



Biobased fibre **RE**inforced **PLA**stics

Leverbaarheid 3.3: Rapport omtrent potentiële alternatieve biopolymeren en benchmark met PLA en PP

Elke Demeyer (Centexbel)

edm@vkc.be

Project: HBC.2020.2567 Biogebaseerde Vezelversterkte Kunststoffen

Projectpartners: Centexbel en Sirris

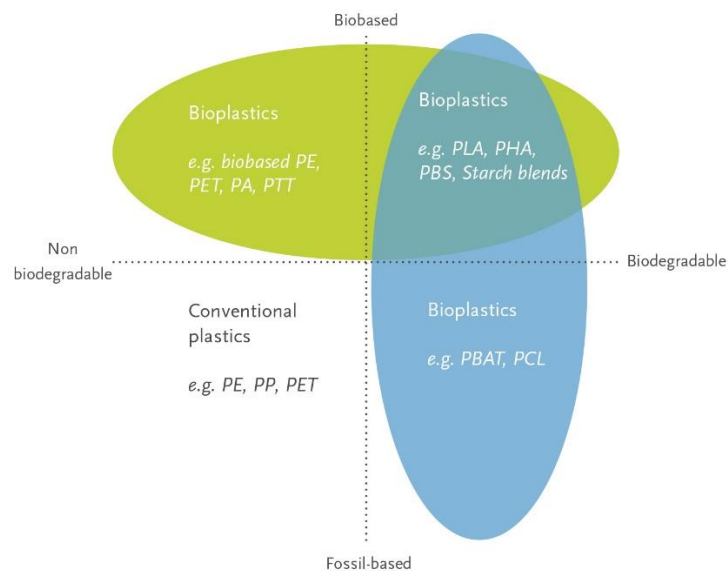
Collective Research & Development and Collective Knowledge Dissemination (COOCK), supported by Vlaio

1 January 2021 – 31 December 2023

Inleiding

Polymeren zijn macromoleculaire organische structuren, opgebouwd uit monomeren, die zowel van synthetische als natuurlijke afkomst kunnen zijn. Deze materialen worden, vaak samen met additieven, verwerkt tot kunststoffen, textiel en composieten en kunnen teruggevonden worden in zeer veel toepassingen gaande van bouw materiaal, onderdelen van transportmiddelen tot verpakkingsmateriaal en kledij. Tot op heden worden de meeste polymeren gemaakt van aardolie, maar doordat dit een limiterende grondstof is en er steeds meer aandacht komt voor het klimaat en milieu, begint er een overstap te komen naar biopolymeren.

De term “biopolymeer” kan soms zorgen voor verwarring aangezien er meerdere betekenissen zijn. Zo zijn er polymeren die gemaakt worden uit natuurlijke bronnen (biogebaseerde polymeren), polymeren die biologisch afbreekbaar zijn en polymeren die zowel biogebaseerd als biodegradeerbaar zijn (Figuur 1). Daarnaast zijn er ook polymeren die biocompatibel zijn en dus gebruikt kunnen worden voor medische toepassingen. Voorbeelden van deze polymeren zijn PLA, PGA en PHA.



