

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

BJ01A0300 Kemiantekniikan kandidaatintyö

Polyetyleeninaftalaatin (PEN) ominaisuudet, tuotantoprosessit ja tulevaisuuden näkymät

Työn ohjaaja: Kari Vahteristo

Työn tekijä: Aleksi Sillanpää

Lappeenranta 2018

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Aleksi Sillanpää

Polyetyleeninaftalaatin (PEN) ominaisuudet, tuotantoprosessit ja tulevaisuuden näkymät

Kandidaatintyö

Kevät 2018

40 sivua, 25 kuvaa ja 5 taulukkoa

Työn tarkastaja: Kari Vahteristo

Hakusanat: PEN, Polyetyleeninaftalaatti, tuotantoprosessit, muoviteollisuus, polymeerit

Entistä korkeamman luokan teknologian kehittyminen on ajanut muoviteollisuuden kehittämään uusia muovimateriaaleja, jotka tyydyttävät ominaisuuksiltaan korkeammat vaatimukset. Näitä ominaisuuksia ovat lämmönkestävyys, kemikaalikestävyys ja materiaalin fyysinen kestävyys. Polyetyleeninaftalaatti (PEN) on korkean suorituskyvyn kestromuovi, joka soveltuu ominaisuuksiltaan käytettäväksi monissa sovellutuksissa kuten elektroniikassa, pakkausmateriaaleissa ja kankaiden sekä kumien lujikkeena. PEN on ominaisuuksiltaan huomattavasti parempi muovimateriaali kuin jo yleisessä käytössä ollut polyetyleenitereftalaatti (PET) ja siitä onkin ennustettu PET:n korvaajaa monissa käyttökohteissa. PEN:n valmistus on kuitenkin huomattavasti vaikeampaa kuin PET:n sen polymeeriketjussa esiintyvän naftaleenirakenteen takia.

Tämän työn tarkoituksena oli selvittää PEN:n tuotantoa ja tuotantoprosesseja maailmanlaajuisesti sekä eritellä tuotantoon liittyviä ongelmia varsinkin PEN:n raaka-aineiden valmistuksessa. Työssä on myös esiteltyä PEN:n tärkeimmät ominaisuudet ja käyttökohteet sekä analysoitu PEN:n asemaa muoviteollisuudessa.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
School of Engineering Science
Chemical Engineering

Aleksi Sillanpää

Properties, production processes and a review of the future of polyethylenenaphthalate (PEN)

Bachelors' s thesis

Spring 2018

40 pages, 25 figures and 5 tables

Inspector of the thesis: D.Sc. (Tech) Kari Vahteristo

Keywords: PEN, Polyethylenenaphthalate, production processes, plastics industry, polymers

Recent advances of high technologies have pursued the plastic industry to develop totally new plastics to correspond with their requirements. Many high-tech applications today, requires good thermal resistance, chemical resistance and physical properties. Polyethylenenaphthalate (PEN) is a high-performance polymer, which applies in these needs of high-tech applications such as in packing materials, electronic components and additives. PEN is superior in its properties compared to conventional polyethyleneterephthalate (PET), which is a similar polyester than PEN. It is predicted that PEN would replace PET in many applications owing to its superior properties. However, the production of PEN is far more complex because of long and difficult production processes of its feedstocks according to naphthalene structure.

The aim of this study was to research the production and processes of PEN and analyze the problems of the production and feedstocks. Properties and applications of PEN, and status in the plastics market are also reviewed.

SYMBOLILUETTELO

Lyhenteet

USD	US Dollar – Yhdysvaltojen dollari
PEN	Polyetyleeninaftalaatti
PET	Polyetyleenitereftalaatti
PC	Polykarbonaatti
PEI	Polyeetteri-imidi
POM	Polyasettaali
2,6-DMN	2,6-dimetyyli-naftaleeni
2,6-NDA	2,6-naftaleenidikarboksylihappo
2,6-NDC	Dimetyyli-naftaleeni-2,6-dikarboksyylaatti
PEF	Polyetyleenifurandikarboksyylaatti
PLA	Polyaktidi

Yksiköt

nm	nanometri
µm	mikrometri
mm	millimetri
m	metri
m ²	neliömetri
h	tunti
cm ³	kuutiosenttimetri
g	gramma
atm	ilmakehän paine

