

Biobased Plastics

2012

CHRISTIAAN BOLCK, JAN RAVENSTIJN EN KARIN MOLENVELD
PAULIEN HARMSSEN (EDITOR)



Biobased Plastics 2012

Christiaan Bolck (WUR), Jan Ravenstijn (onafhankelijk expert biobased plastics) en Karin Molenveld (WUR)
Paulien Harmsen (editor, WUR)

Illustraties op de cover: Isobouw Slimfix DecoBio zolderisolatie (met dank aan Synbra) en de Plant bottle (met dank aan Coca-Cola)

Voorwoord

Deze speciale uitgave in de reeks 'Groene Grondstoffen' is een gezamenlijk initiatief van het DPI Value Centre en het Biobased Performance Materials programma. De auteurs is gevraagd een overzicht te geven van de huidige stand van zaken van de markt van biobased plastics; een markt die een trekkende rol vervult in de transitie naar een biobased economy. Deze uitgave is mede op verzoek van het Ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie en de branche organisaties verenigd in de Nederlandse Rubber en Kunststof industrie (NRK) tot stand gekomen.

Dit boek geeft inzicht in de huidige op de markt verkrijgbare biobased plastics en de te verwachten ontwikkelingen. Er wordt gekeken naar zowel thermoplastische als thermohardende materialen. Het boek biedt inzicht in de productie, verwerking, eigenschappen en toepassingsmogelijkheden van de verschillende types. Daarnaast worden mogelijke toepassingen, afvalbeheer en technische-, economische- en milieu-uitdagingen verder toegelicht.

Biobased plastics 2012 is geschreven voor iedereen die meer wil weten over biobased plastics, hetzij vanuit maatschappelijk of bedrijfsmatig belang, of gewoon vanuit interesse in de huidige stand van zaken. Doel is ondernemers de mogelijkheden van biobased plastics te laten zien, studenten informatie te geven over deze nieuwe onderzoeksrichting en ambtenaren te ondersteunen in hun beleidsvorming. Media kunnen deze uitgave gebruiken ter introductie van een onderwerp dat kan rekenen op een brede maatschappelijke belangstelling.

Inhoudsopgave

1	Inleiding	7
1.1	Historie	7
1.2	Leeswijzer	9
1.3	Definities.....	10
2	Thermoplasten op basis van biobased monomeren	13
2.1	Introductie	13
2.2	Polymelkzuur en andere biopolyesters	13
2.3	Biopolyamides	19
2.4	BioPE.....	20
2.5	Overige ontwikkelingen.....	20
3	Thermoharders op basis van biobased monomeren	23
3.1	Introductie	23
3.2	Polyurethanen	23
3.3	Epoxies.....	25
3.4	Onverzadigde polyesters	25
3.5	Alternatieve vetzuurbaseerde reactieve systemen	25
3.6	Furanen	26
4	Biobased plastics op basis van natuurlijke polymeren	27
4.1	Introductie	27
4.2	Zetmeel	27
4.3	Cellulose	30
4.4	Biobased polymeren uit micro-organismen	34
4.5	Natuurrubber	37
5	Verwerking van biobased plastics tot producten	39
5.1	Introductie	39
5.2	Additieven	39
5.3	Blends	41
5.4	Vulstoffen.....	42
6	Duurzaamheid	43
6.1	Introductie	43
6.2	Beschikbaarheid van biomassa.....	43
6.3	Klimaat	46
6.4	Biomassa productie	47
6.5	Bioraffinage.....	49
6.6	Afvalbeheer	50
6.7	Genetische modificatie	52

7	Marktomvang en vooruitzichten	55
7.1	Introductie	55
7.2	Marktaanbod	55
7.3	Marktvraag.....	57
7.4	Overheidsbeleid	59
7.5	Toekomstperspectief.....	60
8	Nabeschouwing	61
9	Referenties	63

1 Inleiding

1.1 Historie

Sinds mensenheugenis worden natuurlijke polymeren zoals hout en katoen gebruikt voor voedsel, kleding en constructiemateriaal. De industriële revolutie leidde tot de opkomst van de eerste (door de mens gemaakte) biobased plastics of kunststoffen. Celluloid, een materiaal op basis van cellulose, werd ontdekt rond 1860 en werd voor de eeuwwisseling al toegepast als vervanger van ivoor. Kort daarna werden rayon en cellofaan geïntroduceerd als textielvezel en verpakkingsfolie.

In de eerste helft van de twintigste eeuw kreeg een ander soort polymeren echter de overhand. Ze werden geproduceerd uit petrochemische grondstoffen, voornamelijk aardolie. Materialen op basis van deze polymeren hebben een enorme groei laten zien in de afgelopen eeuw en worden synthetische plastics genoemd.

De tijden zijn veranderd en momenteel staan biobased plastics in de schijnwerpers als gevolg van stijgende kosten van ruwe olie en zorgen om het klimaat, maar ook als gevolg van technologische ontwikkelingen in bijvoorbeeld de industriële biotechnologie. Het gebruik van biopolymeren wordt opnieuw ontdekt, zoals de toepassing van zetmeel als thermoplastisch materiaal en polymelkzuur als een veelbelovend nieuw plastic voor bulk-toepassingen. Ook worden innovatieve biotechnologische productietechnologieën ontwikkeld om polymeren te produceren door micro-organismen.

Biobased plastics worden gedefinieerd als door de mens gemaakte of door de mens verwerkte biologische macromoleculen, afgeleid van biologische hulpbronnen voor thermoplastische en thermohardende toepassingen, zowel voor bulk als voor technische toepassingen. Deze klasse van materialen is een subgroep van de biobased polymere materialen waaronder materialen vallen zoals hout, papier en karton, bepaalde soorten verf en katoen.

Sinds het begin van deze eeuw is er opmerkelijke vooruitgang geboekt op het gebied van de productie van biobased plastics. Nieuwe typen polymeren en nieuwe technologieën leiden tot veel hogere kwaliteit. Agro- en chemische bedrijven lijken allemaal mee te doen aan de ontwikkeling waardoor nieuwe biobased plastics in een toenemend tempo op de markt worden geïntroduceerd.

Christiaan Bolck: 'Bioplastics komen sneller dan we dachten'

In Nederland is een aantal zeer innovatieve bedrijven actief in de productie van biobased plastics zoals Rodenburg, Croda, Synbra, Purac en DSM. Succesvolle voorlopers in het buitenland zijn bedrijven als Novamont, NatureWorks, Innovia en Telles. Daarnaast zijn het op dit moment de grote bedrijven uit de agro en chemie die de kar van de groene chemie trekken. Vanuit de agro zijn dit bedrijven als Cosun, Roquette, Tate & Lyle, Cargill en ADM. In de chemie zijn het met name bedrijven als Dupont, Arkema, Solvay en Dow die niet zelf aardolie oppompen, of bedrijven als het Braziliaanse Braskem die makkelijk toegang hebben tot biobased bouwstenen.

In de jaren '90 dacht iedereen in de kunststoffenwereld dat er nooit meer een nieuwe grote kunststof op de markt zou komen. De vooruitgang zat erin om de bestaande polymeren goedkoper te produceren en breder toepasbaar te maken. Maar nu is er een nieuw elan ontstaan van allerlei bedrijven die voor hun producten denken dat ze aan het begin van een stormachtige ontwikkeling staan. Iedereen wil op de rijdende trein springen zonder overigens altijd precies te weten of zijn bedrijf of product bij de winners zal gaan behoren. Het nieuwe elan is er duidelijk in de hele kunststoffenwereld en bij de bedrijven die de basisstoffen maken uit groene grondstoffen.

Die stormachtige ontwikkeling gaat uiteraard gepaard met de nodige hobbels, nieuwe inzichten en aanpassingen. Zo wordt ook bij biobased plastics de laatste jaren steeds meer nagedacht over landgebruik. Ook de teelt en verwerking van biomassa tot biokunststoffen raakt direct de bestaansmogelijkheden van veel mensen. Vaak is de totale balans positief maar het kan zeker lokaal negatieve effecten hebben en daarom moet je erg zorgvuldig zijn in bijvoorbeeld de keuze van grondstoffen en omzettingstechnologieën. Maar dat geldt ook voor fossiel. Denk maar aan de recente olieramp in de Mexicaanse Golf. Echter, de wereldwijde competitie om grondstoffen gaat door. Voor bioproducten is dit niet anders maar in Wageningen denken we door efficiënte productiemethoden en het gebruik van de hele plant te kunnen voldoen aan de toenemende behoefte aan voedsel én de voorziening in biobased materialen. Wij zoeken bijvoorbeeld naar wegen om reststromen uit de palmolieproductie direct om te zetten in hoogwaardige cellulose voor de kleding-, papier- en plasticsindustrie. Het grondstofvraagstuk is ook een vraagstuk van alternatieven. Als je dan naar kunststoffen kijkt zijn biobased plastics misschien wel het enige alternatief. Dus moeten we onze hernieuwbare grondstoffen inzetten voor zo hoogwaardig mogelijke toepassingen. Niet de biomassa opstoken in energiecentrales.

Wat doet de Nederlandse overheid om het gebruik van duurzame, biobased producten te stimuleren? Dat is op de eerste plaats zelf duurzaam inkopen. Dat is mooi, maar dan moet je er als inkoper wel op gewezen worden en weten wat biobased is en wat niet. Europa is zo langzamerhand klaar voor specifieke stimuleringsmaatregelen zoals disposables op basis van aardolie verbieden, een biobased preferred inkoop programma en last but not least investeren in pilot, demo en full scale productie faciliteiten voor biobased plastics.

De belangrijkste grondstoffen die momenteel worden gebruikt om biobased plastics te maken zijn koolhydraten zoals zetmeel, suiker en cellulose, en natuurlijke oliën zoals palm-, soja- en lijnzaadolie. Ook andere bestanddelen uit de plant zoals eiwitten en lignine kunnen worden ingezet, maar ook grondstoffen van dierlijke oorsprong zoals



chitine van schaaldieren. De mogelijkheden van biomassa uit zee worden momenteel met grote interesse bekeken; zo worden micro- en macroalgen (wieren) gezien als een nieuwe potentiële bron voor koolhydraten, natuurlijke oliën en proteïnen.

1.2 Leeswijzer

In de volgende drie hoofdstukken worden de belangrijkste commercieel beschikbare biobased plastics besproken. Hoofdstukken 2 en 3 zijn gewijd aan biobased plastics gebaseerd op biobased monomeren, zowel de thermoplasten als de thermoharders. Hoofdstuk 4 zal ingaan op kunststoffen op basis van door de natuur of micro-organismen gemaakte polymeren. In elk hoofdstuk zal waar relevant worden ingegaan op technische

aspecten zoals productie, verwerking, toepassingsmogelijkheden en technologische ontwikkelingen, maar ook andere aspecten zoals prijs en de beschikbaarheid worden behandeld. Vervolgens wordt in hoofdstuk 5 uitgelegd op welke wijze van deze biobased plastics, met behulp van additieven, vulstoffen en blenden, producten gemaakt kunnen worden.

In hoofdstuk 6 zullen vervolgens een aantal duurzaamheid-gerelateerde zaken aan bod komen rondom thema's zoals beschikbaarheid en productie van biomassa, effect op het klimaat, bioraffinage, afvalbeheer en GMO. Hoofdstuk 7 zal marktverraag en – aanbod belichten, ingaan op de effecten van overheidsbeleid en een perspectief schetsen richting de toekomst. In de nabeschuiving in hoofdstuk 8 worden de vier belangrijkste thema's besproken die volgens de auteurs een cruciale rol zullen gaan spelen in de verdere ontwikkeling van biobased plastics.

1.3 Definities

Om de leesbaarheid te vergemakkelijken volgt hieronder een opsomming van veelvuldig gebruikte begrippen:

Bioplastics

Een term die wordt gebruikt voor biologisch afbreekbare plastics en/of hernieuwbare plastics. In het verleden werd met deze term voornamelijk biologisch afbreekbaar plastic aangeduid. Momenteel ligt de focus bij bioplastics vooral op het hernieuwbare karakter; deze plastics zijn dus niet per definitie biologisch afbreekbaar.

Biobased content

Het deel of percentage van het gewicht van een product dat is gebaseerd op hernieuwbare grondstoffen. De Amerikanen hanteren in hun 'biopREFERRED' programma een ASTM norm die is gebaseerd op de hoeveelheid recent opgeslagen koolstof in een product; de zogenaamde C14-methode. Binnen de EU wordt gewerkt aan een Europese norm waarbij gekeken wordt of de ASTM norm kan worden gevolgd of dat de norm moet worden verbeterd, bijvoorbeeld door ook naar andere componenten zoals zuurstof en mineralen te kijken.

Biologisch afbreekbaar of biodegradeerbaar

Plastics die door micro-organismen (bacteriën of schimmels) afgebroken kunnen worden tot water en kooldioxide (CO₂). Of een materiaal biologisch afbreekbaar is hangt mede af van de chemische structuur. Zo kunnen bijvoorbeeld bepaalde polyesters afgebroken worden door micro-organismen door de aanwezigheid van esterverbindingen. Polymeren zoals polyethyleen (PE) en polypropyleen (PP) bevatten alleen koolstof en waterstof en kunnen niet door bacteriën of schimmels worden afgebroken.



Composteerbare plastics

Plastics die voldoen aan EN13432, een internationale norm voor composteerbare plastics, en die in industriële composteringsinstallaties (onder gecontroleerde omstandigheden) voldoende snel afbreken. De EN norm definieert hoe snel en in welke mate een biologisch afbreekbaar plastic moet degraderen onder commerciële composteringscondities.

Of een plastic product composteerbaar is hangt mede af van de productgeometrie en eventuele additieven. Zo is het mogelijk dat een product van een biodegradeerbaar polymeer zoals PLA niet composteerbaar is doordat het product te dik is (voor PLA laagdikte >2mm).

EN13432

Volgens deze norm kan een plastic verpakking alleen composteerbaar genoemd worden indien wordt aangetoond dat

- Het materiaal en zijn relevante organische bestanddelen van nature biologisch afbreekbaar zijn
- Desintegratie van het materiaal plaatsvindt in een composteringsproces voor biologisch afval
- Het product geen negatieve invloed heeft op het composteringsproces
- De kwaliteit van de compost niet negatief wordt beïnvloed door het product

Oxodegradeerbaar

Oxodegradeerbare plastics zijn materialen waaraan additieven zijn toegevoegd zodat ze onder invloed van zuurstof (uit de lucht) uiteen vallen. Tot op heden zijn er nog geen producten op de markt die voldoen aan de eisen van de EN13432 norm.

Indeling

Mede op basis van bovengenoemde definities kunnen plastics worden ingedeeld volgens onderstaand overzicht:

	Petrochemisch	Gedeeltelijk biobased	Biobased
Niet biologisch afbreekbaar			
Biologisch afbreekbaar			

Petrochemisch:

Op basis van aardolie

Gedeeltelijk biobased:

Plastics op basis van petrochemische en hernieuwbare grondstoffen

Biobased:

Volledig uit hernieuwbare grondstoffen

2 Thermoplasten op basis van biobased monomeren

2.1 Introductie

Thermoplasten zijn materialen waarvan de polymere ketens niet onderling zijn verknoopt en die bij verhitting zacht worden of smelten. Ten aanzien van biobased thermoplasten kunnen twee ontwikkelingen worden onderscheiden:

Productie van biobased polymeren die chemisch identiek zijn aan bestaande petrochemische polymeren

Voorbeelden zijn biopolyethyleen (bioPE), diverse polyamides en polyesters. Omdat deze biobased polymeren identiek zijn aan hun petrochemische tegenhangers hebben deze materialen identieke eigenschappen. Toepassing van bioPE levert producten die gelijk zijn aan producten die worden gemaakt uit PE van petrochemische oorsprong.