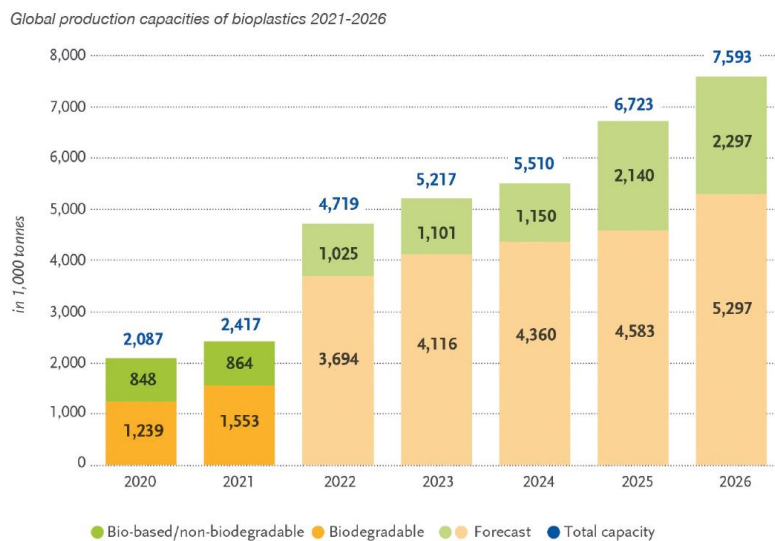
Figuur 1: Overzicht van polymeren

Inhoudstafel

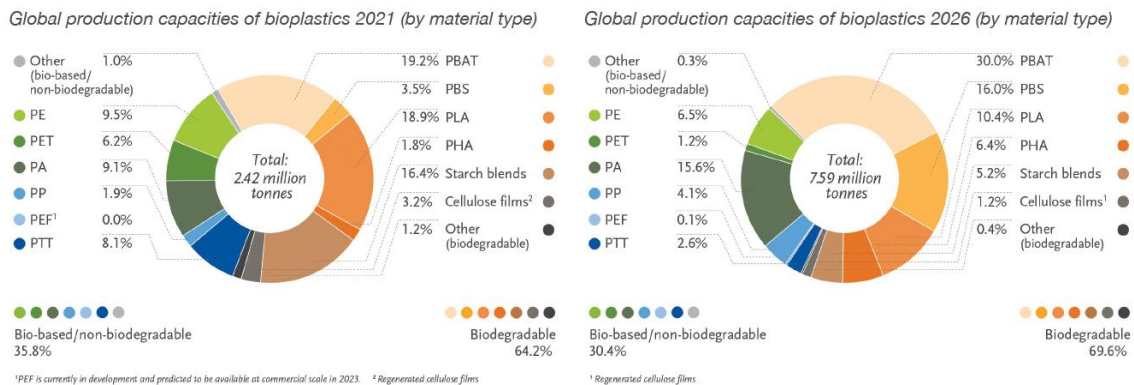
Inleiding	2
Introductie.....	4
Biogebaseerde polyethyleen (bio-PE) en polypropyleen (bio-PP)	7
Biogebaseerde polyethyleen tereftalaat (bio-PET)	8
Biogebaseerde polyamide (bio-PA).....	9
Polybutyleensuccinaat (PBS)	10
Polyhydroxyalkanoaten (PHA).....	11
Zetmeel blends	12
Cellulose	12
Polybutyraat adipaat tereftalaat (PBAT)	13
Polycaprolactone (PCL).....	13
Conclusie	14
Bronnen	15

Introductie

De eerste polymeren die gebruikt werden waren biopolymeren, namelijk rayon (viscose), celluloid en cellofaan. Door de opkomst van synthetische polymeren, zoals polyolefines en polyamides, werden biopolymeren minder gebruikt. Hierin komt echter geleidelijk aan weer verandering door de opwarming van de aarde en de depletie van fossiele grondstoffen waardoor er weer meer onderzoek gedaan wordt naar biopolymeren. Momenteel maken biopolymeren slechts 2% uit van de totale polymeermarkt, maar dit aandeel zal de komende jaren alleen maar toenemen (Figuur 2 en Figuur 3). Deze biopolymeren kunnen voor allerlei toepassingen gebruikt worden, gaande van verpakkingen en kledij tot onderdelen in auto's en elektronische toestellen.



