicatie van de trekeigenschappen van natuurlijke vezels, en hun dichtheden, is gegeven in tabel 6. De tabel is voornamelijk gebaseerd op data van Wageningen UR-FBR en review publicaties uit 1986, 1992 en 2002, die op hun beurt gebaseerd zijn op relevante publicaties uit de '80-er en '90-er jaren van de vorige eeuw.

De eigenschappen hangen af van welke vezelvorm precies getest is: vezelbundel, technische vezel of plantencelvezel. Andere parameters die de vezeleigenschappen beïnvloeden zijn: vochtgehalte, inspanlengte en belastingsnelheid. De aangegeven eigenschappen gelden meestal voor vezelbundels. Enkele hogere sterkte- en stijfheids-

Tabel 5. Indicatieve chemische samenstelling van natuurlijke vezels (van Dam, 2011).

Vezel	Cellulose	Hemicell	Lignine	Pectine	Eiwit	As	Extractives
Vlas	72.4	9.5	2.9	3.5	2.1	1.8	8.8
Hennep	70.1	8.8	3.8	3.1	4.5	4.1	6.9
Kenaf	56.2	15.0	9.4	5.4	2.6	1.5	8.1
Jute	59.4	10.7	14.6	2.6	1.6	0.7	2.1
Ramie	76.6	3.7	0.5	3.7	4.3	4.2	10.6
Katoen	91.2	0.8	0.4	2.2	2.0	1.6	2.8
Sisal	44.8	17.7	21.9	1.9	1.2	0.8	7.7
Abaca	61.4	12.0	10.3	4.4	1.0	1.0	5.5
Kokos	34.6	15.9	34.9	5.4	1.6	1.3	3.9



Figuur 6. Sterkte van vlasvezelbundels als functie van inspanlengte (■), en diameter (▲ = enkele plantencelvezel; ◆ = onbeschadigde enkele plantencelvezel (Bos, 2004).

waarden zoals voor jute en pineapple zijn (waarschijnlijk) gemeten aan individuele plantencelvezels. De variatie in vezeleigenschappen in een composiet zal daarom veel minder groot zijn dan onderstaande tabel suggereert.

Zoals eerder is genoemd hangt de vezelsterkte af van de inspanlengte van de vezels en de vezeldiameter (figuur 6).

Tijdens het extraheren van natuurlijke vezels uit planten ontstaan meestal kleine beschadigingen, kinkbanden genoemd. Het ontstaan van deze kinkbanden lijkt onvermijdelijk. Op labschaal kunnen vlasvezels onbeschadigd uit de plant gehaald worden. Deze vezels blijken nog weer een hogere sterkte te hebben (figuur 6).

Tabel 6. Trekeigenschappen en dichtheden van natuurlijke vezels (Mukherjee, 1986; Bisanda, 1992; Davies, 1998; Tripathy, 2000; Ruys, 2002; Defoirdt, 2010; van Dam, 2011).

Vezel	Strekte (MPa)	Stijfheid (GPa)	Rek bij breuk (%)	Dichtheid (g/cm³)
Vlas	500-1100	50-70	1.3-3.3	1.5
Hennep	400-800	30-60	1.6-4	1.48
Kenaf	500-700		1.3-2.3	
Jute	200-1000	13-27	1.5-3	1.3-1.45
Ramie	500-1000	50-100	2.5-4	1.5
Netel	170-560	19-32	0.7-2.4	
Katoen	200-400	6-12	7-8	1.5
Sisal	500-700	9-28	3-14	1.4
Abaca	900-1000		3-4	
Banaan	500-750	7-21	1-4	1.35
Pineapple	400-1600	34-83	0.8-1.6	1.44
Kokos	130-340	4-6	15-40	1.0-1.3
Bamboe	140-810	11-33	2-3	0.6-1.4
Rayon	680-780	19.5	11-13	1.5
Glasvezel	2000-3500	72	2.5	2.55

Voordelen van natuurlijke vezels, t.o.v. glasvezels zijn:

- hoge stijfheid, redelijke sterkte
- lage dichtheid
- hernieuwbaar
- materiaal op zich is 100 % CO₂ neutraal
- vochtregulerend: kan bijdrage leveren aan binnenklimaatcontrole
- groeien overal ter wereld

Nadelen van natuurlijke vezels, t.o.v. glasvezels zijn:

- eindige lengte, spinnen van vezels tot een eindeloos garen introduceert een twist in de vezels die de 'effectieve vezel sterkte' verlaagt
- inhomogene dimensies en samenstelling
- vochtabsorberend: verwijderen van vocht veelal nodig voor verwerking tot goede composieten
- kan beslaan van ruiten en geur veroorzaken gedurende en na verwerking bij hogere temperaturen, met name boven 180°C

Biodegradeerbaarheid is een eigenschap die een voor- en een nadeel kan zijn afhankelijk van de toepassing en de gewenste levensduur van het product.