Productie van volledig nieuwe monomeren en polymeren op basis van biobased grondstoffen

Voorbeelden van polymeren die niet gemaakt (kunnen) worden op basis van petrochemische bouwstenen zijn polymelkzuur, furaan-gebaseerde polyesters, polyesters op basis van 1,3-propaandiol en enkele polyamides zoals nylon 11. Deze polymeren hebben unieke eigenschappen en vragen meer onderzoek op het gebied van verwerking, gebruik van additieven en productontwikkeling.

2.2 Polymelkzuur en andere biopolyesters

2.2.1 Introductie

Polyesters zijn polymeren waarvan de monomeren worden verbonden via een ester binding. Ze kunnen worden geproduceerd door polycondensatie van een di-zuur en een di-alcohol of via ring-opening polymerisatie van een lacton. Polymelkzuur (PLA) is op dit moment de belangrijkste biopolyester en één van de meest aansprekende voorbeelden van een 100% biobased polymeer. PLA heeft goede eigenschappen: het is biologisch afbreekbaar, composteerbaar, stijf, transparant en glossy.

PLA is van oorsprong een duur polymeer (> € 50/kg) dat voornamelijk werd gebruikt in de biomedische industrie (implantaten en hechtdraad). Door de ontwikkeling van efficiënte bulkpolymerisatieprocessen is het op dit moment één van de goedkoopste biobased plastics met een prijs van € 1,7-3/kg afhankelijk van de specifieke kwaliteit (grade) en producent. Deze relatief lage prijs, die de afgelopen jaren ook stabiel is geweest, heeft voor veel bedrijven de overstap naar biobased polymeren aantrekkelijker gemaakt. De beschikbaarheid van PLA is goed, met een grote

productielocatie van 140 kton per jaar in Amerika en kleinere productielocaties in China en Europa.

2.2.2 Productie van PLA

PLA wordt op dit moment hoofdzakelijk geproduceerd in Amerika uit maïszetmeel. Omdat in Noord Amerika genetisch gemodificeerde maïs wordt verbouwd, wordt deze maïs ook gebruikt om PLA van te maken. In enkele Europese landen is het gebruik van dergelijke gewassen echter omstreden.

Om PLA te maken is geen genetisch gemodificeerde maïs nodig; PLA kan in principe van elke grondstof die zetmeel (aardappel, tapioca) of suiker (suikerbieten, suikerriet) bevat worden gemaakt. Uit zetmeel of suikers wordt via fermentatie melkzuur geproduceerd. Deze omzetting is zeer efficiënt. Per suikermolecuul worden twee melkzuurmoleculen gevormd zonder dat er bijproducten ontstaan. PLA kan niet direct worden geproduceerd uit melkzuur via een bulk polycondensatieproces. Dit proces resulteert in een polymeer met een te lage molecuulmassa en slechte eigenschappen. PLA met goede eigenschappen wordt geproduceerd uit lactides (cyclische dimeren van melkzuur) via een zeer efficiënte ringopening polymerisatie.



Gethermoformde producten van PLA (NatureWorks)

Bron: DPI Value Centre

Melkzuur is een chirale (optisch actieve) verbinding en komt voor in twee vormen (L- en D-isomeren). Via polymerisatie kunnen er verschillende polymeren worden gevormd, zuiver L- of D-polymelkzuur, of een copolymeer van L- en D-melkzuur. De eigenschappen van PLA zijn afhankelijk van de stereo-chemische zuiverheid (L en D gehalte). Puur poly L-melkzuur (PLLA) of poly D-melkzuur (PDLA) is een hard en stijf

materiaal met een kristalliniteit van ongeveer 37%, een glasovergangstemperatuur (T_g) van 60 °C en een smelttemperatuur van 175 °C. De meeste commercieel beschikbare PLA grades bestaan uit poly L-melkzuur met een kleine hoeveelheid D-melkzuur. Met een toenemende hoeveelheid D-isomeer wordt het materiaal minder kristallijn, kristalliseert het minder snel en wordt het smeltpunt lager. PLA met een D-gehalte van 10% of meer is volledig amorf.

2.2.3 Verwerking van PLA

PLA kan worden verwerkt via de voor thermoplastische materialen gebruikelijke verwerkingstechnieken, waaronder het spinnen van vezels, extrusie en componderen, spuitgieten en thermoformen. Verwerkingstemperaturen variëren tussen 180 °C en 220 °C afhankelijk van het type PLA en de verwerkingstechniek.

Voordat PLA in de smelt wordt verwerkt, is het essentieel dat het gedroogd is (watergehalte < 250 ppm). PLA heeft een relatief lage smeltsterkte en folieblazen is niet mogelijk zonder toevoeging van additieven die de smeltsterkte verbeteren of het PLA te blenden met andere polymeren.

De kristallisatiesnelheid van de meeste commercieel beschikbare PLA's is laag. Daardoor is een product van PLA vaak volledig amorf. De maximale gebruikstemperatuur (heat deflection temperature, HDT) van een amorf PLA product is ongeveer 55 °C. Commercieel beschikbare (gethermoformde) PLA bekertjes zijn daarom alleen geschikt voor koude dranken. In een warm klimaat levert deze lage maximale gebruikstemperatuur problemen op, maar ook in een kouder klimaat kunnen problemen ontstaan met dergelijke PLA producten wanneer deze worden bewaard op een warme plaats zoals achter glas in het zonlicht of in een gesloten container.

2.2.4 Eigenschappen van PLA

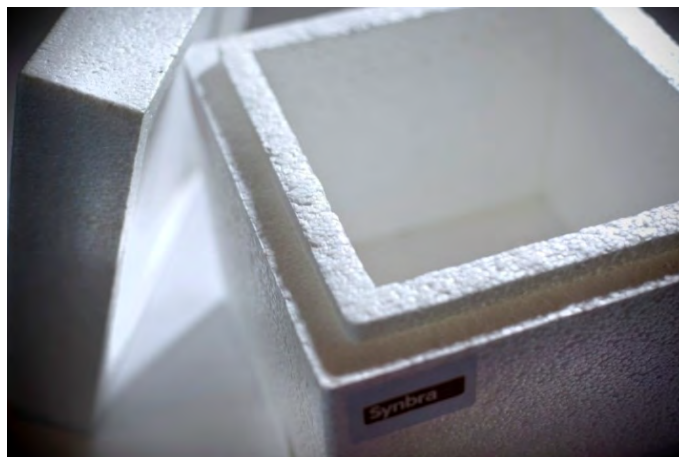
Voordelen van PLA in vergelijking met andere biopolymeren zijn de relatief lage prijs, de commerciële beschikbaarheid van verschillende grades (voor veel processen en toepassingen), de transparantie, de hoge glans en de hoge stijfheid (vergelijkbaar met polystyreen). Nadelen van PLA zijn de eerder genoemde lage HDT en smeltsterkte, en de gevoeligheid voor hydrolyse (wanneer het niet goed is gedroogd) tijdens de verwerking. Een ander nadeel van PLA is dat het materiaal van zichzelf bros is en een lage scheursterkte heeft.

De afgelopen jaren zijn veel additieven en masterbatches ontwikkeld die toegevoegd kunnen worden om de eigenschappen van PLA te verbeteren. Voorbeelden zijn additieven die de slagvastheid kunnen verbeteren (impact modifiers) en ketenverlengers (chain-extendors) die de smeltsterkte verhogen. Een aantal van deze additieven kan een negatieve invloed hebben op de transparantie en/of composteerbaarheid. Daarnaast kunnen eigenschappen worden verbeterd door te

blenden met andere (biobased) polymeren. Meer informatie over het verbeteren van de materiaaleigenschappen van biobased plastics is terug te vinden in hoofdstuk 5. PLA is alleen composteerbaar in industriële composteringsinstallaties en is dus niet geschikt voor thuiscomposteren. Het is belangrijk dat tijdens het composteringsproces de temperatuur hoog genoeg is (circa 60 °C). Een alternatief end-of-life scenario is hydrolyse van PLA tot het monomeer melkzuur, gevolgd door opnieuw de productie van lactides en PLA. In België wordt dit proces op pilot-schaal uitgevoerd.

2.2.5 Toepassingen van PLA

PLA wordt vooral toegepast in verpakkingsmaterialen en textielvezels. Deze toepassingen zijn in volume ongeveer even groot. Voorbeelden van op de markt beschikbare verpakkingsmaterialen op basis van PLA zijn onder andere folies, gethermoformde producten, flessen, bekers en schuimtrays. PLA vezels worden gebruikt voor de productie van shirts en meubels. Nieuw is het gebruik van PLA schuim als isolatiemateriaal in de bouw. In deze toepassing is PLA schuim een alternatief voor PS schuim. Er is een toenemende vraag naar PLA voor het gebruik in duurzame toepassingen zoals elektronica en automobielonderdelen. Hittebestendig PLA (PLA met een hoge HDT) helpt om deze nieuwe toepassingen mogelijk te maken. Zo worden stereo-complexe PLA (sc-PLA) vezels al gebruikt door de automobiellindustrie bijvoorbeeld in de bekleding van stoelen. De sc-PLA vezel is voor deze toepassing zeer geschikt vanwege eigenschappen als slijtvastheid, hitte- en UV-bestendigheid, en vlamdovendheid.



Biofoam box (piepschuim op basis van PLA, Synbra)

Bron: Wageningen UR

2.2.6 Ontwikkelingen op het gebied van PLA

De belangrijkste lopende ontwikkeling op het gebied van PLA is het maken van producten met een hoge temperatuurbestendigheid. Dit is mogelijk via blenden met biobased of petrochemische kunststoffen of door PLA sneller te laten kristalliseren. Aangetoond is dat met behulp van nucleating agents (kiemvormers) zoals talk, EBS (ethyleen-bis-stearamide) maar ook PDLA (poly D-melkzuur) de kristallisatiesnelheid van PLA sterk toeneemt. Het meest effectief en veelbelovend in dit opzicht is het gebruik van PDLA voor de vorming van sc-PLA (stereocomplex PLA). Sc-PLA wordt gevormd door co-kristallisatie van PLLA en PDLA en heeft een smeltpunt van 230° C. Een andere ontwikkeling is het gebruik van blends met andere biobased polymeren voor de optimalisatie van eigenschappen zoals taaiheid en scheursterkte.



Disposables op basis van PLA (NatureWorks)

Bron: DPI Value Centre

2.2.7 Ontwikkelingen op het gebied van PET

BioPET is een voorbeeld van een gedeeltelijk biobased polyester. Het heeft dezelfde chemische structuur en eigenschappen als traditioneel PET (polyethyleentereftalaat) en kan zonder problemen worden mee verwerkt via bestaande recycling technieken. PET wordt geproduceerd door polymerisatie van ethyleenglycol en tereftaalzuur en is vooral bekend van de PET-fles.

Voor de huidige commercieel beschikbare bioPET wordt ethyleenglycol uit biologische grondstoffen gepolymeriseerd met aardolie-gebaseerd tereftaalzuur. Op basis van het aantal koolstofatomen is bioPET 20% biobased. Toch is de milieuwinst die kan worden behaald door introductie van bioPET groot. PET behoort tot de 5 meest verkochte plastics wereldwijd. Tweederde van het wereldwijde productievolume wordt gebruikt

voor de productie van vezels (zoals fleecetruien) en eenderde voor verpakkingen. In 2009 heeft Coca-Cola de 'plant bottle' gelanceerd die wordt gemaakt uit bioPET. Uiteindelijk wil Coca-Cola al haar frisdranken verpakken in bioPET.

In plaats van bio-ethyleenglycol wordt ook 1,3-propaandiol (PDO) gepolymeriseerd in combinatie met tereftaalzuur voor de productie van polytrimethyleentereftalaat (PTT). PDO wordt via fermentatie geproduceerd uit zetmeel. In 2000 is PTT, dat veel lijkt op PET, gecommercialiseerd. PTT wordt momenteel vooral toegepast in tapijt- en textielvezels.

Een andere interessante variatie op PET is polyethyleenisosorbideteraftalaat (PEIT). In PEIT wordt een deel van de ethyleenglycol vervangen door isosorbide. Isosorbide wordt via dehydratatie geproduceerd uit sorbitol, een zoetstof die wordt gemaakt door hydrogenen van glucose. Toevoeging van isosorbide verhoogt de T_g van PET, maar het materiaal wordt minder kristallijn als gevolg van de introductie van onregelmatigheden in de polymeerketen.

In principe kan ook tereftaalzuur worden geproduceerd uit biologische grondstoffen zoals suikers of lignine. Een groot aantal bedrijven en onderzoeksinstituten werkt aan de productie van biotereftaalzuur, waarbij vooral naar meer economische productieroutes wordt gezocht. Pepsi verwacht in 2012 de pilot-productie van een 100% biobased PET-fles op te starten.

2.2.8 Ontwikkelingen op het gebied van PEF

Naast de productie van biotereftaalzuur wordt ook gewerkt aan vervanging van tereftaalzuur door 2,5-furaandicarbonzuur (FDCA) voor de productie van PEF (polyethyleenfuraandicarbonzuur). FDCA kan in twee stappen worden gesynthetiseerd vanuit D-fructose. Deze route is op dit moment goedkoper dan de productieroute naar biotereftaalzuur.

Omdat FDCA een andere moleculaire structuur heeft dan tereftaalzuur, heeft PEF andere eigenschappen dan PET. Zo zijn de gerapporteerde barrière-eigenschappen van PEF voor zowel CO₂, water als zuurstof significant beter dan die van PET.

FDCA en PEF worden nog niet op grote schaal geproduceerd. De bouw van de eerste industriële FDCA fabriek in Nederland met een capaciteit van 40 kton per jaar is aangekondigd en de productie zou in 2015 moeten starten.

2.2.9 Ontwikkelingen op het gebied van PBS

PBS (polybutyleensuccinaat) is een polyester dat wordt geproduceerd via copolymerisatie van barnsteenzuur en 1,4-butaandiol. Barnsteenzuur en 1,4-butaandiol worden op dit moment voornamelijk vanuit petrochemische grondstoffen geproduceerd en zijn zogenaamde C4-chemicaliën.

C4-chemicaliën zijn relatief duur en barnsteen zuur kan goedkoper worden geproduceerd via biologische routes zoals de fermentatie van glucose. Diverse grote bedrijven en consortia werken aan de ontwikkeling en opschaling van de productie van biobased barnsteen zuur. Vanuit barnsteen zuur kan ook 1,4-butaandiol worden geproduceerd en daarmee is de productie van 100% biobased PBS mogelijk. Succesvolle implementatie en opschaling van nieuwe technologieën kunnen leiden tot een significante prijsdaling van PBS.



Drogen van bioplastic korrels

Bron: Wageningen UR

PBS is biologisch afbreekbaar en composteerbaar. Wat betreft mechanische eigenschappen lijkt PBS op polypropyleen (PP). Ten opzichte van veel andere biopolymeren heeft PBS een hogere maximale gebruikstemperatuur (HDT) en is het veel taaier. Door de introductie van andere monomeren (zoals melkzuur, tereftaalzuur of adipinezuur) kunnen de eigenschappen van PBS-polymeren worden aangepast.

PBS-polymeren zijn goede componenten voor biobased blends met andere polymeren zoals PLA, polyhydroxyalkanoaten (PHA) of thermoplastisch zetmeel (TPS). De huidige wereldwijde PBS-productie is ongeveer 40 kton per jaar en er zijn ambitieuze plannen voor groei.