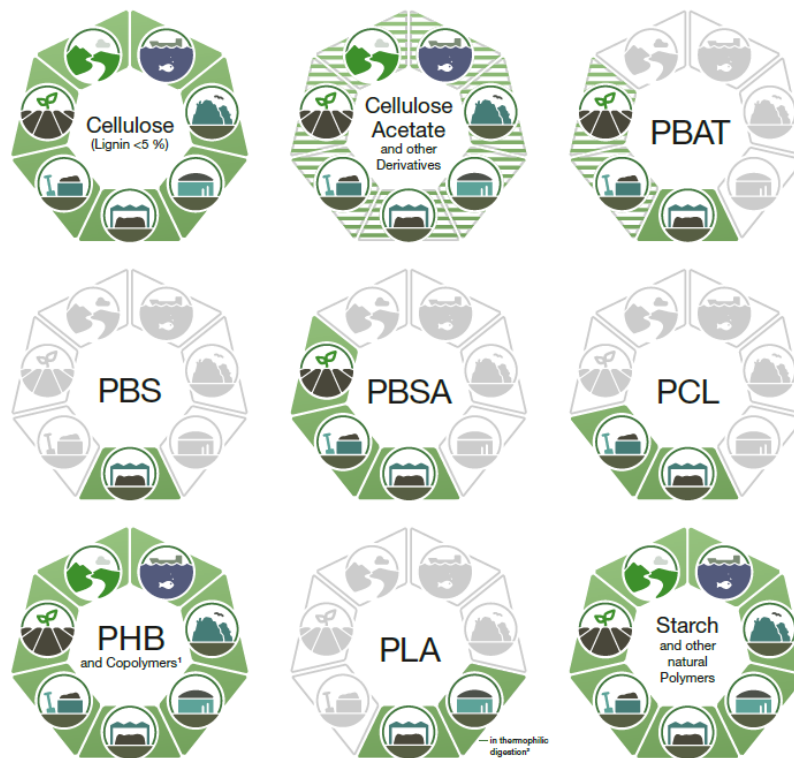
Figuur 2: Productie van biopolymeren



Figuur 3: Productie van biopolymeren per type








In Leverbaarheid D3.1 werd biopolymeer PLA tot in detail besproken, gaande van de synthese tot eindtoepassingen. Naast PLA zijn er echter nog andere biopolymeren die gebruikt kunnen worden en deze zullen in dit rapport worden besproken. Aangezien de markt constant verandert, is het moeilijk om een compleet overzicht te geven van alle biopolymeren en hun leveranciers. Daarom wordt er doorverwezen naar SpecialChem, een online database van polymeren en additieven (<https://omnexus.specialchem.com/>).

Zoals reeds in de inleiding vermeld, is de term biopolymeer een ruim begrip dat zowel biogebaseerde als biodegradeerbare polymeren omvat. Biogebaseerde kunststoffen zijn polymeren die afgeleid zijn uit hernieuwbare materialen. Deze polymeren kunnen nog opgesplitst worden in twee categorieën, namelijk “natuurlijke” biogebaseerde polymeren, zoals cellulose en zetmeel die rechtstreeks uit biomassa van gewassen komen en polyhydroxylalkanoaten (PHA) die gemaakt worden door micro-organismen en “synthetische” biogebaseerde polymeren, zoals PLA, waarvan de monomeren afgeleid zijn uit planten. Naast biogebaseerde polymeren bevat de term biopolymeren ook polymeren, zowel petroleum gebaseerde als biogebaseerde, die biodegradeerbaar zijn (Figuur 4). Ook dit is echter een zeer breed begrip en kan gaan over meerdere milieus waarin de polymeren degraderen. Per milieu zijn er condities vastgelegd (temperatuur, zuurstof, microbiële activiteit, tijd...) om op laboniveau te bepalen of polymeren biodegradeerbaar zijn (Tabel 1). De biodegradeerbaarheid van een product hangt af van de vorm en de dikte, waardoor labels gegeven worden aan een product en niet aan het polymeer zelf (Figuur 5).