Aandachtspunten voor verwerking

Hennep, vlas, jute, kenaf en sisal lijken qua prijs/kwaliteit verhouding de meest geschikte vezels voor toepassing in composieten. Hennep heeft een goede sterkte en is grof genoeg voor een goede doorvloeiing. Vlas en jute-vezels zijn sterk; de fijne structuur van de vezels zorgt echter voor een tragere doorvloeiing van de hars tussen de vezels t.o.v. hennep. Sisal is grover dan hennep, waardoor composieten met een minder hoge vezelconcentratie haalbaar zijn, ook is het minder sterk. Gemengd in vlas of jute non-woven, kan de grove structuur van sisal de doorvloeiing verbeteren.

Het snijden van natuurlijke vezels is lastiger dan het snijden van glasvezels. Dit is een gevolg van de hogere flexibiliteit van natuurlijke vezels. Dit betekent dat natuurlijke vezels daadwerkelijk gesneden dienen te worden. Binnen de groep van natuurlijke vezels zijn fijne vezels als vlas en jute minder gemakkelijk te snijden dan grovere vezels als sisal en kokos.

Onder de meest voorkomende condities in Nederland bevatten natuurlijke vezels ca. 5-12 gewicht % vocht. Vezels dienen voor verwerking in composieten meestal te worden gedroogd om een goede hechting te krijgen met de hars.

5. Bioharsen

Commercieel beschikbare bioharsen voor biocomposieten

Bioharsen zijn volop in ontwikkeling en inmiddels is er een aantal commercieel beschikbaar. De meeste harsen zijn nog slechts deels biobased. Sommige harsen zijn veelvuldig onderzocht, maar komen enkel commercieel beschikbaar bij grote afname (o.a. Tribest van Cognis). Andere harsen hebben reeds een lang ontwikkelingstraject doorlopen, en ook hier lijkt feitelijke introductie te wachten op grotere afname. Om de diverse bioharsen goed met elkaar te kunnen vergelijken worden ze per type hars besproken (epoxyhars, polyesterhars, etc.). Omdat er zeer veel kleine en grotere spelers actief zijn op het gebied van bioharsen wordt binnen deze paragrafen de status van bioharsen besproken per producent. In tabel 7 wordt een overzicht gegeven van de producenten van bioharsen en in hoeverre de bioharsen commercieel beschikbaar zijn. Tevens is het percentage biobased in de harsen aangegeven en ook de verwerkingsmethoden waarvoor de harsen geschikt zijn.

Epoxyharsen

Epoxyhars is een twee-componenten hars die bestaat uit een hars die epoxide groepen bevat en een harder met aminegroepen. Traditionele epoxyharsen zijn meestal gebaseerd op een reactieproduct van epichloorhydrine en bisfenol-A en over het algemeen wordt een polyamine monomeer als harder gebruikt. Voor biobased epoxyharsen wordt vaak gebruik gemaakt van natuurlijke oliën als grondstof. (Meervoudig) onverzadigde oliën worden "reactief" gemaakt door de onverzadigde bindingen om te zetten in epoxy groepen. In Europa wordt veelvuldig gebruikgemaakt van lijnolie en in Amerika ligt de focus op sojaolie. Geëpoxideerde plantaardige oliën zijn op grote schaal beschikbaar omdat ze ook worden gebruikt als weekmakers en stabilisatoren voor PVC en in lakken en coatings.

Amroy (Finland) maakt biohars onder de naam EpoBioX op basis van restproducten uit de bosbouw, zoals natuurlijke fenolen en dennenolie. De formuleringen worden klant-specifiek gemaakt. De harsen kunnen worden uitgehard bij kamertemperatuur, maar uitharding bij 80°C heeft de voorkeur. Zeer recentelijk heeft de agent van Amroy aangekondigd dat Amroy de ontwikkelingen op het gebied van bioharsen niet gaat continueren.

B.A.M. (Duitsland) maakt biohars op basis van geëpoxideerde lijnolie in combinatie met polycarboxylzuuranhydrides onder de merknaam PTP. Bijzonder is dat de hars tot maximaal 96% op basis van natuurlijke grondstoffen kan worden gemaakt. PTP harsen

harden uit boven 100°C. Bij 100°C duurt de uitharding enkele uren, bij 190°C één minuut. De harsen worden specifiek voor de toepassing van de klant gemaakt. Voor verwerking met natuurlijke vezels dienen de vezels goed gedroogd te worden om inactivering van de anhydrides te voorkomen.