2.3 Biopolyamides

Polyamides, beter bekend onder de generieke naam nylons, vormen een belangrijke klasse van hoogwaardige kunststoffen (engineering plastics). Ze worden geproduceerd via polycondensatie van een di-zuur en een di-amine, of via ringopeningpolymerisatie

van een lactam (cyclische verbinding met een amide groep). Polyamides worden genoemd naar het aantal koolstofatomen van elk van de monomeren. De meest bekende polyamide is PA 6,6 waarbij de eerste 6 staat voor de 6 koolstofatomen van het diamine (1,6-hexaandiamine) en de tweede 6 voor de 6 koolstofatomen van het dicarbonzuur (adipinezuur). PA 6 wordt gemaakt via ringopeningpolymerisatie van caprolactam dat ook 6 koolstofatomen heeft.

Polyamides kunnen biobased worden gemaakt door het gebruik van monomeren (di-zuur en di-amine, lactam) uit hernieuwbare bronnen. Een bekend voorbeeld van een biobased polyamide is PA 11 waarvan de grondstoffen worden gemaakt uit ricinusolie (castor of wonderolie welke wordt gewonnen uit de tropische plant *Ricinus communis*). PA 11 is een hoogwaardige kunststof die haar marktaandeel dankt aan haar uitstekende eigenschappen en daarnaast van oudsher biobased is.

Versillende grote producenten uit Europa, Amerika en Japan brengen polyamides op de markt die (gedeeltelijk) biobased zijn. Voorbeelden zijn PA 11, PA 6,10, PA 4,10 en PA 10,10. Het commerciële succes van deze materialen en polyamides die nog in ontwikkeling zijn wordt grotendeels bepaald door de prijs waartegen de biobased monomeren geproduceerd kunnen worden.

2.4 BioPE

Polyethyleen (PE) is de meest gebruikte kunststof ter wereld met een marktaandeel van bijna 30%. In Brazilië is een eerste commerciële fabriek met een capaciteit van 200 kton per jaar opgestart voor de productie van biobased PE.

BioPE is qua eigenschappen identiek aan petrochemisch PE, maar wordt geproduceerd uit ethyleen dat uit bioethanol wordt gemaakt in plaats van aardolie. In Brazilië wordt op grote schaal bioethanol geproduceerd via de fermentatie van suikers uit suikerriet. Daarbij behoort de productie van bioethyleen uit bioethanol tot de klassieke chemie.

Terwijl de prijs van aardolie sterk fluctueert, en dit naar verwachting zal blijven doen op een relatief hoog prijsniveau, daalt (vooral in Brazilië) de prijs van bioethanol. Bioethyleen kan qua kosten in principe concurreren met ethyleen gemaakt uit aardolie. Toch wordt bioPE verkocht tegen een meerprijs van 30-50%. Bedrijven lijken bereid deze meerprijs te betalen, alleen omdat het materiaal biobased en duurzamer is. Grote verpakkingsproducten en A-merken van voedsel en cosmetica hebben bioPE inmiddels geïntroduceerd in hun verpakkingsproducten.

2.5 Overige ontwikkelingen

Door de industrie wordt momenteel op brede schaal gewerkt aan de ontwikkeling en opschaling van andere thermoplastische polymeren op basis van biobased monomeren. Zo wordt gekeken naar de productie van biobased polypropyleen (PP) en biobased polyvinylchloride (PVC) waarbij via conventionele chemie propyleen en vinyl

chloride geproduceerd wordt uit bioethyleen. Veelbelovend is ook de ontwikkeling van een gedeeltelijk biobased polycarbonaat waarin bisphenol-A is vervangen door een monomeer op basis van isosorbide (een suikerpolyol). Het nieuwe materiaal heeft betere optische eigenschappen dan petrochemisch polycarbonaat en wordt op dit moment op pilotschaal geproduceerd.

Technologisch gezien kan ieder petrochemisch monomeer worden geproduceerd uit biologische grondstoffen. De traditionele petrochemische kunststoffenindustrie kan worden vervangen door een biobased kunststoffen industrie, simpelweg via substitutie. Toch zal substitutie niet de enige route worden richting biobased kunststoffen. Dit heeft verschillende redenen.

Om qua prijs beter te kunnen concurreren met petrochemische kunststoffen worden nieuwe kunststoffen ontwikkeld die eenvoudiger, en dus goedkoper, kunnen worden geproduceerd op basis van biologische grondstoffen. Voorbeelden zijn PLA uit melkzuur en PBS op basis van barnsteenzuur. Petrochemische bouwstenen kunnen worden vervangen door vergelijkbare maar niet identieke monomeren omdat deze via productie uit biologische grondstoffen goedkoper zijn.

Belangrijk is de conclusie uit een studie naar duurzaamheid van biobased producten dat het duurzamer is biobased kunststoffen te produceren op een wijze waarbij de oorspronkelijke structuur van de gebruikte grondstoffen zoveel mogelijk is behouden¹. Concreet houdt dit in dat het duurzamer, maar waarschijnlijk op de lange termijn ook economisch rendabeler, is om suikers te gebruiken voor de productie van PLA dan voor de productie van bioPE (grotere reductie van energiegebruik en broeikasgasemissies).

Tenslotte is er een groep kunststoffen die geproduceerd wordt uit monomeren die voor de mens schadelijk zijn zoals bisfenol-A in polycarbonaat. Omdat de kans groot is dat op termijn dit soort monomeren en kunststoffen slechts beperkt mogen worden toegepast, wordt niet gewerkt aan identieke verbindingen op basis van biologische grondstoffen.

¹ *Duurzaamheid van biobased producten; Energiegebruik en broeikasgasemissie van producten met suikers als grondstof, Harriëtte Bos, Sjaak Conijn, Wim Corré, Koen Meesters en Martin Patel, 2011, uit de reeks 'Groene Grondstoffen'*

3 Thermoharders op basis van biobased monomeren

3.1 Introductie

Thermoharders zijn polymeren waarvan de ketens onderling verknoopt zijn. Door monomeren te gebruiken met meer dan 2 functionele groepen wordt de mogelijkheid gecreëerd om verbindingen of crosslinks te vormen tussen de ketens. De hoeveelheid van deze crosslinks (crosslinkdichtheid) is van invloed op de eigenschappen van het materiaal. Na uitharding (vernetting) kunnen thermoharders niet meer vloeien.

Net als voor de ontwikkeling van thermoplasten uit biobased monomeren geldt dat er twee mogelijke strategieën zijn voor de ontwikkeling van thermoharders of thermoset materialen:

Vervanging van petrochemische bouwstenen door biobased bouwstenen

Deze aanpak heeft als voordeel dat de materialen een hoger gehalte aan biobased kunnen krijgen zonder veel aanpassingen in de productie en verwerking. Nadeel van deze aanpak is dat er voor diverse reactieve groepen geen biobased alternatief is. Het is daardoor moeilijk om via deze aanpak een 100% biobased systeem te ontwikkelen.

Productie van nieuwe thermoharders op basis van biobased grondstoffen

Hierbij wordt onderzocht hoe zo optimaal mogelijk gebruik gemaakt kan worden van (reactieve) bouwstenen die in de natuur voorkomen, of eenvoudig gemaakt kunnen worden op basis van natuurlijke bouwstenen. Nadeel van deze route is dat nieuwe harssystemen en uithardingscondities geïntroduceerd moeten worden, met voor materiaalverwerkers bijkomende kosten in de aanpassing van apparatuur en infrastructuur.

3.2 Polyurethanen

Polyurethanen vormen een familie van over het algemeen thermohardende polymeren met een breed scala aan eigenschappen en toepassingen. Polyurethanen worden gevormd door polymerisatie van polyolen (verbinding met twee of meer hydroxyl groepen) met (di-) isocyanaten (verbinding met twee of meer isocyanaat groepen). De uiteindelijke eigenschappen van polyurethanen worden bepaald door de polyolen en isocyanaten. Huidige toepassingen variëren van flexibele- en harde schuimen tot coatings, lijmen, kisten en elastomeren.

Ontwikkelingen op het gebied van biobased polyurethanen richten zich voornamelijk op de toepassing van biobased polyolen. Diverse grote internationale producenten brengen biobased polyolen op de markt die specifiek geschikt zijn voor toepassing in polyurethanen. Belangrijke biobased grondstoffen voor polyurethanen zijn:

- Polyolen uit natuurlijke oliën (ricinusolie of sojaolie) voor diverse polyurethaan applicaties
- 1,3-propaandiol (via fermentatie van suikers) voor de productie van polyetherpolyolen
- Barnsteenzuur of adipinezuur (via fermentatie van suikers) voor de productie van polyesterpolyolen
- Suikerpolyolen voor met name de productie van polyolen voor harde polyurethaanschuimen

Oliën zijn esters van glycerine (of glycerol) en vetzuren. Ricinusolie is een belangrijke grondstof voor de productie van biobased polyolen omdat het reactieve hydroxylgroepen bevat. Het vetzuur ricinolzuur heeft in het midden van de koolstofketen een dubbele binding en daarnaast een hydroxylgroep. Door deze reactiviteit polymeriseert ricinusolie gemakkelijk en is het zeer geschikt als ingrediënt voor verven, kleurstoffen, coatings en inkten. Daarnaast wordt het vanwege de hydroxylgroepen toegepast in polyurethanen.



Aan de ontwikkeling van polyolen uit andere, mogelijk goedkopere, plantaardige oliën (Natural Oil Polyols, NOP's), zoals soja-, zonnebloem- of koolzaadolie wordt gewerkt. Het aantal mogelijkheden om polyolen te produceren uit plantaardige olie is bijna onbegrensd en de belangrijkste onderzoeksvragen op dit moment zijn:

- Hoe kunnen NOP's worden geproduceerd met de juiste hoeveelheid reactiviteit?
- Hoe kan ringvorming, die aanleiding kan geven tot onaangename geuren, worden voorkomen?

Ondertussen worden NOP's al op grote schaal geproduceerd en toegepast. In 1999 werden NOP's voor het eerst gebruikt in een John Deere combine. In 2007 waren NOP-gebaseerde polyurethanen al goed voor meer dan 75% van de biobased polymeren markt. Kanttekening daarbij is dat alleen het polyoldeel van de polyurethaan (deels) biobased is. Op dit moment varieert het biobased gehalte van biobased polyurethanen tussen de 10% en 30%.

3.3 Epoxies

Epoxyharsen (of epoxies) vormen een familie van thermohardende kunststoffen die voornamelijk worden gebruikt voor beschermende coatings, in composieten en in elektronica toepassingen. De wereldwijde markt voor epoxyharsen bedraagt ongeveer 1,5 miljoen ton per jaar.

Toepassing van biobased grondstoffen in epoxyharsen beperkt zich op dit moment hoofdzakelijk tot geëpoxydeerde natuurlijke verbindingen. Plantaardige oliën met dubbele bindingen (soja-, lijnzaad- of ricinusolie) kunnen worden geëpoxydeerd. De reactiviteit en daarmee de uiteindelijke crosslinkdichtheid in het product zal afhangen van het aantal epoxide groepen. Geëpoxydeerde plantaardige oliën zijn op grote schaal beschikbaar omdat ze ook worden gebruikt als weekmakers en stabilisatoren voor PVC en in lakken en coatings. Epoxyharsen met een biobased inhoud van ca. 20% worden momenteel geproduceerd uit glycerol, een bijproduct van de productie van biodiesel. Onderzoek waar op dit moment aan wordt gewerkt is vervanging van bisphenol-A en toepassing van amine-gefunctionaliseerde biobased bouwstenen.

3.4 Onverzadigde polyesters

Onverzadigde polyesters of unsaturated polyesters (UP) zijn polyesters die dubbele (of onverzadigde) verbindingen bevatten. UP-harsen zijn vaak vloeibare mengsels van onverzadigde polyesters met styreen waarbij styreen fungeert als reactief oplosmiddel. Het resultaat is een materiaal met uitstekende eigenschappen voor toepassing in coatings, lijmen of composieten. Net als in thermoplastische polyesters kunnen ook voor onverzadigde polyesters biobased monomeren worden toegepast.

Op dit moment is een aantal deels biobased producten commercieel beschikbaar. In deze harsen wordt gebruik gemaakt van biobased monomeren zoals isosorbide, itaconzuur en barnsteen zuur. Onderzoek richt zich voornamelijk op het vervangen van de reactieve verdunner styreen in UP-harsen.

3.5 Alternatieve vetzuurgebaseerde reactieve systemen

Alkydharsen zijn belangrijke voorbeelden van uithardende systemen. Alkydharsen kwamen in de jaren '20 op de markt als hoogwaardige coatings. Chemisch gezien zijn het thermoharders en worden ze geproduceerd door copolymerisatie van polyolen, organische zuren en plantaardige oliën. Het percentage biobased grondstoffen van commercieel beschikbare alkydharsen is niet bekend; in ieder geval is de plantaardige olie biobased en dit gehalte kan oplopen tot 60%.

Het gebruik van plantaardige oliën en vetzuren is een inspiratie voor de productie van bioharsen met een hoog gehalte aan biobased grondstoffen. Nieuwe reactieve systemen zijn harsen op basis van geëpoxydeerde plantaardige oliën en polycarboxyl-zuuranhydrides van natuurlijke oorsprong. Het gehalte biobased grondstoffen van dit

harssysteem kan oplopen tot 96%. Het harssysteem is minder reactief vergeleken met bijvoorbeeld epoxy- en polyesterharsen en moet om een economisch rendabel gebruik mogelijk te maken bij hogere temperaturen (>100 °C) worden uitgehard. Ter vergelijking: bij 100 °C duurt de uitharding enkele uren, bij 190 °C 1 minuut.

Een alternatief systeem gaat uit van geacryleerde geëpoxydeerde oliën die worden uitgehard met methacrylzuur, eventueel in combinatie met styreen. Het voordeel van dit systeem is dat het een relatief lage viscositeit heeft, maar het is nog steeds minder reactief dan epoxy- en UP-harsen en moet bij verhoogde temperaturen (90 °C) worden uitgehard.

3.6 Furanen

Furanen zijn ringstructuren die kunnen worden geproduceerd via dehydratatie van suikerverbinding zoals glucose en fructose. Op basis van furfurylalcohol worden harsen geproduceerd die vergelijkbaar zijn met fenolharsen. Deze harsen worden gebruikt in de gieterij-industrie en in plaatmaterialen (zoals MDF). Furaanderivaten, met name 5-hydroxymethylfurfural (HMF), zijn in hernieuwde belangstelling gekomen door ontwikkelingen op het gebied van de productie van biobrandstoffen (biodiesel, bioethanol).

In het vorige hoofdstuk is daarnaast al aangegeven dat furanen een veelbelovende familie van verbindingen is die aromatische bouwstenen in (thermoplastische) polymeren kan vervangen. Met name 2,5-furaandicarbonzuur (FDCA) is uitgebreid onderzocht als substituut voor bijvoorbeeld tereftaalzuur in polyesters en polyamiden.

4 Biobased plastics op basis van natuurlijke polymeren

4.1 Introductie

Plastics uit polymeren van natuurlijk oorsprong zijn polymeren die direct worden geëxtraheerd en gewonnen uit biomassa zoals hout, maïs, tarwe, rijst en aardappels. Voorbeelden hiervan zijn zetmeel en cellulose. Plastics gemaakt door micro-organismen zijn plastics die worden geproduceerd door bacteriën, gisten of planten. Beide typen plastics zijn biobased plastics op basis van natuurlijke polymeren en worden in dit hoofdstuk beschreven.

4.2 Zetmeel

4.2.1 Inleiding

Zetmeel dient als voedselopslag in planten en is één van de meest voorkomende natuurlijke organische verbindingen. In Europa wordt 50% van de totaal beschikbare hoeveelheid zetmeel gebruikt voor levensmiddelen en diervoeders, 17% voor de productie van bioethanol en 33% voor andere non-food producten. Veruit de belangrijkste industriële toepassing van zetmeel is in de golfkarton- en papierindustrie voor het verlijmen van karton en ter verbetering van de bedrukbaarheid van papier. Andere industriële toepassingen zijn in de textiel- en lijmstoffenindustrie, in de farmacie en in cosmetica.