Figuur 4: Overzicht van biodegradeerbare polymeren per milieu

Tabel 1: Overzicht verschillende milieus voor biodegradatie

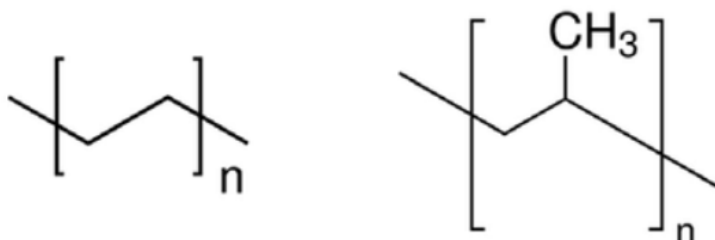
Milieu	Temperatuur en omgeving	Vereisten	Certificatie
Industrieel composteerbaar 	60°C Bacteriën en schimmels	90% biodegradatie na max. 6 maanden	TÜV Austria OK compost INDUSTRIAL DIN-Geprüft Industrial Compostable EN 13432 + EN 14995
Anaerobe digestie 	37°C (M) of 52°C (T) Bacteriën (Thermofiel of Mesofiel)	50% biodegradatie na 2 maanden, gevolgd door aerobe digestie	Geen certificaat EN 13432 + EN 14995
Thuis composteerbaar 	25-35°C Bacteriën en schimmels	90% biodegradatie na max. 12 maanden	TÜV Austria OK compost HOME DIN-Geprüft Home Compostable
Aarde 	25°C Bacteriën en schimmels	90% biodegradatie na max. 2 jaar	TÜV Austria OK biodegradable SOIL DIN-Geprüft Biodegradable in Soil EN 17033
Zoetwater 	21°C Bacteriën	90% biodegradatie na max. 56 dagen	TÜV Austria OK biodegradable WATER
Maritieme omgeving 	30°C Bacteriën (verdund)	90% biodegradatie na max. 6 maanden	TÜV Austria OK biodegradable MARINE
Stortplaats 	25°C Bacteriën	-	-



Figuur 5: Voorbeeld van een label voor biodegradeerbaarheid (thuis composteerbaar)

Biogebaseerde polyethyleen (bio-PE) en polypropyleen (bio-PP)

BioPE en bioPP zijn drop-in polymeren die op dezelfde manier verwerkt kunnen worden als de petroleum gebaseerde PE en PP en voor dezelfde toepassingen kunnen gebruikt worden (Figuur 6).



Figuur 6: Chemische structuur van PE en PP

Om bio-PE te maken wordt vertrokken vanuit suikers uit o.a. suikerriet, suikerbiet, mais. Deze suikers worden gefermenteerd tot ethanol dat via dehydratatie wordt omgezet tot ethyleen. Via polymerisatie van ethyleen wordt bio-PE bekomen. Deze polymeren zijn beschikbaar als LDPE en HDPE bij onder andere Braskem en FKUR (Tabel 2).

BioPP kan ook gemaakt worden uit glucose-bevattende planten zoals suikerriet en mais en is momenteel ook beschikbaar bij Braskem en FKUR.

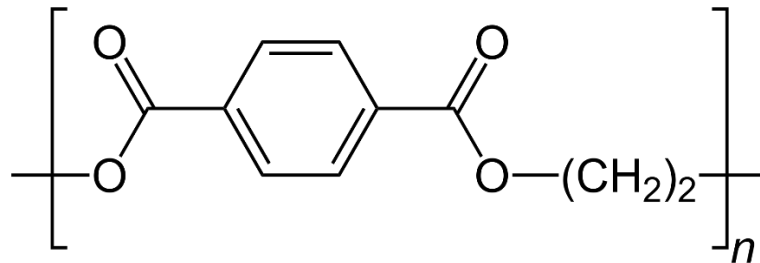
Tabel 2: Overzicht beschikbare polyethyleen grades

Product	Leverancier	Type	Melt Index bij 190°C, 2.16kg (g/10min)	Densiteit (g/cm ³)	Biogebaseerde content
ALCUDIA 2810F	Repsol	LDPE	1.0	0.928	0%
DOW™ LDPE 410E	Dow Chemical Company	LDPE	2.0	0.925	0%
ASPUN™ 6850	Dow Chemical Company	LDPE	30	0.953	0%
SLH118	Braskem	LDPE	1	0.916	84%
Terralene® LD 1508	FKuR	LDPE	27	0.939	90%
HDPE 5000S	Rompetrol Petrochemicals	HDPE	0.85	0.95	0%
ALCUDIA M5309	Repsol	HDPE	0.95	0.953	0%
HD 6081	TotalEnergies	HDPE	8.0	0.960	0%
SHE150	Braskem	HDPE	1	0.948	94%
Terralene® HD 3505	FKuR	HDPE	7.2	0.959	64%

Biogebaseerde polyethyleen tereftalaat (bio-PET)

Naast bio-PE en bio-PP is ook bio-PET een drop-in polymeer (Figuur 7). In het begin was slechts 30% van de bio-PET biogebaseerd aangezien enkel ethyleenglycol van natuurlijke afkomst kwam.