BioResin (Brazilië) heeft een twee-componenten hars ontwikkeld voor uiteenlopende toepassingsgebieden. De commerciële marktintroductie wordt in 2012 verwacht. In Nederland wordt BioResin door Scabro Innovations BV vertegenwoordigd. Het biobased gehalte van de hars is 70% maar er is geen info over de aard van de biograndstoffen

Cognis (Duitsland) levert momenteel geen biobased harsen op commerciële basis. Prijsopgaven en monsters kunnen verkregen worden bij mogelijke afname van grotere volumes. IMCD Benelux BV is agent van Cognis in Nederland. In het verleden zijn verschillende publicaties op basis van Cognis' Tribest biohars verschenen in wetenschappelijke tijdschriften en vakbladen. Tribest is een biohars op basis van geacryleerde geëpoxideerde triglycerides en methacrylzuur. Deze laatste component is corrosief en kan brandwonden veroorzaken.

Dracosa AG (Duitsland) levert Dracowol, een hars op basis van geëpoxideerde plantaardige oliën.

Dragonkraft (Frankrijk) ontwikkelt biobased epoxyharsen die daarbij tevens bisphenol-A vrij zijn. Het gehalte biobased van de harsen is hoog en de harsen zijn geschikt voor toepassing in RTM processen. De hars zal binnenkort in Nederland vermarkt worden door Keyser en Mackay.

Entropy Resins (VS) produceert Super SAP biohars op basis van geëpoxideerde pijnboom oliën en/of non-food plantaardige oliën. Uiteenlopende grades zijn beschikbaar en worden in Europa vermarkt door CompositeSource.

Sicomina (Frankrijk) maakt een bio-epoxy volgens informatie op internet. Agent van Sicomina is o.a. Brands Structural Products.

Polyesterharsen (UP hars)

Een UP hars (unsaturated polyester) is een mengsel van onverzadigde polyester met styreen als reactieve verdunner. De ontwikkeling van biobased polyesterharsen sluit aan bij de ontwikkeling van biobased bouwstenen en chemicaliën. In deze bioharsen wordt gebruik gemaakt van biobased monomeren zoals isosorbide, itaconzuur en

barnsteenzuur. Een belangrijk aandachtspunt is het (deels) vervangen van de reactieve verdunner styreen.

AOC Resins maakt in de Verenigde Staten een hele serie polyesterharsen voor uiteenlopende verwerkingstechnieken. Deze harsen zijn deels biobased (maximaal 30%) en deels op basis van gerecycleerd materiaal (maximaal 45% PET). Ook produceert AOC Resins styreenvrije (gemodificeerde) polyesterharsen. Momenteel zijn deze harsen nog niet in Europa verkrijgbaar.

Ashland (VS, Spanje) biedt onder de naam Envirez bioharsen aan voor uiteenlopende verwerkingstechnieken. Focus van Ashland is het bieden van vergelijkbare eigenschappen als traditionele harsen en het gehalte biobased en/of gerecycled materiaal is laag (maximaal 22% biobased en maximaal 44% gerecycled). Biograndstoffen die Ashland toepast zijn bioethanol en sojaolie.

Cray Valley (VS) heeft recentelijk een biohars, EnviroGuard, gelanceerd. Deze onverzadigde polyesterhars wordt geleverd in uiteenlopende grades die geschikt zijn voor bijna alle verwerkingstechnieken. De biohars wordt vermarkt door CCP Composites.

DSM (Nederland) vermarkt Palapreg ECO P55-01 specifiek voor SMC toepassingen. Momenteel ontwikkelt DSM de Palapreg hars verder voor toepassing in o.a. hand lay-up. De reeds beschikbare Palapreg grade wordt voor de SMC-toepassing bij 130°C uitgehard, maar kan ook bij kamertemperatuur uitgehard worden; dan duurt de uitharding wel veel langer.

Reichhold (VS) heeft een hars (Envirolite) ontwikkeld die bedoeld is voor SMC, BMC en pultrusie-toepassingen. Deze hars bevat sojaolie en heeft een biobased gehalte van maximaal 30%.

Polyurethaanharsen

Polyurethanen vormen een familie van vaak thermohardende polymeren met zeer uiteenlopende eigenschappen en toepassingen. Polyurethanen worden gevormd door de polymerisatie van polyolen met (di)-isocyanaten. Ontwikkelingen op het gebied van biobased polyurethanen richten zich met name op de toepassing van biobased polyolen.

Bioresin (Duitsland) heeft polyurethaanharsen ontwikkeld op basis van natuurlijke polyolen en polymere di-isocyanaten (Biothan). Deze laatste kunnen veilig worden toegepast zonder gezondheidsrisico's. De hars schuimt gemakkelijk, waardoor in het verwerkingsproces mogelijkheid tot ontluchting aanwezig dient te zijn.

Furaanharsen

Furaanharsen worden traditioneel gebruikt voor mallen in ijzergieterijen. Er worden diverse nieuwe toepassingen ontwikkeld bijvoorbeeld in combinatie met hout en natuurvezels. Furfuryl alcohol, de grondstof voor furaanharsen, kan worden gemaakt uit reststromen van de rietsuiker industrie.