4.2.2 Grondstoffen

Zetmeel is een koolhydraat bestaande uit een groot aantal glucose eenheden. Zetmeel kent twee verschillende chemische vormen: het lineaire amylose polymeer en het vertakte amylopectine polymeer. De verhouding amylose/amylopectine in zetmeel verschilt per plantsoort. Zetmeel wordt gewonnen uit gewassen zoals aardappelen, maïs, tarwe, rijst en cassave en is een relatief goedkope grondstof. De prijs van zetmeel varieert tussen € 200 en € 600 per ton waardoor zetmeel goedkoper is dan ruwe olie. Ter vergelijking, bij circa \$ 100 per vat kost ruwe olie ongeveer € 530 per ton.

4.2.3 Productie

Zuiver zetmeel (natief zetmeel) is echter geen thermoplastisch materiaal. Het kan niet in de smelt worden verwerkt zonder toevoeging van additieven of zonder chemische modificatie omdat het degradeert voordat het smelt. Hierdoor liggen de prijzen van commercieel beschikbare zetmeelplastics vrij hoog, tussen € 1,5 en € 4 per kilo. De meest gebruikte methode voor de productie van thermoplastisch zetmeel (Thermoplastic Starch, TPS) is de verwerking van natief zetmeel met een geschikte

weekmaker zoals water of glycolen in een extruder. Door verhoogde temperaturen, voldoende afschuiving en de aanwezigheid van weekmakers verandert de fysische structuur van natief zetmeel en wordt het zetmeel thermoplastisch verwerkbaar.

Andere methoden die worden gebruikt om zetmeelgebaseerde plastics te produceren zijn (gedeeltelijke) fermentatie, chemische modificatie en mengen of blenden met andere organische verbindingen. De bron (plantensoort) van het zetmeel heeft via de samenstelling (amylose, amylopectine) invloed op de eigenschappen van de plastics.

TPS wordt vaak gemengd met andere biobased polymeren om diverse eigenschappen te verbeteren en het toepassingsgebied uit te breiden. Voor dit doel kunnen copolyesters, polycaprolacton, PLA, PBS, polyhydroxyalkanoaat (PHA) en celluloseacetaat gebruikt worden in combinatie met de benodigde additieven.

Het zetmeelgehalte in dergelijke TPS-blends varieert tussen 30% en 70%. Omdat veel commercieel verkrijgbare TPS-blends niet-hernieuwbare of gedeeltelijk hernieuwbare polymeren bevatten zijn deze materialen vaak niet 100% biobased.

4.2.4 Verwerking

TPS kan op dezelfde manier verwerkt worden als traditionele thermoplastische polymeren met behulp van verwerkingstechnieken zoals extrusie, spuitgieten, folieblazen, sheetextrusie (en thermoformen) en extrusieschuimen. Verwerkingstemperaturen variëren tussen 120 °C en 180 °C. TPS moet niet worden gedroogd voor verwerking, water is essentieel voor de thermoplastische verwerkbaarheid van het materiaal.

4.2.5 Eigenschappen

De mechanische eigenschappen van TPS kunnen variëren van flexibel (vergelijkbaar met polyethyleen; E-modulus 500 MPa) tot stijf (vergelijkbaar met polystyreen, E-modulus 3000 MPa). Met behulp van vulmiddelen (zoals krijt of talk) en natuurlijke vezels (zoals vlas) is een verdere variatie van eigenschappen van TPS mogelijk.

Bijzondere eigenschappen van TPS zijn de gasbarrière eigenschappen en antistatisch gedrag. Thermoplastisch zetmeel heeft een relatief lage CO₂- en O₂-doorlaatbaarheid en een hoge waterdampdoorlaatbaarheid en is dan ook bijzonder geschikt voor specifieke voedselverpakkingen. Een nadeel van TPS in verpakkingen is dat folies niet transparant maar translucient zijn; dat wil zeggen enigszins melkachtig, maar als het product tegen de folie aandrukt is het wel goed zichtbaar. Zetmeel is wateroplosbaar en producten gemaakt van TPS vallen langzaam uit elkaar in water. Deze eigenschap kan worden benut in toepassingen waar oplosbaarheid in water gewenst is. Voor veel toepassingen is de verbetering van de watervastheid echter gewenst. Dit is goed mogelijk door gebruik te maken van blends of TPS te verwerken in meerlaagsfolies. Op

TPS-gebaseerde materialen degraderen zeer snel in diverse milieus. De materialen zijn niet alleen composteerbaar in industriële composteringsinstallaties maar ook thuiscomposteerbaar en afbreekbaar in de bodem.



Zetmeelgebaseerde producten (o.a. van Rodenburg)

Bron: DPI Value Centre

4.2.6 Toepassingen

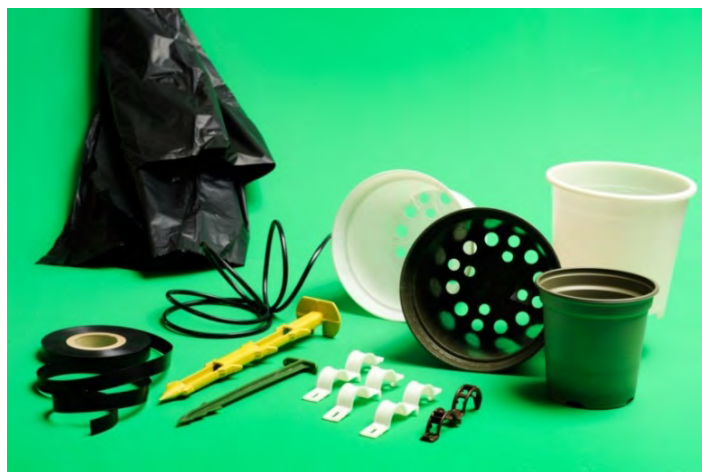
Een belangrijke toepassing is loose-fill schuimen. Tijdens de productie van schuimchips wordt het water in zetmeel gebruikt als blaasmiddel. Een andere belangrijke toepassing voor TPS-blends zijn folies voor zakken zoals boodschappentassen en afvalzakken voor groenafval. TPS wordt ook veel toegepast in (catering) disposables zoals schuimbakjes en bestek. In deze toepassingen is de biologische afbreekbaarheid een groot voordeel en, in combinatie met het hoge biobased gehalte, de belangrijkste reden voor toepassing van TPS.

Voorbeelden waarbij gebruik wordt gemaakt van de specifieke eigenschappen van TPS zijn het verpakken van voedsel, waarbij gebruik gemaakt wordt van de gasbarrière eigenschappen, en eetbare producten op basis van TPS. Via spuitgieten wordt TPS verwerkt tot vegetarische hondensnacks die kunnen worden gevormd tot botten, tandenborstels, egeltjes etc. In de land- en tuinbouw worden plantenspotten, bindstrips en onkruidwerende folies vaak gemaakt van TPS-blends. Reductie van arbeidskosten, omdat verwijdering van de plastics uit landbouwafval of land onnodig wordt, en reductie van afvalkosten maken het gebruik van TPS materialen prijscompetitief in vergelijking met niet-afbreekbare plastics.

Met hun uiteenlopende toepassingen behoren TPS materialen tot de meest gebruikte biobased plastics met een productiecapaciteit van meer dan 200 kton/jaar en een geplande capaciteitsuitbreiding van nog eens 250 kton/jaar.

4.2.7 Ontwikkelingen

Toekomstige ontwikkelingen op het gebied van TPS-gebaseerde materialen zijn de ontwikkeling van 100% biobased blends en materialen die geschikt zijn voor toepassingen waar meer eisen aan verbonden zijn. Goedkopere blends kunnen worden gemaakt door gebruik te maken van meel in plaats van (gezuiverd) zetmeel en door verhoging van het zetmeelgehalte in TPS-blends.



*Agrarische toepassingen van diverse biopolymeren
Bron: DPI Value Centre*

4.3 Cellulose

4.3.1 Inleiding

Cellulose is het meest voorkomende polymeer op aarde. Ongeveer 33% van al het plantmateriaal is cellulose. Net als zetmeel is cellulose een koolhydraat dat bestaat uit een groot aantal glucose-eenheden, met als belangrijkste verschil dat cellulose semi-kristallijn is. Door deze kristalliniteit heeft cellulose een hoog smeltpunt en is daardoor niet thermoplastisch verwerkbaar en niet oplosbaar in gangbare oplosmiddelen.

De grondstof voor de productie van biobased plastics op basis van cellulose is een zeer zuivere cellulose pulp (dissolving pulp). Deze pulp wordt hoofdzakelijk geproduceerd uit hout (cellulose gehalte 40-50%) en katoen (cellulose gehalte 90%).

De belangrijkste toepassingen van niet-thermoplastisch cellulose zijn vezels (rayon, viscose) en folies (cellofaan); deze cellulose materialen staan bekend als

geregenereerde cellulose. Thermoplastische cellulose derivaten zoals celluloseacetaat worden hoofdzakelijk gebruikt in vezels voor textiel of sigarettenfilters. Echter, de belangstelling voor celluloseacetaten als biobased materiaal voor andere toepassingen neemt toe.

Om de verschillende typen cellulose polymeren goed te onderscheiden worden ze hier afzonderlijk beschreven.

4.3.2 Geregenereerde cellulose

Geregenereerde celluloses worden geproduceerd vanuit een oplossing en zijn niet verwerkbaar in de smelt. Traditionele productieprocessen gaan gepaard met het gebruik van vervuilende chemicaliën zoals koolstofdioxide (CS_2). Ten aanzien van het milieuvriendelijk produceren van geregenereerde celluloses is veel vooruitgang geboekt. Daarbij zijn er nieuwe, milieuvriendelijker productiemethoden ontwikkeld zoals het Lyocell proces. Zowel de dure grondstof (dissolving pulp) als het productieproces (energie, chemicaliën) dragen bij aan de vrij hoge prijs van geregenereerde celluloses.

Viscose was, ter vervanging van katoen, in het begin van de vorige eeuw de meest voorkomende synthetische vezel. In de jaren zestig is met de ontwikkeling van nieuwe petrochemische vezels, zoals nylon en polyester, viscose in veel toepassingen verdrongen. In hoogwaardige toepassingen wordt viscose nog toegepast omdat het een vergelijkbaar comfort biedt en dezelfde eigenschappen heeft als natuurlijke vezels zoals zijde, wol, katoen en linnen. Viscose is ideaal in warme en vochtige klimaten. Het absorbeert vocht maar laat lichaamswarmte door.

Cellofaan folie wordt gebruikt voor verpakkingen, plakband en in een aantal industriële toepassingen zoals semi-permeabel membraan in bepaalde batterijen. Hier is de hoge dimensiestabiliteit een groot voordeel ten opzichte van de meeste thermoplastische folies, evenals de goede resistentie tegen chemicaliën, oliën en vetten. Cellofaan heeft een uitstekende glans en transparantie, en is een stijf materiaal dat zich gemakkelijk laat vouwen waardoor het ideaal is voor snoepverpakking.

In nieuwe toepassingen wordt gebruik gemaakt van de biologische afbreekbaarheid van cellofaan en het feit dat het materiaal 100% biobased is. Vaak wordt cellofaan voorzien van een TPS-gebaseerde seallaag om het materiaal sealbaar te maken wat in veel toepassingen een vereiste is. Barrièrefolies met een uitstekende zuurstofbarrière zijn commercieel verkrijgbaar. Om deze barrière-eigenschappen te creëren wordt de cellofaan film met aluminium oxide gemetalliseerd. Barrièrefolies op basis van cellofaan voldoen aan de EN13432 norm voor compostering.

Geregenereerde celluloses vormen veruit de grootste groep industrieel toegepaste biobased plastics met een wereldproductie van 3,5 miljoen ton per jaar. Door de focus op biobased materialen is er een hernieuwde belangstelling voor cellulose materialen omdat ze 100% biobased en biologisch afbreekbaar zijn. Ontwikkelingen waaraan gewerkt wordt zijn nieuwe, meer milieuvriendelijke processen voor de productie van geregenereerde cellulose en verlaging van de productiekosten. Men verwacht een groei van nieuwe producten op basis van cellofaanfolies vanwege de bioafbreekbaarheid van het materiaal.

4.3.3 *Thermoplastische celluloses*

Cellulose moet (intensief) chemisch gemodificeerd worden om thermoplastisch verwerkbaar te worden. Voorbeelden zijn cellulose-esters zoals nitrocellulose en cellulose-acetaat. Deze cellulose plastics behoren tot de oudste commercieel geproduceerde kunststoffen.

Cellulosenitraat of nitrocellulose werd aanvankelijk geproduceerd door behandeling van cellulose met salpeterzuur. De eerste bewegende beelden die in de bioscoop te zien waren werden getoond op films van cellulosenitraat. Dit gebeurt al lang niet meer omdat het materiaal zeer licht ontvlambaar is. Het wordt nog wel gebruikt in explosieven en in diverse lakken.

Celluloseacetaat is op dit moment het belangrijkste thermoplastisch verwerkbare cellulosederivaat met een wereldproductie van ca. 840 kton per jaar. Deze cellulose-ester wordt geproduceerd door het modifieren van dissolving pulp met azijnzuuranhydride. Andere voorbeelden van celluloseacetaten zijn celluloseacetaatbutyraat (CAB) en celluloseacetaatpropionaat (CAP). Hoewel celluloseacetaten hernieuwbaar zijn, zijn ze niet echt milieuvriendelijk vanwege hun energie- en chemicaliënverbruik tijdens de productie.

Celluloseacetaat is beschikbaar in substitutiegraden die variëren van 2,5 tot 3 van de 3 beschikbare OH-groepen. Deze substitutiegraad heeft invloed op de biologische afbreekbaarheid en de oplosbaarheid van het materiaal. Cellulosediacetaat (substitutiegraad ~2.5) is een amorf en transparant polymeer met goede optische (mooie glans), mechanische en thermische eigenschappen. De mechanische eigenschappen van cellulosediacetaat zijn wat betreft stijfheid vergelijkbaar met polystyreen en wat betreft taaheid met polycarbonaat. De T_g van zuiver cellulosediacetaat is ca. 200 °C. Daarmee heeft het een hoge maximale gebruikstemperatuur (HDT).

Celluloseacetaat kan worden verwerkt via conventionele technieken zoals spuitgieten, extrusie en thermoformen. Het polymeer is minder geschikt om verwerkt te worden in spuitgietsmachines met een hot-runner systeem waar het polymeer langere tijd in gesmolten toestand verkeert. Om de verwerkbaarheid van het materiaal te verbeteren kunnen weekmakers worden toegevoegd. Veel gebruikte weekmakers zijn citraatesters zoals acetyltrietylcitraat en triethylcitraat, triacetine en diethylfalaat. Tijdens de verwerking kan thermische degradatie optreden, vooral bij hogere temperaturen.



Toetsenbord gebaseerd op een celluloseacetaat compound (FKuR)

Bron: DPI Value Centre

De belangrijkste toepassingen van celluloseacetaten zijn vezels voor de productie van sigarettenfilters (acetate tow) en textiel. In veel kunststof toepassingen is celluloseacetaat vervangen door petrochemische plastics. Cellulose-acetaten zijn nog steeds (of weer) terug te vinden in hoogwaardige toepassingen zoals tandenborstels, brillmonturen, handvatten voor schroevendraaiers, telefoons en toetsenborden. Voor deze toepassingen is het glossy uiterlijk en de prettige grip een groot voordeel.

Andere toepassingen zijn in lenzen, displays, decoratieve elementen (voor bijvoorbeeld de auto-industrie) en verpakkingen. Celluloseacetaat is door de goede hittebestendigheid een van de weinige plastics die gebruikt kan worden in combinatie met hete vloeistoffen of in de magnetron. Ook wordt celluloseacetaat nog toegepast in artikelen voor eenmalig gebruik zoals messen, lepels, vorken, borden en kopjes.