Ondertussen is het ook mogelijk om de tweede bouwsteen van PET, namelijk tereftaalzuur, te vervangen door een biogebaseerde versie. Partieel en 100% biogebaseerde PET is te verkrijgen bij onder andere FKUR en Natureplast (Tabel 3).



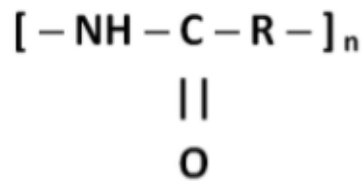
Figuur 7: Chemische structuur van PET

Tabel 3: Overzicht van beschikbare PET grades

Product	Leverancier	Intrinsieke viscositeit	Densiteit (g/cm ³)	Biogebaseerd?
PET RT20	Invista – Indorama	0.634-0.638	0.9	Nee
PET Polyclear 1101	Indorama	0.84	0.9	Nee
PET Lighter C88	Equipolymers	0.76	0.88	Nee
Eastlon PET CB-602AB	FKuR	0.77	0.87	Ja, 20%
Natureplast PTI 002	Natureplast	0.74	0.87	Ja, 30%

Biogebaseerde polyamide (bio-PA)

Biogebaseerde polyamides zijn vaak afkomstig van natuurlijke vetten en oliën, vooral castorolie (Figuur 8). Voorbeelden hiervan zijn PA11, PA12 en PA4.10. Deze polymeren hebben een hoge treksterkte, hoge flexibiliteit en goede abrasieweerstand (Tabel 4). Leveranciers van deze bioPA's zijn onder andere Arkema, Vestamid en DSM.



Figuur 8: Algemene chemische structuur van polyamides

Tabel 4: Overzicht eigenschappen (biogebaseerde) polyamides

	PA6	PA6.6	PA11	PA12	PA4.10	PA6.10
Smelttemperatuur (°C)	223	255	180-190	190-210	250	225
Densiteit (g/cm ³)	1.13	1.14	1.04	1.01	1.09	1.08
Waterabsorptie @23°C verzadiging (%)	9.5	8.5	1.9	1.6	5.8	3
Treksterkte (MPa)	50-95	50-95	57	50	55	55
Verstrekking bij breuk (%)	200-300	150-300	100-280	200	16	>100
Buig modulus (MPa)	800-2000	800-3000	1170	1400	1400	2000
Biogebaseerd?	Nee	Nee	Ja	Ja	Ja	Ja

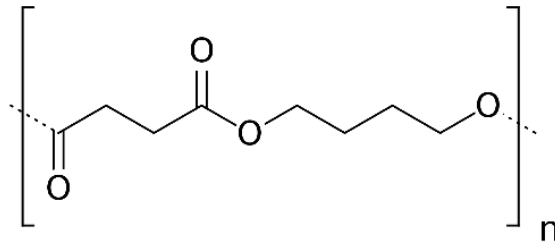
Polyamide filamenten hebben een zacht gevoel, zijn eenvoudig te wassen, kunnen geverfd worden in allerlei kleuren, hebben goede brandeigenschappen... Doordat ze echter duurder zijn en een lagere kreukbestendigheid hebben, worden ze vaak vervangen door polyester in kledijtoepassing. Voor toepassingen met hogere vereisten, zoals touwen, gordels, tapijten, parachutes en tenten, wordt er wel nog gewerkt met polyamides. Bekende producten van polyamide filamenten zijn Nylstar, Invista, Radici group en Beaulieu International Group.

Naast textieltoepassingen worden polyamides ook vaak ingezet in andere markten, gaande van speelgoed, medische toepassingen tot auto-onderdelen.

Naast deze alifatische polyamides zijn er ook aromatische polyamides, zoals Kevlar, ook gekend als aramides. Deze polymeren hebben een hogere sterkte, een betere brandresistentie en warmteresistentie dan alifatische polymeren, maar ze zijn ook een stuk duurder en moeilijker om te produceren en verwerken.