DynaChem (VS) vermarkt harsen op basis van furfuryl alcohol (FurAlloy).

TransFuran Chemicals (België) produceert bioharsen op basis van prepolymeren van furfuryl alcohol voor uiteenlopende toepassingen: composieten, vuurvaste materialen, gietmallen voor metaalindustrie en houtverduurzaming. De viscositeit is afhankelijk van de toegevoegde hoeveelheid water (0.5–35%). De hars wordt typisch uitgehard boven 150°C gedurende 15 minuten. Door aanpassing van de pH is het mogelijk de uithardingstemperatuur te verlagen tot 50°C. Bij uitharding boven 100°C dient het composietproductieproces zodanig te zijn ingericht dat stoom kan ontsnappen, of moet verwerking onder hoge druk plaats vinden.

Alternatieve systemen

Cambridge Biopolymers Ltd (Verenigd Koninkrijk) heeft een biohars ontwikkeld op basis van vetzuren. In tegenstelling tot andere technologieën worden de vetzuren niet voorzien van epoxide groepen maar behandeld met ozon om reactieve groepen aan te brengen. De harsen kunnen in olie-vorm of als waterige dispersie worden toegepast. Cambridge Biopolymers werkt veel samen met het BioComposites Centre van de universiteit van Wales in Bangor en is ooit begonnen met het ontwikkelen van binders van isolatievezels en vezelplaten. Inmiddels hebben ze ook ervaring met vezelversterkte kunststoffen. De harsen zijn flexibeler en taaier dan onverzadigde polyester.

JVS-Polymers Ltd (Finland) heeft een hars ontwikkeld op basis van melkzuur. De hars is erg visceus en dient opgewarmd te worden voordat het gemengd kan worden met initiator. Uitharding kan bijvoorbeeld met itaconzuur en pentaerythritol bij hoge temperatuur, 170°C. Uitharding bij kamertemperatuur is mogelijk met peroxides. JVS-Polymers zoekt een partner voor opschaling van hun harsproductie.

Tabel 7. Producenten van bioharsen, percentage biobased, toepassingsgebied en commerciële beschikbaarheid.

Producent	Biohars	% bio-based	Geschikt voor	Beschikbaarheid
Amroy	Epobiox	70	Infusion, Open mal, Pre-preg	Onlangs gestaakt
AOC Resins	EkoTek	24-38	Gieten, Pultrusie, Open mal, RTM, SMC/BMC	In VS, nog niet in EU
Ashland	Envirez	8-22	Gieten, Infusion, Pultrusie, Open mal, SMC/BMC	Verzoek niet beantwoord
B.A.M.	PTP	70	Pultrusie, RTM, SMC	Commercieel
BioResin (Br)	BioResin	50-70	Autoclaaf, Open mal, RTM, Spray up	Commercieel in 2012
Bioresin (D)	Biothan	<50	Gieten	Verzoek niet beantwoord
Cambridge Biopolymers	Bioresin		Gieten, Prepreg	Op verzoek
Cognis	Tribest	70	Spray coaten + persen	Op verzoek
Cray Valley	EnviroGuard	20-50	'Alle processen'	Commercieel
Dracosa	Dracowol		Niet gespecificeerd	Commercieel
Dragonkraft	Exo-Poxy	65-95	RTM	Verzoek niet beantwoord
DSM Composite Resins	Palapreg Eco	55	SMC	Commercieel
DynaChem	FurAlloy	35-70	Gieten	Verzoek niet beantwoord
Entropy Resin	Super SAP	30-50	Gieten, Infusion, Open mal	Commercieel
JVS-Polymers	Lait-X	60-78	Open mal, RTM, SMC, Spraying	Zoekt partner voor opschaling
Reichhold	Enviolite	25	Pultrusie, SMC/BMC	Commercieel
Sicomina	Greenpoxy	55	Filament winding, Gieten, Open mal, RTM	Commercieel
TransFurans Chemicals	BioRez	70-100	Open mal, Prepreg, SMC, Spray coaten + persen	Commercieel

Een tweetal bedrijven was enkele jaren geleden nog volop in de publiciteit, maar er is nu geen actuele informatie over te vinden:

UCB Chemicals maakte Ebecryl 860, een geëpoxydeerde geacryleerde sojaboonolie
 Cara Plastics, opgericht door professor Richard Wool van Delaware University –
 Chemical Engineering maakte bioharsen op basis van geëpoxydeerde sojaboonolie.

Een indicatie van prijzen van enkele bioharsen is gegeven in tabel 8. Van de meeste bioharsen is het lastig om snel prijsgegevens te verkrijgen. Het prijsniveau van bioharsen ligt nog duidelijk boven dat van conventionele onverzadigde polyesters. Een uitzondering is bijvoorbeeld EnviroGuard van Cray Valley.