Het grootste nadeel van cellulose plastics is de hoge marktprijs van meer dan € 4 per kilo en dit belemmert grootschalige toepassingen. Nieuwe ontwikkelingen op het gebied van celluloseacetaten richten zich op het maken van blends waarbij de goede eigenschappen van celluloseacetaten (hittebestendigheid en taaigheid) goed van pas komen. Ook wordt er gewerkt aan het toepassen van goedkopere vulmiddelen waarmee een aanzienlijke kostenreductie gerealiseerd kan worden.

4.4 Biobased polymeren uit micro-organismen

4.4.1 Inleiding

Wanneer het over polymeren gaat die worden geproduceerd door micro-organismen gaat de meeste aandacht uit naar polyhydroxyalkanoaten (PHA's), maar ook cellulose kan worden geproduceerd door micro-organismen. Deze microbiële cellulose vindt vanwege de hoge prijs en zuiverheid haar toepassing in niches zoals verbandmiddelen. PHA's blijven het meest aansprekende voorbeeld omdat ze een familie van polyesters vormen met een breed scala aan eigenschappen en toepassingen.

Polyhydroxyalkanoaten zijn lineaire alifatische polyesters. In principe kunnen veel polyesters met een zeer brede variatie in eigenschappen worden geproduceerd. Meer dan honderd verschillende monomeereenheden zijn geïdentificeerd als mogelijke bestanddelen van PHA's.

4.4.2 Productie

PHA's kunnen worden geproduceerd door verschillende bacteriën, gisten of planten. Planten en gisten moeten daarvoor altijd genetisch worden gemodificeerd. Voorbeelden van micro-organismen voor de productie van PHA's zijn *Alcaligenes eutrophus* of *Bacillus megaterium*. Als voedingsbron kunnen glucose, zetmeel of plantaardige oliën worden gebruikt.

Tijdens het productieproces is het van belang dat de micro-organismen zich eerst vermenigvuldigen om vervolgens te worden aangezet om PHA's te maken. De opbrengst varieert tussen de 30 en 80% op basis van drooggewicht van het micro-organisme.

Het door de micro-organismen efficiënt omzetten van voedingsstoffen naar PHA's en vervolgens de extractie van PHA zijn de belangrijkste stappen in het productieproces. Er moet nog veel onderzoek worden gedaan om deze stappen efficiënter en daarmee PHA's goedkoper te maken.

4.4.3 Verwerking

PHA's kunnen worden verwerkt met behulp van conventionele verwerkingsapparatuur. De verwerkingstemperaturen liggen rond de 160-180 °C. Advies is PHA's, voor verwerking in de smelt, te drogen aangezien bij hogere temperaturen thermische degradatie kan optreden. Een nadeel van PHA's is de lage smeltsterkte tijdens verwerking en de zeer lage smeltviscositeit. De meest toegepaste verwerkingstechnieken voor PHA's zijn op dit moment spuitgieten, sheet extrusie en thermoformen. Er wordt veel onderzoek gedaan naar de verwerking van PHA's via andere verwerkingstechnieken.

4.4.4 Eigenschappen

Belangrijke commercieel beschikbare PHA's zijn polyhydroxybutyraat (P3HB en P3HB4HB), polyhydroxybutyratevaleraat (PHBV) en polyhydroxybutyratehexanoate (PHBH). PHA's kunnen eigenschappen hebben die vergelijkbaar zijn met elastomeren (rubberachtig) of met hoog kristallijne polymeren met een smeltpunt van 175 °C. Enkele voorbeelden:

- PHB is een hoog kristallijn thermoplastisch materiaal dat stijver is dan PP; het is erg bros en dat beperkt de toepasbaarheid van het materiaal
- PHBV is taaier en heeft een stijfheid die iets hoger is dan PP (1000-2000 MPa), en een breukrek van 10% tot 50%
- P3HB4HB en PHBH hebben mechanische eigenschappen (o.a. rek bij breuk), die zeer vergelijkbaar zijn met PP en HDPE

Voordelen van PHA's ten opzichte van andere biopolymeren zijn hun uitstekende biologische afbreekbaarheid in combinatie met een hoge maximale gebruikstemperatuur en hydrofobiciteit.



Doosje op basis van PHA (Kaneka)

Bron: DPI Value Centre

PHA's zijn composteerbaar (ook geschikt voor thuiscompostering) en ook biologisch afbreekbaar in anaerobe vergistingsinstallaties, in de bodem en zelfs in zee. De waterdampbarrière van PHA's is vergelijkbaar met die van polyolefinen (PE, PP) wat voordelen biedt ten opzichte van andere biobased plastics. PHA's zijn niet transparant en dit kan een nadeel zijn in sommige verpakkingstoepassingen.

4.4.5 Toepassingen

Door de vrij hoge marktprijs van PHA's liggen toepassingen waar de prijs geen belemmering vormt voor de hand zoals medische en farmaceutische toepassingen (schroeven, chirurgische platen, stents). In het verleden werden in Japan shampooflessen en creditcards gemaakt van PHA's. Op dit moment worden PHA's steeds vaker commercieel toegepast in biobased polymeerblends; zo kunnen PHA's bijvoorbeeld worden ingezet als impact modifier om de slagvastheid (taaiheid) van PLA te verbeteren.

De huidige PHA-producenten richten zich op toepassingen zoals coatings voor papieren bekertjes, diverse disposables, onkruidwerende folies, vezels, bloempotten, verpakkingen van voedingsmiddelen, duurzame goederen en toepassingen in de persoonlijke verzorging.

4.4.6 Verkrijgbaarheid en prijs

ICI was in de jaren '80 een pionier op het gebied van de commerciële productie van PHA's. Vanwege de hoge productiekosten waren de toepassingen destijds beperkt. Tegenwoordig is er een hernieuwde belangstelling voor PHA's, voornamelijk om de specifieke eigenschappen die PHA's onderscheiden ten opzichte van andere commercieel beschikbare biobased polymeren.

Sinds de eerste marktintroductie door ICI zijn de productiekosten van PHA's aanzienlijk gedaald. Ook in de toekomst wordt een verdere prijsdaling verwacht. Op dit moment worden PHA's door diverse producenten uit Amerika, Brazilië, China en Japan aangeboden tegen marktprijzen van € 4 tot € 5 per kg. Specifieke PHA's (blends) voor biomedische toepassingen hebben marktprijzen van €10-15 per kg.

Hoewel op dit moment de productiecapaciteit beperkt is (ongeveer 70 kton per jaar), zijn er plannen voor de uitbreiding van de productie capaciteit tot maar liefst 750 kton per jaar in 2015. Het succes van deze plannen is sterk afhankelijk van de marktontwikkeling, schaalvoordelen en het gebruik van tweede generatie grondstoffen zoals lignocellulose of reststromen.

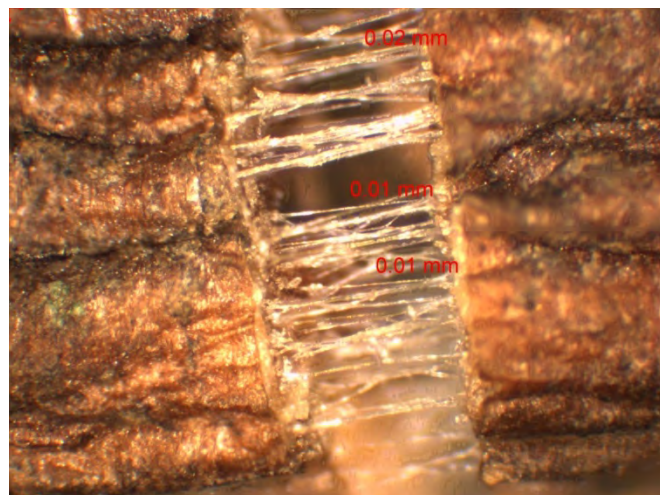
4.4.7 Ontwikkelingen

Toekomstige ontwikkelingen richten zich op kostenbesparingen door middel van geoptimaliseerde productieprocessen, goedkopere grondstoffen, grootschalige fabrieken en vereenvoudigde down stream processing (het isoleren van PHA's uit micro-organismen). De verwachting is dat het scala aan commercieel beschikbare PHA-grades zal toenemen. Via productontwikkeling en blenden met andere biobased polymeren kunnen materialen en producten met een goede prijs/kwaliteit verhouding worden ontwikkeld.

4.5 Natuurrubber

Natuurrubbers zijn elastische materialen (elastomeren) die zich aanpassen onder druk of rek, en daarna kunnen terugkeren naar hun oorspronkelijke afmeting. Dit elastische gedrag wordt veroorzaakt door de lange polymeerketens die (licht) gecrosslinked zijn waardoor vervormingen omkeerbaar worden en doordat ze bij normale gebruikstemperatuur in de rubbertoestand zijn (boven de T_g).

Het gebruik van elastomeren was bekend bij de Indianen uit Zuid- en Midden-Amerika. Ze produceerden rubberproducten uit de latex van een aantal planten, waaronder *Hevea brasiliensis*. Rubber gemaakt van de latex van deze boom werd in Europa bekend in het midden van de 18^e eeuw. De grote doorbraak van natuurrubber komt voort uit de ontdekking van vulkanisatie in 1838 door Charles Goodyear, die latex met zwavel verwarmde en ontdekte dat de rubbereigenschappen sterk werden verbeterd.



Rubber draden in de wortels van Taraxacum koksaghyz

Bron: Apollo Vredestein

Natuurrubber is een polymerisatieproduct van cis-1,4-isopreen. Hoewel polyisopreen ook synthetisch kan worden gemaakt via de polymerisatie van (petrochemisch) isopreen, heeft natuurrubber van de Hevea boom een groot marktaandeel behouden. Vanwege het zeer hoge molecuulgewicht en de hoge stereochemische zuiverheid heeft natuurrubber in bepaalde toepassingen de voorkeur, zoals voor chirurgische handschoenen. De wereldproductie van rubber is ongeveer 22 miljoen ton, waarvan natuurrubber een aandeel heeft van ongeveer eenderde. Natuurrubber wordt hoofdzakelijk geproduceerd in Zuidoost-Azië.

De afhankelijkheid van de latex van *Hevea brasiliensis* als enige bron van natuurlijk rubber heeft een aantal nadelen. De Hevea boom kent weinig genetische variatie waardoor de rubberplantages een groot risico lopen op ernstige plagen (zoals leaf blight). De boom groeit alleen in zeer specifieke klimaten; zo kan de Hevea niet worden gekweekt in gematigde klimaten. Daarnaast zijn sommige mensen allergisch voor de eiwitten aanwezig in natuurlijke latex.

Een zoektocht naar alternatieve rubber producerende planten heeft geleid tot de ontdekking van 2500 andere soorten die cis-1,4-polyisopreen produceren, waarvan sommige van goede kwaliteit. Twee planten die het meest veelbelovend lijken als alternatieve bron van natuurrubber zijn *Parthenium argentatum* (guayule), een struik afkomstig uit Mexico, en *Taraxacum koksaghyz* (Russische paardenbloem), die tijdens de Tweede Wereldoorlog in Rusland is gebruikt om banden te produceren. Naast deze zoektocht naar alternatieve bronnen voor natuurrubber wordt gewerkt aan biotechnologische routes voor de productie van isoprenen. Deze biobased isoprenen kunnen gepolymeriseerd worden tot polyisoprenen.

5 Verwerking van biobased plastics tot producten

5.1 Introductie

In de vorige hoofdstukken zijn de verschillende soorten biobased plastics besproken, inclusief eigenschappen, verwerking, toepassing en beschikbaarheid. Dit hoofdstuk voegt extra informatie toe over de conversie van biobased plastics tot producten. Het bevat informatie over mogelijkheden die additieven, blenden en het gebruik van vulstoffen bieden om biobased plastic producten te maken.

5.2 Additieven

5.2.1 Inleiding

Naast de ontwikkeling van nieuwe polymeren is het succes van plastics voor een belangrijk deel te danken aan toevoegingen die de eigenschappen van eindproducten verbeteren (zoals UV-stabiliteit, taaiheid), de verwerkbaarheid van polymeren verbeteren (zoals vloeiverbeteraars, lossingsmiddelen) of eigenschappen toevoegen (zoals kleur). Dit worden ook wel additieven genoemd. Voor de toepassingen van additieven in plastics moet rekening worden gehouden met de aard van het polymeer, de specifieke eigenschappen die verbeterd moeten worden en de gewenste functionaliteit van het product.

5.2.2 Additieven voor biobased plastics

Additieven die ontwikkeld zijn voor PE zijn ook geschikt voor gebruik in bioPE en additieven voor traditionele polyamides kunnen ook worden toegepast in biobased polyamides. Echter, voor nieuwe polymeren zoals PLA en PHA's zijn specifieke additieven ontwikkeld die zich richten op de karakteristieke eigenschappen van deze plastics:

- Chain-extendors (ketenverlengers) of branching agents (additieven die vertakkingen aanbrengen) die worden toegepast om de smeltsterkte van PLA en PHA's te verhogen
- Nucleating agents (kiemvormers) die de kristallisatie snelheid van PLA en PHA's verhogen
- Additieven die hydrolyse tijdens verwerkingsprocessen tegengaan; veel bioplastics zijn polyesters en daarmee gevoelig voor hydrolyse

Additieven kunnen naast hun beoogde functie andere eigenschappen nadelig beïnvloeden. Impact modifiers kunnen bijvoorbeeld de transparantie van PLA verlagen. Diverse producenten hebben impact modifiers ontwikkeld die de taaiheid van PLA

verhogen zonder de transparantie te beïnvloeden. Meer specifiek voor biobased plastics kan de toepassing van additieven zowel de biologische afbreekbaarheid als de biobased content beïnvloeden.



Kleurstoffen en masterbatches (Colorex)

Bron: DPI Value Centre

5.2.3 Additieven voor biologisch afbreekbare producten

De EN13432 norm voor composteerbare materialen stelt dat alle componenten die worden toegevoegd aan een product in hoeveelheden groter dan 1% gewichtsprocent, biologisch afbreekbaar moeten zijn. Additieven zoals impact modifiers zijn pas functioneel bij toevoegingen van 5 tot 10%. Om te blijven voldoen aan de EN13432 norm moeten dus biologisch afbreekbare impact modifiers toegepast worden. Omdat veel polymeerverwerkers alleen in staat zijn additieven in de vorm van voorgemengde concentraten of masterbatches toe te voegen, worden specifieke masterbatches op basis van biopolymeren ontwikkeld en gebruikt.

5.2.4 Biobased additieven

Ook voor biobased plastics waar biologische afbreekbaarheid geen noodzakelijke eigenschap is, heeft de markt behoefte aan nieuwe biobased additieven voor betere milieuprestaties. De meeste additieven voor biobased polymeren worden geproduceerd uit fossiele grondstoffen. Wanneer deze worden toegevoegd aan het product neemt de biobased content af. Dit geldt in belangrijke mate voor impact modifiers maar nog meer voor weekmakers. Soms worden deze toegevoegd in hoeveelheden van zelfs meer dan 25%.

Voorbeelden van commercieel verkrijgbare biobased weekmakers zijn triacetine (op basis van glycerol), citraat weekmakers (op basis van citroenzuur), weekmakers op basis van ricinusolie, lineaire di-esters zoals sebacaat esters (gebaseerd op natuurlijke zuren) en isosorbide esters. Deze biobased weekmakers worden niet alleen gebruikt in biobased plastics maar ook in traditionele polymeren (zoals PVC) vanwege hun specifieke eigenschappen. Daarbij zijn biobased weekmakers vaak minder schadelijk voor mens en milieu dan de veelal toegepaste ftalaat weekmakers.