Polybutyleensuccinaat (PBS)

Polybutyleensuccinaat (PBS) is een biodegradeerbaar polyester met eigenschappen die vergeleken kunnen worden met PP en is verkrijgbaar via onder andere Mitsubishi Chemical en SK Chemical. Oorspronkelijk was dit een petroleum-gebaseerd polymeer, maar ondertussen bestaat er ook biogebaseerde grades waarbij de monomeren (barnsteenzuur en 1,4-butaandiol) verkregen worden via fermentatie van suikers (Figuur 9). PBS kan gebruikt worden als zuiver polymeer of als blend met andere biopolymeren zoals PLA. Mogelijke toepassingen voor PBS zijn visnetten, verpakkingen voor voedsel, hygiëne producten...

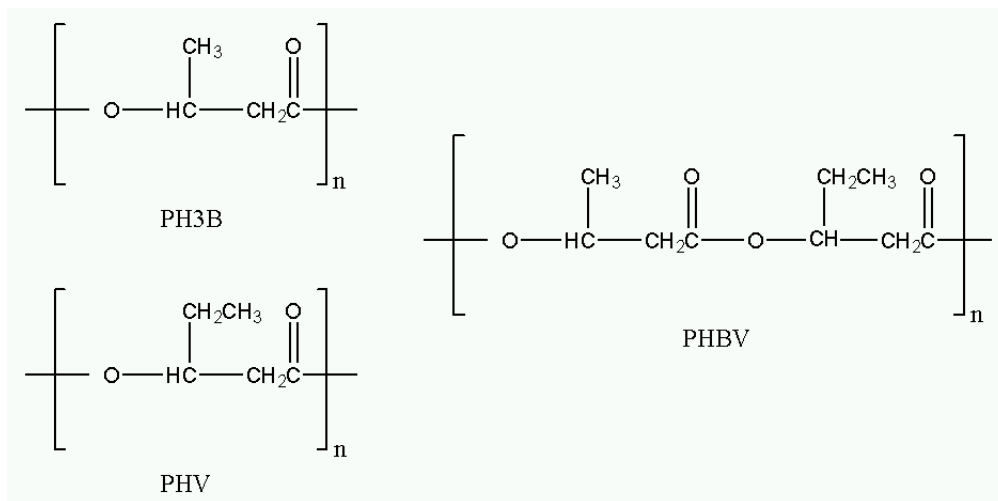


Figuur 9: Chemische structuur van PBS

	ArcBio TM G2	BioPBS TM FZ71	PBS TH803S
Leverancier	ABMComposite	Mitsubishi Chemicals	Xinjiang Blueridge Tunhe Chemical Industry Co.,Ltd
Densiteit (g/cm ³)	1.4	1.26	1.24
Treksterkte (MPa)	39	30	40
Verstrekking bij breuk (%)	11	170	>300%
Buig modulus (MPa)	1250	630	-
Biogebaseerd?	50-80%	Ja	Nee

Polyhydroxyalkanoaten (PHA)

Polyhydroxyalkanoaten (PHAs) zijn 100% biogebaseerd en biodegradeerbaar in diverse milieus. Deze familie van polyesters worden door micro-organismen gemaakt via fermentatie van suikers of vetten. Binnen deze familie aan polyesters komen verschillende monomeren voor wat resulteert in zeer breed gamma aan polymeren met verschillende eigenschappen. De bekendste polymeren uit deze familie zijn poly-3-hydroxybutyrate (P3HB), poly-3-hydroxyvalerate (PHV) en poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) (Figuur 10). De productievolumes zijn momenteel nog redelijk laag en de kostprijs is redelijk duur in vergelijking met andere biopolymeren. Daarnaast is de verwerking van pure PHAs beperkt en worden de polymeren vaak gemengd met andere polymeren zoals PLA. PHAs kunnen verkregen worden bij onder andere Tianan Biopolymer, Kaneka en Danimer Scientific (Tabel 5). Dankzij de biodegradeerbaarheid en biocompatibiliteit van deze polymeerfamilie kunnen deze polymeren gebruikt worden in wegwerpproducten, medische garens en biodegradeerbare geïmplanteerde medische apparaten.