Tabel 8. Indicatie van prijzen van enkele bioharsen.

	Prijs (€/kg)	Referentie
BioRez	3-6	FBR, 2007
Greenpoxy 55	20	Sicommin, 2011
Lait-X	3-5	FBR, 2007
Biothan 2MD 1795	15-20	FBR, 2007
EnviroGuard	2.8	CCP Composites, 2011
Super SAP	6	Composite Source, 2011

Eigenschappen van bioharsen

In tabellen 9 en 10 zijn enkele verwerkingskarakteristieken en mechanische eigenschappen van verschillende bioharsen weergegeven. Niet van alle harsen zijn data gevonden. De viscositeit is niet voor alle harsen is gemeten bij dezelfde temperatuur, spindel en toerental.

Aandachtspunten voor verwerking

Bij de overschakeling op bioharsen zijn er verschillende aandachtspunten. Er is een grote diversiteit aan bioharsen en niet alle aandachtspunten zijn voor alle bioharsen relevant.

Tabel 9. Verwerkingskenmerken van bioharsen.

	Viscositeit (mPa.s)	Uithardingstemp. (°C)	Piek exotherm (°C)	Geltijd (min)
BioResin	450-750			30-40
Bioresin (Cambr)	300	20-200		
BioRez	200-10.000	150-180		
Biothan	700-hoog	20-100		5-100
Eco-Poxy	Geen data beschikbaar			
Greenpoxy 55	1.300-2.700		>215	25-70
EnviroGuard	170-1800	25-130	85-275	1-22
Epobiox	300	80	80	60
Dracowol EP 10/1	300-500	20-100	160-180	1-360
EcoTek	130-950		145-243	5-50
Envirez	150-5.500		135-193	4-60
Envirolite	650-1250		170-230	4-10
Lait-X	hoog	100-170		
Palapreg Eco P55-01	550-850		240-280	2.5-3
PTP	450	100-190		
Super SAP	500-7000	25-80		22-360
Tribest S351 EXP	1.250-3.000	130-150		

Bioharsen zijn niet per definitie onschadelijk voor de gezondheid. Anhydrides bijvoorbeeld zijn irriterend en kunnen een sensibiliserende werking hebben. Zuren kunnen irriterend en corrosief/bijtend zijn.

Terwijl epoxies en polyesterharsen veelal bij kamertemperatuur kunnen worden verwerkt en uitgehard, is het vaak nodig om bioharsen bij hogere temperaturen te verwerken en uit te harden. Redenen hiervoor zijn de vaak hogere viscositeit van bioharsen ten opzichte van traditionele harsen én/of de veelal lagere reactiviteit van bioharsen.

Tabel 10. Mechanische eigenschappen van bioharsen.

	Treksterkte (MPa)	Buigsterkte (MPa)	Buigmodulus (GPa)
BioResin (Br)	Geen betrouwbare data		
Bioresin (Cambridge)	Geen data beschikbaar		
BioRez	Geen data beschikbaar		
Eco-Poxy	Geen data beschikbaar		
Greenpoxy 55	52	73	2.0
EnviroGuard	50-70	70-120	3.2-4.5
Epobiox			2.5
Dracowol EP 10/1	Geen data beschikbaar		
EcoTek	44-70	81-128	3.4-4.3
Envirez	73	119	3.3
EnviroLite	47	90	4.6
Lait-X	Geen data beschikbaar		
Palapreg Eco P55-01	65	113	3.2
PTP		80-90	2-2.2
Super SAP	43-70	52-110	1.7-3.8
Biothan 2MD 1795	Geen data beschikbaar		

6. Recente ontwikkelingen in biocomposieten

Rayonvezels (geregenereerd cellulose) worden in thermoplastische composieten toegepast vanwege de goede impact eigenschappen. Rayon is weliswaar gemaakt van cellulose, maar het is niet een natuurlijke vezel die direct uit de plant wordt gewonnen. Rayon wordt via een chemisch proces gemaakt uit gezuiverd cellulose (dissolving cellulose). Rayonvezels worden als continu garen geproduceerd. Cordenka ontwikkelt momenteel vezels voor toepassing in thermohardende composieten (Cordenka, 2011).

Wanneer natuurlijke vezels gesponnen worden tot een garen, ontstaat een twist in de vezel die de mechanische eigenschappen in een composiet sterk reduceert. Recent zijn in Frankrijk UD vezel-materialen ontwikkeld op basis van eindige vlasvezels. In de weefsels liggen de vezels zo goed als parallel: ofwel UD, ofwel in een 0/90 patroon. De mechanische eigenschappen van dergelijke producten zijn in 1 of 2 richtingen duidelijk hoger dan van non-woven. Deze materialen zijn mogelijk ook geschikt om op kritische plekken in een product extra sterkte en/of stijfheid aan te brengen. Ontwikkelaars zijn: Composites Evolution (www.compositesevolution.com), Biorenforts sas, Group Depestele (www.groupepestele.com), Lineo (www.libeco.com), Procotex (www.procotex.com) en Safilin (www.safilin.fr). De vraagprijs is hoog: 8-20 €/kg.