5.3 Blends

Naarmate er meer biobased polymeren beschikbaar komen is mengen (ook wel blenden of compounderen genoemd) een effectieve manier om eigenschappen van biobased plastics verder te verbeteren en aan te passen. Op het gebied van blends kunnen twee verschillende ontwikkelingen onderscheiden worden. Enerzijds wordt gewerkt aan de ontwikkeling van biologisch afbreekbare materialen en producten en anderzijds aan materialen en producten die een zo hoog mogelijke biobased content hebben. Bij het blenden kan namelijk zowel de biologische afbreekbaarheid als het percentage biobased grondstoffen worden beïnvloed. Bij beide type producten wordt gewerkt met zogenaamde hybrides: een combinatie van een fossiel gebaseerd polymeer met een biobased plastic. Ook wordt het ene polymeer soms toegevoegd aan het andere of andersom. Een aantal voorbeelden:

- Blends van zetmeel met PBAT (polybutyleenadipaat-co-butyleentereftalaat). PBAT is biologisch afbreekbaar en composteerbaar volgens Europese normen maar op dit moment gebaseerd op fossiele grondstoffen
- PBAT wordt toegevoegd aan PLA om de taaiheid te verbeteren en de productie van flexibele folies met een goede scheurweerstand mogelijk te maken
- Aan zetmeel (TPS) worden andere biobased plastics, zoals PLA toegevoegd, om de sterkte en modulus te verhogen en de waterbestendigheid te verbeteren
- Blends van PLA en zetmeel (of PBAT) zijn wel bodem degradeerbaar en kunnen worden toegepast als afdekfolies die de groei van onkruid tegengaan. PLA is weliswaar biologisch afbreekbaar en composteerbaar maar niet afbreekbaar in de bodem
- Aan ABS (acrylonitril butadien styreen) en PC (polycarbonaat) wordt PLA toegevoegd om de biobased content van computer behuizingen te verhogen

Deze voorbeelden laten zien dat als je enkel kijkt naar biologische afbreekbaarheid en/of biobased content dat er vele combinaties mogelijk zijn, en de markt laat zien dat ze ook worden aangeboden. Niet altijd worden echter de juiste claims gemaakt. Zo wordt bij zetmeel gemengd met PE soms ook geclaimd dat het biologisch afbreekbaar

is en van zetmeel met PBAT dat het volledig biobased is. Keuzes worden echter ook gemaakt op basis van de gewenste eigenschappen en prijs. Voor transparante folies worden andere materiaalcombinaties gebruikt dan voor spuitgietproducten waar transparantie niet vereist is. PHA, PLA, en TPS zijn biobased; PBAT en PBS niet (of nog niet). In de bioplastic blends zijn TPS en PLA de goedkoopste componenten. PLA wordt daarnaast toegepast vanwege haar stijfheid en transparantie. PBAT en PBS worden toegevoegd om de taaiheid te verbeteren en om de maximale gebruikstemperatuur te verhogen (HDT). Zetmeel en PHA kunnen ook worden toegevoegd ter verbetering van de biologische afbreekbaarheid.



TPS blend voor verwerking

Bron: Wageningen UR

5.4 Vulstoffen

Omdat de meeste biobased polymeren op dit moment nog duurder zijn dan fossiele polymeren worden vaak vulstoffen toegevoegd om materiaalkosten te reduceren. Daarnaast kunnen vulstoffen worden toegevoegd om de stijfheid te verhogen en soms ook de sterkte of zelfs de kristallisatiesnelheid. Minerale vulstoffen die veel worden toegepast zijn talk en krijt. Ook worden organische vulstoffen zoals houtmeel, natuurlijke vezels of zelfs tarwebloem toegepast. Over het algemeen maken vulstoffen plastic materialen bros waardoor weer (additionele) toevoeging van impact modifiers nodig is. Volgens de EN13432 norm is de toevoeging van vulstoffen toegestaan tot 50%. Organische vulstoffen kunnen de snelheid van biologische afbraak verhogen.

6 Duurzaamheid

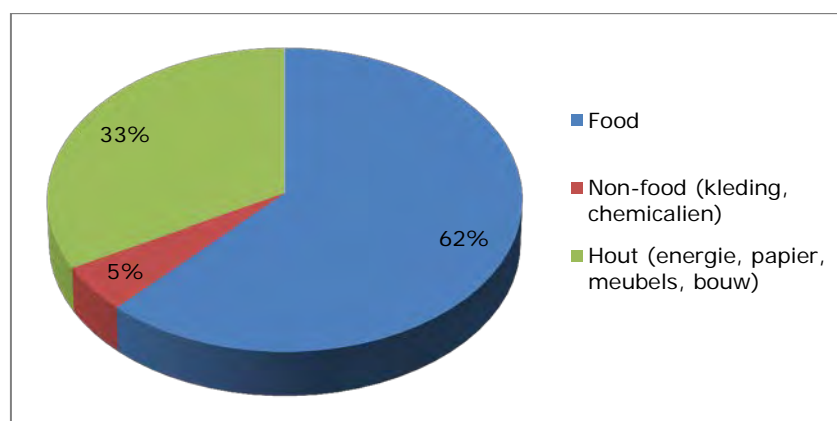
6.1 Introductie

Veel vragen moeten worden beantwoord om te kunnen bepalen of biobased plastics duurzaam zijn. Zo is bijvoorbeeld voor de jaarlijkse wereldproductie van polymeren (250 miljoen ton/jaar) ongeveer 10% van het wereldwijde verbruik van fossiele brandstoffen nodig; 5% voor het materiaal zelf en 5% voor de opwekking van de benodigde energie om het polymeer te maken.

Het wereldwijde energieprobleem kan aanzienlijk worden verminderd door energiebesparing en het gebruik van alternatieven zoals zonne-, wind-, water-, getijden- en kernenergie, aardwarmte, waterstof en uiteraard biomassa. Biobased brandstoffen zoals bioethanol en biodiesel zijn tenminste zeer nuttig in een overgangperiode tot nieuwe technologie is ontwikkeld en ingevoerd. Voor polymere materialen lijkt biomassa echter het enige alternatief te zijn voor fossiele grondstoffen. Om deze reden is een beter inzicht in de gevolgen van beschikbaarheid van biomassa voor biobased plastics in relatie tot duurzaamheid noodzakelijk.

6.2 Beschikbaarheid van biomassa

Uit onderstaand figuur blijkt dat het huidige wereldwijde verbruik van biomassa voor non-food toepassingen (38%) minder is dan de totale voedselconsumptie (62%). Het overgrote deel van dit non-food biomassaverbruik is hout bestemd voor energie, papier, meubels en bouw. Chemicaliën en kleding uit biomassa beslaan ongeveer 5% van de voedselconsumptie.



Wereldwijd verbruik biomassa (2009)²

² Shen, L., Haufe, J., Patel, M., (2009) Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, PRO-BIP 2009, Utrecht University.

Martin Patel: 'Speel de biokaart'

Er is een duidelijke trend op de markt voor kunststoffen: afnemers willen groen. En waarom willen ze biobased plastics? Omdat ze denken te weten dat de consumenten dat straks allemaal willen. Ook de consument wil zijn bruisende drankje uit een groen PET-flesje. Hij wil een iPad kopen met een behuizing van biobased plastics. Het zijn dit soort ontwikkelingen in de markt die de A-merken van consumentenproducten er toe aanzetten biobased plastics te eisen. Bij de eindgebruikers begint het.

Het is een voorbeeld, maar als Coca-Cola haar drankje in een groen flesje wil gaan verkopen dan is er echt iets aan de hand. Natuurlijk wil Coca-Cola niet weg van PET, dat is een fantastisch materiaal en prima te recyclen, maar ze willen wel 'groen' op het etiket zetten, omdat de consument er om begint te vragen. Coca-Cola vertaalt deze wens voor een verpakking met een lagere ecologische voetafdruk in een verlaging van de netto CO₂ uitstoot. Deze blijkt het beste te verwezenlijken door over te schakelen op biobased materialen. Dan kun je momenteel verschillende dingen gaan doen: je kan bijvoorbeeld PET vervangen door PLA. In dat geval kunnen de recyclestromen van PET en PLA zich gaan mengen wat mogelijk problemen oplevert in het goed functionerende PET-recycling systeem. Hoe maak je echter PET biobased? Je kan biotereftaalzuur gaan maken, maar dat kunnen we nog niet goed. In plaats van petrochemisch ethyleenglycol kan je echter ook bioethyleenglycol gebruiken. Deze route is op dit moment dé manier om de PET-flesjes groen te maken. Gedeeltelijk tenminste. Maar om, aan de hand van dit voorbeeld, te tonen hoe razend snel de omstandigheden op deze markt veranderen: je zou het tereftaalzuur in PET ook kunnen vervangen door 2,5-FDCA. Maak je hier samen met bioethyleenglycol het polymeer PEF van dan heb je een polymeer dat erg lijkt op PET. In Nederland is het bedrijf Avantium hiermee bezig.

Het probleem is alleen dat de processen nog niet uitontwikkeld zijn. Er zijn nog maar enkele biobased plastics die op grote schaal worden gemaakt en verreweg de meeste ontwikkelingen zijn nog niet eens in de pilot fase. Dat is niet gemakkelijk nu afnemers staan te springen om biobased plastics. We weten nog niet hoe de processen zullen gaan lopen, wat de ideale schaalgrootte is en hoe groot de netto CO₂-vermindering zal zijn voor de verschillende plastics als ze uitontwikkeld zijn. Allemaal belangrijke zaken die in de praktijk zullen moeten blijken. Maar de geleidelijke substitutie van gewone kunststoffen door biobased plastics is een garantie dat de beste oplossingen zullen overblijven. De beste oplossingen vanuit het perspectief van de markt, de technologie én de samenleving. De drie belangrijkste uitdagingen voor biobased plastics voor de komende decennia zijn de verbetering van de technische eigenschappen, een verlaging van de productiekosten en het issue van landgebruik in relatie tot de koolstofbalans. Het is zaak hier zo snel mogelijk antwoord op te vinden met het oog op de grote milieuproblemen die gepaard gaan met het gebruik van fossiele grondstoffen.

Grote vraag is echter of er wel genoeg biomassa is als fossiele grondstoffen vervangen gaan worden door biomassa. Deze vraag kan worden gezien vanuit verschillende invalshoeken:

Technologisch

Vanuit technologisch perspectief moet de productie van biomassa toenemen met 100% om op een evenredige wijze de wereldbevolking te voeden in 2050. Ongeveer



40% is nodig om de groei van de wereldbevolking van 6,5 naar 9 miljard op te vangen, maar 60% is nodig door verandering van het plantaardige dieet van niet-westerse landen als China en India naar een dieet met meer melk en vlees.

Het is niet de verwachting dat deze toename wordt gerealiseerd door een substantiële uitbreiding van landbouwareaal. De landbouwsystemen zijn flexibel genoeg om de productie van gewassen nagenoeg te verdubbelen, rekening houdend met beperkingen op biofysisch en sociaaleconomisch vlak, op voorwaarde dat gebruik wordt gemaakt van de best beschikbare technologieën. Nieuwe, innovatieve concepten zoals offshore productie van zeewieren, kunstmatige fotosynthese of efficiënter gebruik van biomassa door

bioraffinage kunnen de grens van de fysieke productie verder uitrekken en daarmee ruimte maken voor grondstoffen voor een 'biobased economy'.

Institutioneel

Schaarste aan middelen, met als resultaat honger en armoede, vinden hun oorzaak niet in het feit dat de wereld niet genoeg kan produceren maar hebben bijna altijd een institutionele reden: de beschikbare middelen (voedsel) zijn niet gelijkmatig verdeeld onder de rijken en armen, landen houden toezicht op het aanbod (ruwe olie) of door conflicten tussen bevolkingsgroepen.

Ook in de toekomst zal de ongelijke verdeling tussen de volkeren en landen de belangrijkste reden voor honger en schaarste blijven. De toenemende vraag naar

voeding (verandering in dieet) en de inzet van biomassa voor energie en materialen zorgt voor een verdere escalatie van de bestaande voedsel- en energieconflicten. Het beheersen van deze (potentiële) conflicten is een taak voor mondiale instellingen. Deze moeten zorgen voor tijdige investeringen voor een verhoging van de productie van biomassa en een goede balans in voedsel en niet-voedsel doeleinden. Nieuwe instellingen moeten worden opgezet om de instabiliteit van de grondstofprijzen op korte termijn te verminderen, en een structurele schaarste op de lange termijn te voorkomen door een gecoördineerd systeem van wereldwijde beheersing van grondstoffenmarkten.

Markteconomisch

Vanuit markteconomisch perspectief gaat de stijging en daling van biomassaprijzen, en dan met name prijzen van voedsel, ons allen aan. Prijsstijgingen hebben verschillende oorzaken en een normaal functionerende markt zorgt op termijn zelf voor corrigerende maatregelen. Volgens deze theorie³ worden hoge prijzen het best bestreden met hoge prijzen. Of meer praktisch: de boer reageert op prijssignalen en alleen bij een voldoende hoge prijs gaan ze meer produceren. Dit doen alle actoren in de economie, ook speculanten. Elke voedselprijs 'crisis', zowel te hoge als te lage prijzen, zal worden verlengd als gevolg van beschermende maatregelen van nationale overheden die de prijs laag willen houden. Sociale onrust moedigt overheden aan om dergelijke acties te ondernemen. Dit gebeurt vaak om de bevolking gerust te stellen dat 'er iets gedaan wordt', al is dit vaak contraproductief. Het moet echter gezegd dat het verlenen van noodhulp ook om humanitaire redenen begrijpelijk is. Het gebruik van biomassa ter vervanging van fossiele grondstoffen geeft wel een extra dimensie aan de wereldmarkteconomie. Er komt een meer directe link tussen voedsel-, energie- en brandstofprijzen. Als brandstofprijzen dan stijgen zou de lange termijn-trend van dalende reële voedselprijzen kunnen worden afgezwakt of zelfs worden omgekeerd. Anderzijds kan bioraffinage en 2^e-generatie technologie, gericht op de inzet van de houtachtige bestanddelen van de plant, ervoor zorgen dat de boer meer inkomsten krijgt per hectare waarbij de prijs van het voedsel niet omhoog gaat. Hierdoor zouden de prijzen los te koppelen zijn.

6.3 Klimaat

Eén van de belangrijkste vermeende voordelen van het gebruik van biobased plastics vergeleken met petrochemische plastics is de relatieve vermindering van de uitstoot van broeikasgassen. De biomassacyclus is CO₂ neutraal als alleen de zon als energiebron wordt ingezet en er geen enkele fossiele bron voor broeikasgas wordt

³ *De onzichtbare hand van Adam Smith*

ingezet. Dit is het geval wanneer koolstof voor de natuurlijke productie van biomassa door de plant is verkregen uit de atmosfeer en door natuurlijk verval, verbranding, compostering of fermentatie die terug in de atmosfeer komt. Hierdoor komt er geen enkele netto uitstoot van koolstofdioxide.

Extra inzet is nodig voor het kweken, oogsten en transformeren van biomassa in een materiaal. Zo is bij de productie van kunstmest een aanzienlijke hoeveelheid, nu vaak nog fossiele, energie nodig en wordt lachgas (N₂O) uitgestoten. Hier moet rekening mee worden gehouden bij de beoordeling van de impact op klimaatverandering.

In elke stap van het proces zijn verbeteringen mogelijk door gebruikmaking van andere vormen van energie, andere materialen, verbetering van het proces, etc. Vanuit duurzaamheidsoogpunt kan de vraag ontstaan of biomassa wellicht beter gebruikt kan worden voor de productie van energie in plaats van biobased chemicaliën of plastics. Belangrijk is dan welke van de twee opties de grootste vermindering van uitstoot van broeikasgassen mogelijk maakt.