Figuur 10: Chemische structuur van P3HB, PHV en PHBV

Tabel 5: Overzicht eigenschappen PHAs

	DAN-01210	X131A	ENMAT™ Y1000P
Leverancier	Danimer Scientific	Kaneka	TianAn Biopolymer
Polymeer	PHA	PHBH	PHBV
Densiteit (g/cm ³)		1.2	1.25
Treksterkte (MPa)	27.6		39
Verstrekking bij breuk (%)	11.6	10	4
Buig modulus (MPa)	420	1600	2200-2900

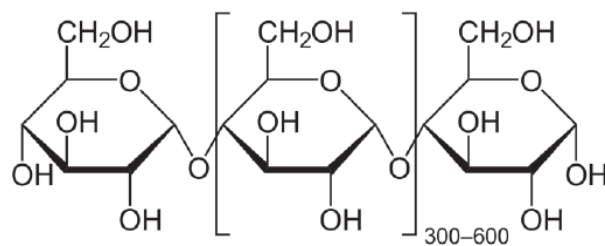
Zetmeel blends

Zetmeel is een natuurlijk polymeer van glucose dat voorkomt in zeer veel planten als energiereserve (Figuur 11). De planten die het vaakst gebruikt worden om zetmeel uit te extraheren zijn mais, aardappelen en maniok.

De bekendste vorm van zetmeel is thermoplastisch zetmeel (TPS) dat gemaakt wordt door zetmeel te mengen met water en weekmakers en te extruderen. Door dit proces worden waterstofbindingen verbroken en verdwijnt de kristallijne structuur waardoor een amorf polymeer overblijft. Dit zorgt er ook voor dat het eenvoudiger te verwerken is en goede mechanische eigenschappen heeft. Meestal wordt TPS ingezet in (voedsel)verpakkingen. TPS is verkrijgbaar bij onder andere Biotec.

Daarnaast zijn er ook zetmeel derivaten waarbij zetmeel gemodificeerd wordt om nieuwe eigenschappen te verkrijgen. Zo heeft Plantic zetmeel met een hoog amylose gehalte gemodificeerd (hydroxypropyl zetmeel) en bestaat er een zetmeelhybride van zetmeel en PE gemaakt door Roquette.

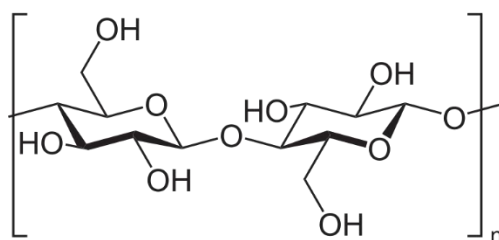
Zetmeel (TPS of gemodificeerd) wordt vaak ook ingezet als blend met PLA, PBS, PHAs... Naast andere polymeren zitten er ook vaak additieven in zoals weekmakers en compatibilisatoren. Deze blends zijn beschikbaar bij Novament, Plantic, Biotec en Rodenburg.



Figuur 11: Chemische structuur van zetmeel

Cellulose

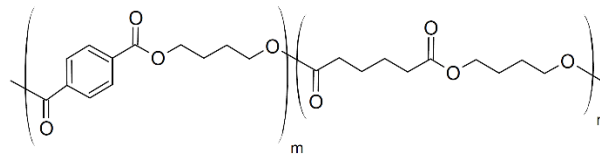
Afgeleide producten van cellulose, zoals cellofaan (folie), viscose (vezels) en cellulose-acetaat kunnen ook ingezet worden als biogebaseerde materialen (Figuur 12). Deze materialen zijn in verschillende milieus biodegradeerbaar. Cellofaan wordt onder andere door Innovia geproduceerd, viscose door Lenzing en cellulose-acetaat door FKUR.



Figuur 12: Chemische structuur van cellulose

Polybutyraat adipaat tereftalaat (PBAT)

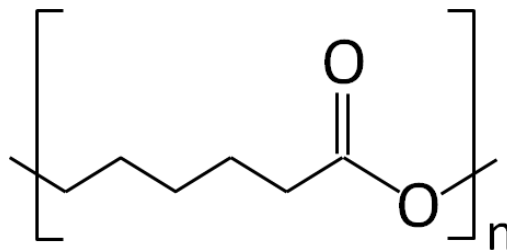
PBAT is (momenteel nog) geen biogebaseerd polymeer, maar is wel biodegradeerbaar (Figuur 13). Het kan ingezet worden als biodegradeerbaar alternatief voor LDPE aangezien beide polymeren flexibel en veerkrachtig zijn en dus kunnen ingezet worden als plastic zakjes en folies. Daarnaast kan het ook ingezet worden als coatings wegens de waterresistente eigenschappen of als “toughening agent” voor PLA om het product minder bros te maken. PBAT is beschikbaar bij onder andere BASF en Novamont.