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä

Abstract

Symboliluettelo

1.	Johdanto	6
2.	Polyetyleeninaftalaatti (PEN)	7
2.1	Aine ja käyttökohteet	7
2.2	Ominaisuudet	9
3.	PEN polymeerin valmistus	16
3.1	2,6-NDA & 2,6-NDC	16
3.2	Etyleeniglykoli	17
3.3	PEN	18
4.	Tuotantoprosessit	19
4.1	2,6-DMN, 2,6-NDA ja 2,6-NDC valmistusprosessit	19
4.1.1	Aromaattiseen syklistaatioon perustuvat prosessit	19
4.1.2	Naftaleenien alkylaatioon ja hapetukseen perustuvat prosessit	23
4.1.3	Uudet tuotantoprosessit	25
4.1.4	Johtopäätökset 2,6-DMN, -NDA ja -NDC valmistuksesta	28
4.2	PEN tuotantoprosessit	29
4.2.1	Esiasteen valmistus ja polymerointi	29
4.2.2	Solid-state polymerointi	31
4.3	Jatkokäsittelyprosessit	32
4.4	Kopolymerit	34
5.	PEN:n asema muoviteollisuudessa	34
6.	Yhteenveto ja johtopäätökset	37
	Lähdeluettelo	38

1. JOHDANTO

Muovituotteet ovat olleet osa ihmisen arkea aina 1900 –luvun alusta nykypäivään ja niitä on käytetty laajasti erilaisten tuotteiden raaka-aineina. Muovien suuri käyttö maapallolla ja uusiutuvien raaka-aineiden yleistävä käyttö on synnyttänyt muovituotannolle haasteita siinä, miten muoveja voidaan tulevaisuudessa valmistaa entistä tehokkaammin ja miten niiden ominaisuuksia voidaan parantaa kestävän kehityksen rajoissa.

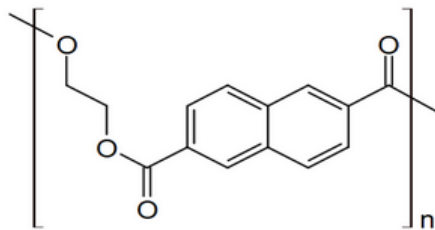
Muoveihin eli synteettisiin polymeereihin liittyvien tutkimusten ja kehityksen seurauksena muoviteollisuus on saanut myös tuotettua paljon erilaisia uusia muovimateriaaleja, joilla on paremmat kemialliset ja fyysiset ominaisuudet kuin jo pitkään yleisessä käytössä olleilla muoveilla. Nykypäivänä entistä korkeamman luokan teknologia vaatii myös muovimateriaaleiltaan entistä parempia ominaisuuksia esimerkiksi sähkö-, lämpö- ja kemikaalikestävyyksiltään. Polyetyleeninaftalaatti, lyhenteeltään PEN, on yksi mielenkiintoinen esimerkki näistä polymeereistä. PEN:n ominaisuudet ovat olleet tiedossa jo 1940 -luvulta asti, mutta sen kalliit ja kompleksiset valmistusprosessit ovat toimineet pullonkaulana sen tuomiseen lopulliseen massatuotantoon. PEN:lla on monia hyviä ominaisuuksia, jotka tekevät siitä erinomaisen materiaalin esimerkiksi pakkausmateriaaliksi ja pinnoitteeksi. Muoviteollisuuden tilastojen mukaan, PEN:n kysyntä kasvaa maailmalla ja sen liikevaihto on ollut vuonna 2014 noin 827,0 miljoonaa USD, joka kasvaa myös vuosi vuodelta [4]. PEN:n massatuotantoon viennin ongelmana on myös ollut se, että sen raaka-aineiden valmistus on ollut hyvin vaikeaa ja tällöin myös kallista. Tämä on myös näkynyt siinä, että PEN:iä ja sen raaka-aineita on valmistanut vain muutama suuri yritys maailmassa. 2000 –luvulla näiden raaka-aineiden sekä PEN:n valmistukseen on kuitenkin alkanut löytyä uusia menetelmiä, jotka ovat olleet potentiaalisia ratkaisuja suuremmille tuotantovolyymeille.

Tässä työssä kerrotaan polyetyleeninaftalaatin ominaisuuksista ja käyttökohteista sekä selvitetään sen tuotantoa ja prosesseja maailmanlaajuisesti. Työssä analysoidaan myös valmistukseen liittyviä ongelmia sekä pohditaan PEN:n asemaa tulevaisuuden muoviteollisuudessa.