Enkele bedrijven hebben pre-pregs ontwikkeld: UD vlas-epoxy (JB Martin, Canada, www.jbmartin.ca, Amber Composites, VK, www.ambercomposites.com; Groupe Depestele, Frankrijk, www.groupepestele.com), UD vlas voor thermoharder composieten (Procotex, België, www.procotex.com), furaanhars gebaseerd (TFC, België, www.transfurans.be).

DSM resins is bezig om haar SMC-grade Palapreg Eco geschikt te maken voor andere verwerkingstechnieken zoals open mal en RTM.

Cimteclab (Frankrijk) heeft een biobased harder (Novocard) ontwikkeld voor warmte hardende epoxies die gebruik maken van een amine katalysator.



Figuur 7. Windturbines zijn een belangrijke toepassing voor composietmaterialen.

In het EU-project BIOCOMP (2005-2008) is R&D gedaan om de impacteigenschappen van Biorez (TFC) te verhogen en de uithardingstemperatuur, -druk en -tijd te verlagen. In het EU-project NATEX worden composieten op basis van vlas en hennep structuren (garens, weefsels) en o.a. furaanhars ontwikkeld. In het EU-project ULTRAFIBRE wordt een atmosferische plasmatechnologie ontwikkeld om natuurlijke vezeloppervlakken te modificeren zodat een verbeterde hechting met polymeren, zowel plastics als harsen, wordt verkregen. Wageningen UR – FBR is partner in dit project.

Vezel-matrix hechting blijft een voortdurend punt van onderzoek in wetenschappelijke literatuur. Commercieel kansrijke doorbraken uit dat onderzoek voor (bio)harsen zijn vooralsnog niet bekend.

7. Belangrijke spelers

Biovezels

In tabel 11 is een overzicht gegeven van leveranciers van natuurlijke vezelproducten, met name non-wovens. Van de lijst zijn IsoWood en PolyVlies het meest vertrouwd met het leveren aan de composietindustrie, gevolgd door Havivank en Isovlas.

Een aantal bedrijven, onder andere HempFlax en Van de Bilt, levert korte vezels die gebruikt zouden kunnen worden voor lokale versterking van een product.

Van de Bilt geeft aan geïnteresseerd te zijn in gezamenlijke ontwikkeling met de composietindustrie.

Tabel 11. Leveranciers van natuurlijke vezelproducten.

Leverancier	Soort vezel	Type	Belangrijkste toepassing
Cordenka	Rayon	Roving	Banden
EcoTechnilin	Vlas, Hennep, Sisal, ...	Non-woven	Automobiel-sector (composieten)
Ekotex	Vlas	Sliver, korte vezel	Textiel
Havivank		Non-woven	Klantspecifiek (enige ervaring met composieten)
HempFlax	Flax, Hemp	Non-woven	Isolatie
		Non-woven	Isolatie
HempTechnology	Hemp	Non-woven	Isolatie
Isovlas	Flax	Non-woven	Isolatie (enige ervaring met composieten)
IsoWood		Non-woven	Automobiel-sector (composieten)
LaZeloise	Jute	Non-woven	Tuinbouw
PolyVlies		Non-woven	Automobiel-sector (composieten)
Van de Bilt	Vlas	Sliver, lange vezel	Textiel

Ecotechnilin, Tim Sweatman, www.ecotechnilin.com

Havivank BV, Jeroen van Leerdam, www.havivank.com

HempFlax BV, Mark Reinders, www.hempflax.com

HempTechnology Ltd., John Hobson, www.hemptechnology.co.uk

IsoVlas Oisterwijk BV, Rogier van Mensvoort, www.isovlas.nl

IsoWood GmbH, Nikolaus Ernest, www.isowood.eu

La Zeloise NV, Filip Haegens, www.lazeloise.be

PolyVlies – Franz Beyer GmbH & Co. KG, Mevr. Dörthe Lehmeier, www.polyvlies.de

Van de Bilt, www.vandebiltzadenvlas.com

Bioharsen

Leveranciers van bioharsen (zie ook tabel 7):

Amroy, Timo Bygdén, www.amroy.fi , www.composite-source.com

AOC Resins, Stephen Olle, www.aoc-resins.com/web/site/productinfo/C91/

Ashland, Geert Dijkstra, www.ashland.com/products/envirez-unsaturated-polyester-resins