Er zijn sterke aanwijzingen dat er meer uitstoot van broeikasgassen wordt vermeden als biomassa wordt gebruikt voor biobased chemicaliën of plastics in plaats van voor biobrandstoffen. Voornaamste reden hiervoor is de energie die benodigd is voor de productie van chemicaliën met functionele groepen (zoals O, N, P of S-groepen) uit petrochemische grondstoffen. Bij fossiele grondstoffen zijn deze functionele groepen vaak niet aanwezig en moeten ze worden ingebouwd. In de natuur bevatten de meeste koolstofverbindingen echter al functionele groepen. Dit verklaart waarom de broeikasgasbalans van biobased plastics vaak beter is dan van biobrandstoffen, en het vanuit duurzaamheidsoogpunt beter is om O-en N-bevattende polymeren te produceren uit biomassa (zoals PLA of polyamides) dan polymeren die nagenoeg alleen C en H bevatten (zoals PE en PP).

6.4 Biomassa productie

Landbouw kan zeer nadelige gevolgen hebben voor bodem- en waterkwaliteit; de bodem kan worden uitgeput en water kan worden vervuild. Bovendien kunnen gewassen meer water nodig hebben dan de regio op duurzame wijze kan bieden. Als gevolg van stroomopwaartse irrigatie kan in bassins stroomafwaarts verzilting ontstaan.

Al dit soort verschijnselen worden toegeschreven aan de intensivering van de landbouw in de naoorlogse periode. Meer intensieve landbouw (ter verhoging van de productie) zou kunnen leiden tot nog meer van dit soort effecten. Aan de andere kant zijn er ook nieuwe landbouwtechnieken ontwikkeld, zoals druppelirrigatie in droge gebieden, die rekening houden met dit soort effecten.

Landbouwdeskundigen schatten in dat met de juiste prikkels de opbrengst nog steeds aanzienlijk kan toenemen, zelfs binnen de grenzen van duurzaamheid. Wanneer we de productie van biomassa verder onder de loep nemen, zien we dat in de huidige landbouwmethoden de milieubelasting van gewasbeschermingsmiddelen is verminderd door schadelijke pesticiden en herbiciden te vervangen door milieuvriendelijker varianten ⁴. Niet alle databases die worden gebruikt voor de berekening van duurzaamheid houden rekening met deze verbeteringen.



Een ander thema met betrekking tot duurzaamheid en biomassa productie dat veel aandacht krijgt is het mechanisme van veranderingen in grondgebruik. Gevreesd wordt dat wanneer nieuw land in productie wordt genomen voor de productie van biomassa, naast een zeer waarschijnlijk negatief effect op de biodiversiteit, ook de broeikasgasbalans verandert. Bodems met een hoog koolstofgehalte (zogenaamde

koolstofputten), zoals regenwouden of natuurlijke prairies, zullen een aanzienlijke hoeveelheid CO₂ afgeven aan de atmosfeer wanneer ze in gebruik worden genomen voor akkerbouw. Dit mechanisme zou een direct mechanisme kunnen zijn, maar kan ook goed een indirect mechanisme zijn waardoor 'indirect landgebruik verandering' of Indirect Land Use Change (ILUC) wordt veroorzaakt. Denk bijvoorbeeld aan een hectare sojaplantage in de VS die veranderd is in een maïsplantage voor zetmeel of bioethanol. Op het eerste gezicht is er geen ongerept land gebruikt en daarom vindt er ook geen verhoogde uitstoot van broeikasgassen plaats. De prijs van soja is echter enorm gestegen en is daarmee zeer aantrekkelijk geworden voor boeren in andere gebieden (zoals in Brazilië), waardoor ongerept regenwoud wordt omgehakt en plaatsmaakt voor sojateelt. Eén plantage zal het verschil niet maken, maar de grote schommelingen in de vraag naar agrarische producten wel. Daarom moeten veranderingen in grondgebruik altijd goed in de gaten worden gehouden als er een nieuwe, omvangrijke vraag naar agrarische producten ontstaat. Wet- en regelgeving kunnen het gebruik van koolstofputten tegengaan. Het is tegelijkertijd belangrijk dat de efficiëntie van de landbouw wordt verhoogd.

⁴ Groter maar milieuvriendelijker gebruik van gewasbeschermingsmiddelen, Jakob Jager, LEI, Agri-Monitor 2009

6.5 Bioraffinage

Bioraffinage is het op duurzame wijze verwerken van biomassa tot een verscheidenheid aan producten en energie. Hierbij wordt gestreefd naar een zo efficiënt mogelijk gebruik van de biomassa: alle componenten worden optimaal gebruikt en het ontstaan van reststromen wordt geminimaliseerd. In een ideale situatie wordt door een volledige benutting van biomassa geen extra beslag gelegd op landbouwgronden.

Bioraffinage is geen nieuw concept. De mensheid heeft altijd geprobeerd gebruik te maken van alle delen van dieren en agrarische producten. Door intensiever gebruik van biomassa-reststromen kan de land- en bosbouw de opbrengst per hectare verhogen. Hiervoor moeten agrarische, chemische en traditionele non-food biomassa industrieën zoals de papier- en kartonindustrie (opnieuw) met elkaar samenwerken, ondanks het feit dat ze in het afgelopen fossiele tijdperk weinig met elkaar te maken hebben gehad. De chemische industrie vormde immers na de ontdekking van de verbrandingsmotor en aardolie samen met de brandstofindustrie de petrochemische industrie.

Een betere samenwerking tussen de chemische industrie en de landbouw in de productie van biobased chemicaliën en plastics kan duurzame voordelen bieden. Over de hele wereld hebben boeren moeite met het verdienen van de kost. Een extra product zoals grondstof voor de productie van biobased chemicaliën kan voor de boer extra inkomen opleveren, vooral als deze grondstoffen worden vervaardigd uit onderdelen van reststromen van dezelfde plant die toch al wordt verbouwd voor voedselproductie. De opbouw van een nieuwe waardeketen waar de landbouw- en chemische industrie deel van uitmaken kan gunstig zijn voor landbouw over de gehele wereld.

Een aanpak die de laatste jaren veel aandacht krijgt is het omzetten van lignocellulose in waardevolle producten. Lignocellulose is een verzamelnaam die wordt gebruikt als het gaat over plantaardige biomassa die voornamelijk bestaat uit cellulose, hemicellulose en lignine zoals hout en stro. Cellulose en hemicellulose zijn polymeren van suikers die na afbraak tot monomeren worden



ingezet als grondstof voor fermentatie tot bijvoorbeeld bioethanol of melkzuur. Lignine is een polymeer met veel aromatische verbindingen en is als zodanig een mogelijke bron voor biobased aromaten.

6.6 Afvalbeheer

Plastic producten kennen vaak een korte levenscyclus als verpakkingsmateriaal voor verse producten of als zogenaamde disposables in de vorm van bijvoorbeeld een koffiebekertje. Door de grote hoeveelheden plastics die dagelijks worden gebruikt en weggegooid in de natuur is een zwerfafvalprobleem ontstaan. Een vorm van collectieve discipline is nodig om dit tegen te gaan.



Composteerbare tassen en GFT-afvalzakjes (Novamont)

Bron: DPI Value Centre

Zwerfafval ontstaat als deze discipline niet in voldoende mate aanwezig is. Biologische afbreekbaarheid zou theoretisch een technische oplossing kunnen zijn voor zwerfafval. Het is echter zeer lastig om materialen zo te ontwerpen dat ze voldoen aan de functionele eisen die gesteld worden aan een product (zoals een afvalzak, visnet of ander gebruiksvoorwerp) én binnen afzienbare tijd biologisch afbreken op het moment dat ze worden afgedankt als afval en in een willekeurig milieu terecht komen. Daarbij komt de vraag of de maatschappij materialen niet liever hergebruikt én de vraag of het weggooien van producten überhaupt wel een sociaal gewenst gedrag is. Biologisch afbreekbare materialen zijn daarom niet het antwoord op het zwerfafvalprobleem en daarmee ook niet op het probleem van de plastic eilanden in de wereldzeeën.

Dit soort materialen kan echter wel een oplossing bieden voor situaties waar sprake is van gecontroleerde afbraak zoals in een goed werkende composthoop in de achtertuin, een composterings- of vergistingsinstallatie maar ook bij een tuinder in de grond. In deze gecontroleerde omgeving wordt het biobased plastic omgezet in CO₂ en water dat kan worden gebruikt voor het maken van nieuw plantaardig materiaal of biogas (CH₄), de zogenoemde biocycle. Buiten een dergelijke faciliteit kan een verbinding zoals biogas een negatief effect hebben omdat dit een broeikasgas is dat 25 keer meer actief is dan CO₂. Toch kan biologische afbraak van materialen de beste oplossing zijn, zoals in de landbouw waar afbreekbare materialen (bodembedekking, clips, potten) na gebruik kunnen vergaan. Een indeling van plastics naar biologische afbreekbaarheid en oorsprong is weergegeven in onderstaande tabel.

Indeling van plastics op bioafbreekbaarheid en oorsprong

	Petrochemisch	Gedeeltelijk biobased	Biobased
Niet biologisch afbreekbaar	PE PP PS PVC PET PUR	PET (biobased etheen) PTT (biobased 1,3-PDO) PUR (biobased polyolen) Nylon 6,10	PE Nylon 11 Nylon 10,10 Natuur rubber
Biologisch afbreekbaar	PBS PCL PBAT	Zetmeel blends	PLA PHA's TPS Geregenereerd cellulose

Vanuit een volledige levenscyclus gezien lijkt biologische afbraak of compostering niet een ideale vorm van afvalbeheer, ook niet voor de best biologisch afbreekbare plastics. In deze processen gaat de energie-inhoud van de polymeren verloren. Productie van energie, rechtstreeks door verbranding of indirect via de productie van biogas als intermediair, zou over het algemeen een betere oplossing zijn. Door het terugbrengen van compost op het land wordt, naast nutriënten, de bodem met koolstof verrijkt. Echter, er bestaat nog steeds onvoldoende inzicht in de dynamiek van koolstof in de grond, hoeveel nodig is en wat de implicaties zijn van een te laag of te hoog gehalte⁵. Recyclen van biobased polymeren is waarschijnlijk de beste optie. Over het algemeen geldt voor zowel synthetische als biobased plastics dat chemisch-, materiaal-, of productrecycling de beste optie is, mits het recycleproces zelf vanuit economisch en ecologisch perspectief niet te duur is. Hergebruik is mogelijk wanneer het gerecyclede materiaal chemisch gezien voldoende homogeen is. Voor industrieel afval lijkt dit

⁵ Sjaak Conijn, personal communication

mogelijk. In de praktijk zal dit erg moeilijk blijven voor consumentenafval, omdat het scheiden van de verschillende plastic fracties technisch niet eenvoudig is. Ook is er meestal sprake van zogenaamde downgrading; er wordt plastic geproduceerd van mindere kwaliteit dan het originele.



Levenscyclus van PLA (NatureWorks)

Bron: DPI Value Centre

6.7 Genetische modificatie

Genetische modificatie is de afgelopen jaren een punt geweest dat vaak op de agenda werd gezet door milieuorganisaties. Deze organisaties maken zich met name zorgen over de 'groene' biotechnologie waarbij het DNA van planten wordt aangepast.

Een groot voordeel van het gebruik van groene biotechnologie is dat de samenstelling en grootte van de plant kan worden aangepast en een betere weerstand tegen bijvoorbeeld pesticiden wordt bereikt. Met name een veranderde samenstelling van de plant kan zorgen voor een grotere voedselproductie. Deze genetische gemodificeerde organismen moeten onder controle blijven en zich niet op onbedoelde wijze verspreiden, en dit risico vormt meteen een groot nadeel van de technologie.

Voorname­lijk in Europa zijn er bezwaren met betrekking tot mogelijke gezondheidsrisico's bij het consumeren van genetisch gemodificeerd plantaardig materiaal. Er is onduidelijkheid in hoeverre de natuurlijke balans van ecosystemen kan worden verstoord in de nabije of verre toekomst. Met betrekking tot de productie van biobased plastics is het daarom belangrijk dat het gebruik van genetisch gemodificeerde planten niet noodzakelijk is. Zo kunnen planten ook speciaal worden

gekweekt voor industriële doeleinden, wat een groter rendement van gewenste monomeren kan opleveren.

Bij de productie van monomeren, en soms van polymeren zelf, kan industriële of 'witte' biotechnologie worden ingezet vanwege een technologisch voordeel. Bij deze technologie produceren genetisch gemodificeerde micro-organismen zoals bacteriën, gisten en schimmels via fermentatie de gewenste monomeren of polymeren. Hierbij belandt het genetisch gemodificeerde materiaal niet in het uiteindelijke product.

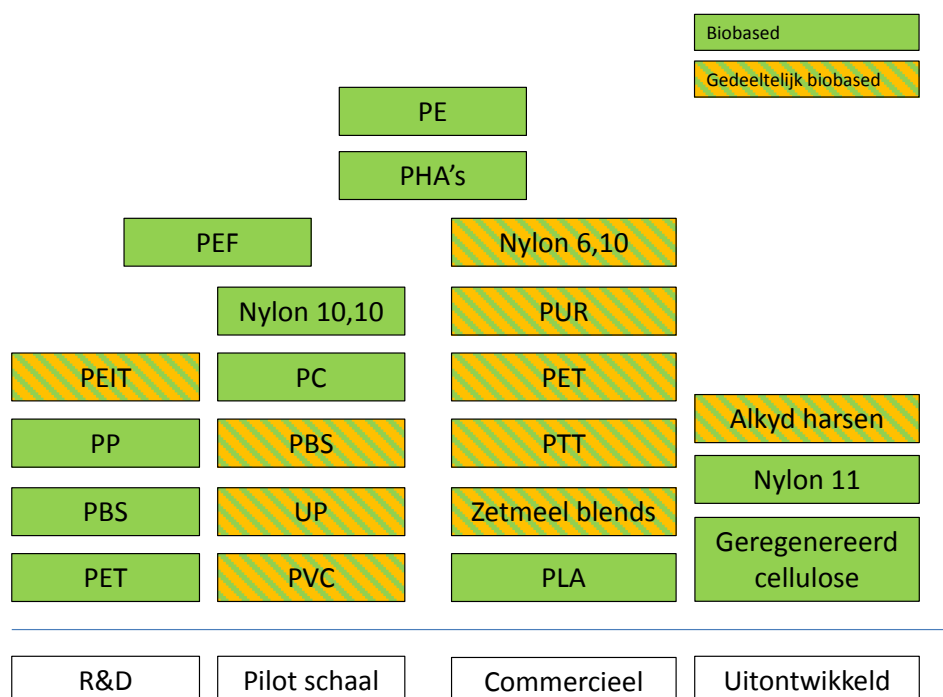
7 Marktomvang en vooruitzichten

7.1 Introductie

Het gebruik van biobased grondstoffen voor materialen is niet nieuw. Wereldwijd wordt hout nog steeds veel gebruikt als bouw- en constructiemateriaal. Ongeveer 40% van alle textiel is van natuurlijke oorsprong, vooral katoen (30 miljoen ton) en door de mens gemaakte cellulose vezel (3,5 miljoen ton). Wereldwijd is de productie van papier en karton (ongeveer 400 miljoen ton in 2010) groter dan die van kunststof (ongeveer 250 miljoen ton). Andere markten voor biobased materialen zijn natuurrubber (9 miljoen ton) en alkydverf (1 miljoen ton).

7.2 Marktaanbod

Onderstaand figuur toont de stadia van ontwikkeling voor de verschillende in dit boek besproken biobased plastics. Opmerkelijk is dat elke ontwikkelingsfase wordt vertegenwoordigd door een aantal belangrijke producten. Bovendien zijn zowel volledig als gedeeltelijk biobased materialen aanwezig in elke technologische fase van ontwikkeling. Het is uiteraard niet verrassend dat meer materialen in een R&D en pilotschaal fase zijn dan in een grootschalige commerciële productiefase.