Figuur 13: Chemische structuur van PBAT

Polycaprolactone (PCL)

Ook PCL is een petroleum gebaseerd polymeer dat biodegradeerbaar is in bepaalde milieus (Figuur 14). PCL kan in zijn pure vorm gebruikt worden, maar ook als een blend met andere polymeren om eigenschappen zoals flexibiliteit, compressieset en treksterkte te verbeteren. Één van de bekendste toepassingen van PCL zijn medische toepassingen zoals afleveren van medicatie en naaigarens aangezien deze materialen biocompatibel zijn met het menselijke lichaam. PCL is verkrijgbaar bij onder andere BASF en Perstorp.



Figuur 14: Chemische structuur van PCL

Conclusie

Doordat er steeds meer aandacht is voor het klimaat en het milieu wordt er meer onderzoek gedaan naar alternatieven voor de fossiel gebaseerde polymeren. Zo zijn er al zeer veel verschillende polymeren ontwikkeld die biogebaseerd en/of biodegradeerbaar zijn waarvan in dit verslag een overzicht werd gegeven. Deze polymeren kunnen gebruikt worden als drop-ins (bioPE, bioPP en bioPET) of als biogebaseerde alternatieven (PLA, bioPA, PBS...) (Tabel 6).

Tabel 6: Overzicht biogebaseerde en biodegradeerbare polymeren

	LDPE	HDPE	PP	PA	PLA	PBS	PBAT	PCL	PHA
Morfologie (semikristallijn of amorf)	SC	SC	SC	SC	SC of A	SC	A	SC	SC
Densiteit (g/cm³)	0.92	0.96	0.9	1.08	1.26	1.26	1.23	1.15	1.20
Smeltemperatuur (°C)	110	130	165	180-260	60- >150	115	~115	60	40-180
Treksterkte (MPa)	7-16	44	46	50-100	52	56	21	10-20	20-40
Verstrekking bij breuk (%)	400	150	150	10-300	2	300	600	800	4-15

Bronnen

[ABMComposite biomaterials](#)

[BASF polymers](#)

[Biobased Content: Types of Bioplastics, Labels & Material Table \(specialchem.com\)](#)

[Biodegradable Bioplastics \(polymerdatabase.com\)](#)

[Biodegradable Plastic: Types, Properties & Material Table \(specialchem.com\)](#)

[Braskem biobased PE and PP products](#)

[Danimer scientific biopolymers](#)

[DOW Chemicals polyethylene](#)

[European bioplastics](#)

[Equipolymers PET polymeren](#)

[FKur biobased polymers](#)

[Indorama PET polymeren](#)

[Kaneka biopolymers](#)

[Mitsubishi Chemical Group polymers](#)

Molenveld, K., & Bos, H. (2019). Biobased plastics 2019. (3e herz. dr. ed.) (Groene Grondstoffenreeks; No. 21). Wageningen Food & Biobased Research. <https://doi.org/10.18174/464407>

[NaturePlast biopolymers](#)

[Plastics & Elastomers - The Universal Selection Source – SpecialChem - true](#)

[Polyamide \(PA\) or Nylon: complete guide \(PA6, PA66, PA11, PA12...\)](#)

Renewable Carbon. (2021). Biodegradable polymers in various environments. www.renewable-carbon.eu/graphics

[Repsol polymers](#)

[Romp petrol polymers](#)

Scholaert A. (2015). Bioplastics. Ovam projectgroep Bioplastics. [Bioplastics \(vlaanderen.be\)](https://www.bioplastics.vlaanderen.be)

Siracusa V., Blanco I. Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers*, 2020, 12, 1641.

<https://www.mdpi.com/2073-4360/12/8/1641>

[TianAn Biopolymer Enmat](#)

[TotalEnergies polymers](#)

VIS Traject Durbio (2014). Overzicht van beschikbare hernieuwbare polymeren. Centexbel.

<https://www.centexbel.be/nl/projects/durbio>