Bio-Composites and More GmbH (B.A.M.), Klaus Dippon, Tel. 0049 984697794-0

Bioresin (D), Ekatarina Voinova-Mennes, www.bioresin.de

Cambridge Biopolymers Ltd, Nick Laughton, www.cambridge-biopolymers.com

CCP Composites (Cray Valley), Guillaume Cledat, Tel. 0033 321 74 90 15

CompositeSource (vertegenwoordiger van Entropy Resin), Timo Bygdén, www.composite-source.com

Dracosa, Dhr Gottfriedsen, www.dracosa.de

DSM Composite Resins, Thomas Wegman, www.dsmcompositeresins.com

DynaChem, Dan Thomen, www.dynacheminc.com/furanresintchart.html

IMCD Benelux BV (vertegenwoordiger van Cognis), Dennis Kuipers, www.imcd.nl

JVS-Polymers Ltd, prof. Jukka Seppälä, www.jvs-polymers.fi/index.php?action=Lait-X

Keyser & Mackay (vertegenwoordiger van Dragonkraft), Maarten Groot Roessink, www.keysermackay.com

Reichhold, Hans Brussaard, www.reichhold.com

Scabro Innovations bv (vertegenwoordiger van BioResin), Jaap Ruwaard, www.scabroinnovations.nl

TransFuran Chemicals (TFC), Hans Hoydonkx, www.transfurans.be

Brands Structural Products, (vertegenwoordiger van Sicomin), Hans Struik, www.brandscomposiet.nl



*Figuur 8. Sportartikelen: een mogelijk toepassingsgebied voor biocomposieten.
Foto: ANP.*

Diversen

Belangrijke spelers in R&D:

- Wageningen UR – FBR (Christiaan Bolck, Karin Molenveld, Martien van den Oever, Harriëtte Bos): 20 jaar ervaring met uiteenlopende natuurlijke vezelcomposieten. Onder andere kennis van vezelstructuur-processing-eigenschappen relaties en vezel-matrix hechting.
- TU Delft (Prabhu Kandachar): Natuurlijke vezelcomposieten.
- KU Leuven, België (Ignaas Verpoest): Brede ervaring met composieten. Kennis van met name natuurlijke vezelgebaseerde garens, weefsels en breisels.
- Sirris, België (Aart Willem Van Vuure): Sandwichpanelen en textielcomposieten.
- NPSP, Nederland (Producent van natuurlijke vezelcomposieten)
- Nova Institut, Duitsland (Marketing van biomaterialen)

Belangenbehartigers

- European industrial hemp association (EIHA), www.eiha.org
- European confederation of flax and hemp (CELC), www.linenandhempcommunity.eu

8. Toekomst van biocomposieten

Verwachtingen voor de toekomst:

- Natuurlijke vezels hebben inmiddels een behoorlijke bekendheid gekregen. Bioharsen moeten die bekendheid nog opbouwen.
- Harsproducenten zijn begonnen het % biobased van hun harsen te benoemen. Deze percentages liggen meestal onder de 50% en het noemen ervan zal een driver zijn voor het verder verhogen van het aandeel biobased in harsen.
- De hoeveelheden biomassa die nodig zijn voor de productie van natuurlijke vezels en bioharsen zijn klein in vergelijking met de hoeveelheid nodig voor biobrandstoffen. Het is daarom niet te verwachten dat er een 'voedsel voor materialen' discussie zal ontstaan zoals wel het geval is met de 'food versus fuel' discussie. Verdere ontwikkeling van het bioraffinage-concept, het zo optimaal mogelijk verwaarden van biomassa waarbij met name grondstoffen voor bioharsen kunnen worden geproduceerd, zal de druk op biomassa verminderen.
- De End-of-Life scenario's voor bioharscomposieten zijn vooralsnog vergelijkbaar met die voor thermohardende composieten op basis van conventionele harsen. Bij verbranding zullen natuurlijke vezels brandstof zijn en weinig slakken nalaten (maximaal enkele % as) terwijl glasvezels (nagenoeg) volledig als slakken overblijven. Deze slakken moeten uit de verbrandingsoven worden verwijderd hetgeen de kosten verhoogt.

Lopende ontwikkelingen:

- Bioharsen op basis van plantaardige oliën zijn nog volop in ontwikkeling, door zowel bedrijven als universiteiten en onderzoeksinstituten. Achtergrond is dat er zeer veel bronnen van dergelijke oliën zijn: o.a. lijnzaad, hennepzaad, soja, zonnebloempitten, raapzaad, mais, sesam, saffloer, hazelnoten, olijven, de tungboom, katoen, kapok, lupine, druivenpitten, ricinusbonen, en nog veel meer.
- In het Biobased Performance Materials programma dat deels wordt gefinancierd door het ministerie van EL&I worden o.a. nieuwe bioharsen ontwikkeld. Wageningen UR – FBR is coördinator van dit programma.