Ontwikkelingsstadia biobased plastics.

Jan Ravenstijn: 'Er is wereldwijd een revolutie aan de gang in bioplastics'

De ontwikkelingen in bioplastics gaan razend snel en de wereld is driftig op zoek naar de beste producten, de beste routes en de beste technologie. En dat is niet eenvoudig, noch voor de producenten, noch voor de gebruikers. Er wordt veel ontwikkeld en bedrijven in de Verenigde Staten en China investeren honderden miljoenen in nieuwe producten met als doel een 'killer product' te ontwikkelen. De bioroute voor het maken van bioplastics is al goedkoper bij een olieprijs boven de \$50 per vat. Het is dus niet verwonderlijk dat fabrikanten een explosie van nieuwe bio (en gedeeltelijk bio) producten op de wereld loslaten. Het woord jungle is niet overdreven: links en rechts worden nieuwe polymeren ontwikkeld en uitgetest, wordt getracht het biobased gehalte van bestaande plastics verder te verhogen en worden nieuwe toepassingen ontwikkeld. De komende jaren zal de wereldcapaciteit voor bioplastics verviervoudigen.

Er zijn nu al zeker twintig families van biobased producten commercieel op de markt. En zes bevinden zich in de pilot fase, maar dat was alweer een half jaar geleden. Ongeveer de helft van al die nieuwe families zijn biobased versies van bestaande plastics en de andere helft is nieuw op de markt. Daar vervangen ze niet alleen de bestaande kunststoffen, maar vaak hebben ze ook nog betere eigenschappen. Zo hebben bepaalde bio-nylons aanzienlijke hogere smeltpunten dan fossiele nylons. Dat maakt andere toepassingen mogelijk die ook weer moeten worden onderzocht. Zetten we de thermoplasten tegenover de thermoharders dan blijkt dat de markt voor biothermoharders zich sneller ontwikkelt, omdat voor nieuwe thermoplasten doorgaans veel hogere investeringen nodig zijn. Bij de biothermoplasten gaat het meestal om nieuwe procesttechnologie, dus om nieuwe installaties. Bij de nieuwe thermoharders ligt dat anders. Ze bestaan uit verschillende delen die gezamenlijk worden gecopolymeriseerd, maar meestal in al bestaande fabrieken. Slaag je er in om één van de componenten te vergroenen dan kun je weer een nieuw biopolymeer maken dat tot een zeker percentage vergroend is. En dat percentage is vaak te verhogen door het aandeel van die biocomponent te verhogen of door meerdere nieuwe 'groene' componenten te gebruiken waardoor het nieuwe bioplastic weer andere eigenschappen krijgt. Zo kun je in verschillende stappen een thermohardend materiaal volledig biobased maken. Een voorbeeld is de toepassing van de furanverbinding 2,5-FDCA ter vervanging van tereftaalzuur, zowel voor thermoplastics als voor thermoharders. De introductie van furanen in de biothermohardende wereld is inmiddels volop aan de gang.

En zo is er een zee van mogelijkheden om nieuwe families van bioplastics te maken en een oceaan van mogelijkheden om ze in een bepaalde mate te maken uit biogroundstoffen. Al die fabrikanten verkeren in de omstandigheid dat ze eigenlijk niet weten welke kant het opgaat bij de toepassingen, en welke producten door zullen breken op bepaalde markten. En dus zijn ook de compounders en productontwerpers naarstig op zoek naar welk materiaal in te zetten. Kortom, de bedrijfstak zal nog lang bezig zijn met uit te zoeken hoe de totale vraag naar materialen beantwoord kan worden met volledig groene oplossingen. Voor de fossiele kunststoffen is dat ook gebeurd, maar daar heeft de ontwikkeling aanzienlijk langer, meer dan 90 jaar, geduurd. Nu bestaan al die fossiele polymeren en kunnen veranderd, aangepast en op basis van biogroundstoffen gemaakt gaan worden.

7.3 Marktvraag

In de huidige markt is te zien dat eindgebruikers, waaronder ook opvallend veel A-merken, steeds meer bereid zijn een hogere prijs te betalen voor milieuvriendelijke producten waaronder biobased materialen. Grote supermarktketens zoals Wall Mart en Tesco en voedselproducenten zoals Danone, Heinz en Coca-Cola hebben zich gecommitteerd aan het gebruik van biobased verpakkingsmateriaal. Op deze wijze maken zij hun belofte om duurzamer te werken concreet.

De keuze om synthetische plastics te vervangen door biobased plastics wordt ingegeven doordat burgers plastic verpakkingen vaak associëren met afvalproblemen. De wereld is momenteel bezaaid met plastic tasjes, en er bevinden zich drijvende eilanden van plastic afval in de oceanen. In het afgelopen decennium zijn daar andere maatschappelijke thema's bijgekomen, met name het broeikas-effect. Biobased plastics worden gezien als een stap voorwaarts ten opzichte van synthetische plastics. Grote namen uit andere sectoren zoals de auto-industrie (Toyota, Ford) en de consumenten elektronica (Fujitsu, Sony) volgen om dezelfde reden.

Marktprijzen plastics begin 2011

Plastic	Marktprijs (€/kg)
PE	1.30-1.55
PS	1.75-1.90
ABS	1.90-2.45
PP	1.42-1.52
PC	3.10-3.70
TPS blends	2.50 en hoger
PLA	1.80 en hoger
PHA	4.10-4.70
PBS	3.50-4.00
PBAT	3.30-3.70

Het prijsniveau van biobased plastics blijkt een grote doorslaggevende factor. De mate waarin de kostprijs fluctueert is belangrijk en de grondstoffen zijn prijsgevoelig. Kijkend naar de ontwikkelingen van de afgelopen 10 jaar verwachten veel industriële experts dat de prijs van olie niet substantieel zal dalen. Dit geeft een stimulans aan de ontwikkeling van biobased plastics. In de afgelopen tien jaar fluctueerden de olieprijsen hevig en zijn met grofweg een factor 4 gestegen. De prijzen van veel biobased grondstoffen zoals suikers zijn traditioneel aanzienlijk stabiel en vertonen relatief geen tot weinig stijging. De afgelopen tien jaar is dit in vergelijking met de olieprijs nog steeds het geval, al laten de wereldmarktprijsontwikkelingen zien dat agrogrondstoffen niet ontkomen aan een algehele prijsstijging. De prijsspiek in de

7.4 Overheidsbeleid

Alle grote economieën hebben een wetgeving om te kunnen omgaan met problemen die samenhangen met de productie en consumptie van plastics. De voornaamste doelstelling van deze voorschriften is het terugbrengen van de hoeveelheid afval door recycling, verbranding en compostering.

In de EU bestaan momenteel nog geen specifieke richtlijnen ter bevordering van biobased plastics of biobased chemicaliën. In de Verenigde Staten van Amerika is dit anders, de federale overheid heeft hier de rol van launching customer. In het federale inkoopprogramma krijgen biobased plastics via het 'Bio-preferred' programma de voorkeur boven reguliere plastic producten. Het idee hierachter is dat, als overheidsinstellingen biobased producten aanschaffen, dit de verkoop van een product op gang brengt. Hierdoor wordt de productie gestimuleerd en worden andere bedrijven ertoe aangezet deze producten aan te schaffen.



Alleen producten die op een officiële lijst van de federale overheid staan komen in aanmerking. Hiervoor worden de producten getest op het aandeel biobased en worden ze onderworpen aan een duurzaamheidscheck. Voor het aandeel biobased wordt een ASTM standaard (American Society for Testing and Materials) gebruikt. Momenteel is deze gebaseerd op het percentage biobased koolstofatomen. Dit kan eenvoudig worden vastgesteld door toepassing van de koolstof-14 methode. De norm is nog steeds in ontwikkeling waarbij onder andere bekeken wordt of het gewicht van de monomeren een beter criterium is. In Europa bestaat nog helemaal geen normering; hieraan wordt momenteel gewerkt door een speciale CEN commissie (European Committee for Standardization).

In de EU zijn richtlijnen voor verpakking, verpakkingsafval en storten van afval essentieel. Tot nu toe is de wetgeving gericht op het sluiten van de materialenkringloop. Minder nadruk wordt gelegd op de uitstoot van broeikasgassen en op het terugbrengen van de invloed van de levenscyclus (energieverbruik, andere emissies), al wordt hier bij de huidige verpakkingsbelasting in Nederland wel naar gekeken.

De meeste lidstaten belasten de producenten van afval. Veel landen belasten ook de producenten van elektrische en elektronische apparatuur. Composteerbare producten worden vaak lager belast. Er bestaat ook wetgeving die vereist dat materialen in bepaalde producten biologisch afbreekbaar of composteerbaar zijn. Er bestaat wel een Europese CEN norm (EN13432) voor composteerbaarheid van verpakkingsafval. Azië (Japan) en Amerika (ASTM) hebben normen die vergelijkbaar zijn met deze standaard.



Producten die voldoen aan deze norm komen in aanmerking voor het kiemplantlogo. Producten die het kiemplantlogo voeren kunnen worden afgevoerd als organisch afval, zonder enige negatieve invloeden op het composteringsproces en de kwaliteit van de compost. Het kiemplantlogo helpt de consument deze producten te herkennen.

7.5 Toekomstperspectief

Technisch gezien kan 85-90% van de huidige synthetische plastics en vezels worden vervangen door hun biobased tegenhangers⁶. Of dit zal gebeuren of niet hangt op de eerste plaats af van de vraag. Voor biobased plastics is het van belang dat de ingezette trend van een specifieke vraag naar biobased plastics doorzet. De vraag hangt vanzelfsprekend samen met het aanbod en de (productie)kosten welke weer direct gerelateerd zijn aan de reeds geïnstalleerde productiecapaciteit, de stand van de technologie en de mogelijkheden om te kunnen investeren.

Gezien de beschikbare materialen binnen de markt voor biobased plastics (zie het schema op pagina 53) valt op dat deze producten zich hebben bewezen en klaar zijn om één ontwikkelingsfase verder te gaan zodra de vraag stijgt en investeringskapitaal beschikbaar is. Ook vanuit de R&D-fase wordt de nodige nieuwe bedrijvigheid verwacht. Er zijn dan ook goede redenen om aan te nemen dat de ontwikkelingen elkaar snel zullen opvolgen de komende tijd.

Veel nieuwe fabrieken zijn de eerste in hun soort en veel toegepaste technologieën staan aan het begin van de leercurve. De lancering van nieuwe biobased plastics lijkt dan ook pas te zijn begonnen. De markt voor biobased plastics zelf verwacht een groei van meer dan 20% per jaar, en de wereldwijde productie zal daarmee in het jaar 2020 ongeveer 20 miljoen ton/jaar bedragen. Zelfs met deze verwachtingen zullen de nieuwe biobased plastics het komend decennium kwantitatief een bescheiden deel van de markt innemen. De verwachting is dat pas na 2020 de markt voor biobased materialen een grotere groei zal doormaken.

⁶ Biobased Economy, State-of-the-art assessment, Peter Nowicki, Martin Banse (LEI), Christiaan Bolck, Harriëtte Bos (AFSG), Elinor Scott (Wageningen University), 2008, report 6.08.01, LEI, Den Haag

8 Nabeschuwing

Recente macro-economische ontwikkelingen laten zien dat de toekomst voorspellen zeer moeilijk is. Een crisis kan een verwoestend of juist stimulerend effect hebben op een groeiemarkt. Zeker is dat bij de verdere ontwikkeling van de markt voor biobased plastics de volgende aspecten een belangrijke rol zullen gaan spelen:

Afhankelijkheid van grondstoffen

Agrogrondstoffen zoals zetmeel en suiker worden vrij verhandeld. Gezien het totale productievolume is het gedeelte dat wordt gebruikt voor biobased plastics in de meeste gevallen gering. Een (te grote) afhankelijkheid van één grondstof of productielocatie betekent een potentieel risico. Wanneer ook celluloserijke grondstoffen kunnen worden ingezet voor 2^e generatie technologie zijn de mogelijkheden vrijwel onbegrensd.

Consumentenperceptie en overheidsbeleid

Wanneer consumenten en overheden overtuigd raken van het milieu-, economisch- en sociaal belang van biobased plastics, zal dit de markt voor biobased polymeren stimuleren. Er kunnen zich ook negatieve krachten ontwikkelen op dit gebied.

Verlaging van de productiekosten

Bij bepaalde materialen zoals biobased PE, nylon 11 en cellulosefilms zit de ontwikkeling niet zozeer in het verbeteren van het eindproduct als wel op meer efficiënte, milieuvriendelijke en vooral goedkopere productiemethodes. Veel biobased polymeren zijn op dit moment duurder dan hun concurrenten. Dit probleem moet worden overwonnen door technische verbeteringen, het gebruik van goedkopere grondstof of het vergroten van de productieschaal. Inspiratie kan worden gehaald uit voorbeelden zoals biobased epoxyhars en biobased PUR. Kostenverlaging is bij deze materialen de belangrijkste drijfveer om over te stappen op biobased grondstoffen.

Verbreiding van de toepasbaarheid

Plastics in vele varianten worden gebruikt voor specifieke markten. Wanneer een biobased plastic chemisch identiek is aan zijn synthetische tegenhanger (bijvoorbeeld biobased PE), zullen er geen problemen zijn voor gebruikers. In andere gevallen zullen de nieuwkomers hun toepasbaarheid moeten bewijzen (bijvoorbeeld PHA's voor verpakkingsdoeleinden). De verbetering van de materiaaleigenschappen van PLA in de afgelopen jaren laat zien dat er vaak nog veel mogelijk is.

9 Referenties

Dit boek is voornamelijk gebaseerd op de volgende publicaties:

Bolck, J., (2006) Bioplastics, reeks Groene Grondstoffen, WUR.

Shen, L., Haufe, J., Patel, M., (2009) Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, PRO-BIP 2009, Utrecht University.

Ravenstijn, J., (2010) The state-of-the-art on Bioplastics; products, markets, trends and technologies.

Voedselzekerheid. Een beschouwing vanuit drie dimensies.

Redactie: P. Berkhout (2009), LEI, WUR

- Diepen, K. van, Bolck, C., Koning, N., Löffler, H., Sanders, J., Het technisch potentieel voor de wereldproductie van biomassa voor voedsel, veevoer en andere toepassingen
- Koning, N., Mol, A.P.J., Wanted: institutions for balancing global food and energy markets
- Banse, M., Nowicki, P., Meijl, H., The rise and fall of world food prices

Colofon

Biobased Plastics 2012

Christiaan Bolck (WUR), Jan Ravenstijn (onafhankelijk expert biobased plastics) en Karin Molenveld (WUR)
Paulien Harmsen (editor, WUR)

Met dank aan Harriëtte Bos (WUR), Judith Tesser (DPI Value Centre), Martin Patel (UU) en Arie Brouwer (DPI Value Centre) voor hun bijdrage aan deze publicatie.

2011

© Wageningen UR Food & Biobased Research
ISBN 978-94-6173-081-7

Druk: Propress, Wageningen

Wageningen UR Food & Biobased Research
Bornse Weilanden 9
Postbus 17
6700 AA Wageningen
Internet: www.fbr.wur.nl
E-mail: info.fbr@wur.nl

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

Deze publicatie is mede mogelijk gemaakt door het beleidsondersteunend onderzoeksthema Biobased Economy (BO-12.05-002), gefinancierd door het Ministerie van Economische zaken, Landbouw & Innovatie. Het is de dertiende in een reeks publicaties over het gebruik van agrogrondstoffen en nevenstromen in veilige en gezonde producten voor consumenten- en industriële markten (zie ook www.groenegrondstoffen.nl en www.biobasedeconomy.nl).