Voorbeelden van projecten binnen BPM zijn:

- isocyaan-vrije polyurethaan harsen
- biobased composite resins (polyesters)
- styreen- en acryl-monomeren uit biomassa

Gewenste verdere ontwikkelingen:

- Natuurlijke vezels zijn intrinsiek vochtgevoelig. Het vertragen van de vochtopname verbetert de verwerkbaarheid doordat er meer tijd is om de vezels in het composiet te verwerken na drogen. Dit probleem speelt ook bij de verwerking in sommige plastics. De ontwikkeling van een geschikte coating zal de toepasbaarheid van natuurlijke vezels vergroten.
- Het snijden van natuurlijke vezels is lastiger dan het snijden van glasvezels (zie paragraaf 4.4). Natuurlijke vezels moeten daadwerkelijk gesneden worden. Dit kan met een zogenaamde guillotine snijder, die echter meestal groot en lomp is. De ontwikkeling van een kleine (handzame) snijmachine zal het gebruik van natuurlijke vezels in uiteenlopende toepassingen kunnen bevorderen, o.a. in SMC en spray-up toepassingen.
- Het verlagen van de uithardingstemperatuur en viscositeit van bioharsen zal het toepassingsgebied verbreden.
- Er is nog geen goede vergelijkende studie gepubliceerd van de verwerking en eigenschappen van de verschillende natuurlijke vezels in verschillende bioharsen. Een dergelijk brede vergelijkende studie zal het gebruik van zowel natuurlijke vezels als bioharsen bevorderen.

Bij onderzoek naar de geschiktheid van natuurlijke vezels voor de toepassing in composieten is een aantal parameters van belang:

- Voor non-wovens, de zogenaamde vernaaldingsgraad: deze heeft een invloed op de doorvloeiing van de non-woven met hars.
- De fijnheid van de vezels: hoe fijner de vezel, des te sterker in het algemeen de vezel in een composiet, maar tevens des te moeilijker de doorvloeiing.
- Het ontvetten van de vezels: natuurlijke vezels bevatten vaak wasachtige componenten op het oppervlak die een goede hechting tussen de spanning-dragende vezelstructuur en de hars belemmeren.

9. Literatuur

- Bisanda ETN, Ansell MP, 1992. *Journal of Materials Science* 27, 1690-1700.
- Bos HL, 2004. The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials, PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven. .
- Cordenka, <http://www.cordenka.com/composites.php> , bezocht op 18 juli 2011.
- Davies GC, Bruce DM, 1998. *Textile Research Journal* 68 (9), 623-629.
- Defoirdt N, Biswas S, De Vriese L, Tran LQN, Van Acker J, 2010. *Composites: Part A* 41, 588-595.
- Méo Consulting, Faserinstitut Bremen, Nova Institut, 2007. *Marktanalyse – Nachwachsende Rohstoffe Teil II*, p.126, 165.
- Mukherjee PS, Satyanarayana KG, 1986. *Journal of Materials Science* 21, 51-56.
- Mukherjee PS, Satyanarayana KG, 1986. *Journal of Materials Science* 21, 4162-4168.
- Ruys D, Crosky A, Evans WJ, 2002. *International Journal of Materials & Product Technology* 17, 2-10.
- Tripathy SS, Di Landro L, Fontanelli D, Marchetti A, Levita G, 2000. *Journal of Applied Polymer Science* 75, 1585-1596.
- Van Dam JEG, 2011. Wageninngen UR, personal communications.

Colofon

Biocomposieten 2012

Natuurlijke vezels en bioharsen in technische toepassingen

Auteurs: Martien van den Oever (WUR) en Karin Molenveld (WUR)

Editor: Harriëtte Bos (WUR)

Met dank aan Martin van Dord (DPI Value Centre, NRK), Judith Tesser (DPI Value Centre) en Margo de Kort (VKCN) voor hun bijdragen aan deze publicatie.

Mei 2012

© Wageningen UR Food & Biobased Research

ISBN 978-90-819117-0-2

Druk: Propress, Wageningen

DPI Value Centre

Kennispoort, J.F.Kennedylaan 2

Postbus 902

5600 AX Eindhoven

www.dpivaluecentre.nl, info@dpivaluecentre.nl

www.groenegrondstoffen.nl; www.biobasedperformancematerials.nl

Zijn er relaties die u met dit boek een plezier kunt doen dan zouden we dat graag van u vernemen via info@dpivaluecentre.nl.

Deze publicatie is een uitgave van DPI Value Centre en mede mogelijk gemaakt door het beleidsondersteunend onderzoeksthema Biobased Economy (BO-12.05-002) en het BPM programma (BO-12.05-004), gefinancierd door het Ministerie van Economische Zaken, Landbouw & Innovatie. Het is de veertiende in een reeks publicaties over het gebruik van agrogrondstoffen en nevenstromen in veilige en gezonde producten voor consumenten- en industriële markten.