2. POLYETYLEENINAFTALAATTI (PEN)

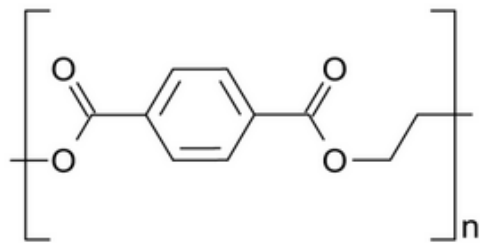
2.1. Aine ja käyttökohteet

Polyetyleeninaftalaatti, lyhenteeltään PEN (Polyethylene Naphthalate), on 2,6-naftaleenidikarboksyylihapon ja etyleeniglykolin polyesteri, joka on uuden generaation kestomuovi. PEN:n kemiallinen rakenne muistuttaa jo kauan yleisessä käytössä olleen polyetyleenitereftalaatin PET kemiallista rakennetta ja PEN soveltuukin käytettäväksi samoissa käyttökohteissa kuin PET, joka on dominoinut markkinoita kyseisten käyttökohteiden raaka-aineena. Samoin kuin PET, PEN on kestomuovi eli sitä voidaan käytön jälkeen kierrättää, sulattaa ja muotoilla uudelleen. Näitä käyttökohteita ovat esimerkiksi muovipullot ja pakkausmateriaalit. PEN eroaa PET:sta siten, että sillä on yhden bentseenirenkaan lisäksi naftaleenirengas rakenteessaan ja tällöin sen kemialliset sekä fyysiset ominaisuudet ovat paremmat kuin PET:n. [4,6] PEN:n ja PET:n kemialliset rakenteet kuvattu kuvissa 1 ja 2.



Kuva 1: PEN kemiallinen rakenne

[7]



Kuva 2: PET kemiallinen rakenne

[7]

Fyysistä lujuutta parantavan naftaleenirenkaan ansiosta PEN soveltuu käytettäväksi monissa muissakin sovelluksissa mihin PET ei sovellu kuten lämpöeristeissä, paine-eristeissä, sähkölaitteissa ja aurinkokennojen suojausaineissa. Hyvien suojausominaisuuksiensa ansiosta PEN soveltuu myös PET:ia paremmin hapettumiselle alttiiden aineiden ja virvoitusjuomien, kuten oluen pullotukseen. Esimerkiksi Norjassa ja Tanskassa on ruvettu käyttämään oluiden ja virvoitusjuomien pullotukseen PEN muovisia pulloja, jotka kestävät monia peräkkäisiä

korkealämpöisiä pesuja ja uudelleenpullotuksia sekä pidentävät tuotteen säilyvyyttä.[5] PEN soveltuu myös hyvin käytettäväksi kameroiden filmimateriaalina sen hyvän hapettumisestokyvyn ja lämpökestävyyden ansiosta. PET filmi alkaa menettämään muotoaan noin 150 °C lämpötilassa, kun taas PEN säilyttää muotonsa aina 190 °C lämpötilaan asti.[6]

PEN –hartsia on myös käytetty autonrenkaissa, joissa se parantaa kumiseoksen jäykkyyttä ja puristuvuusominaisuuksia. PEN –hartsi vähentää renkaiden aiheuttamaa melua jopa 30 %. PEN:n rakenteellisen stabiilisuuden ansiosta renkaista pystytään tekemään entistä kevyempiä. Näitä PEN –hartsiseoksia renkaita on käytetty enimmäkseen luksusluokan autoissa. Esimerkiksi rengasvalmistaja Bridgestone valmistaa PEN –hartsiseoksia Regno GR7000® -renkaita. Hyvien kemikaaliresistanssien ominaisuuksiensa ansiosta PEN soveltuu hyvin myös erilaisten lääkeaineiden ja kosmeettisten tuotteiden säilyke- ja pakkausmateriaaliksi.[8] PEN muovin fyysisen kestävyuden ja naarmuuntumattomuuden ansiosta sitä on myös ruvettu käyttämään ruokailuvälineiden raaka-aineena. Taulukossa 1 on tiivistettynä PEN:n yleisimmät käyttökohteet.

Taulukko 1: PEN:n yleisimmät käyttökohteet kohderyhmittäin. [19]

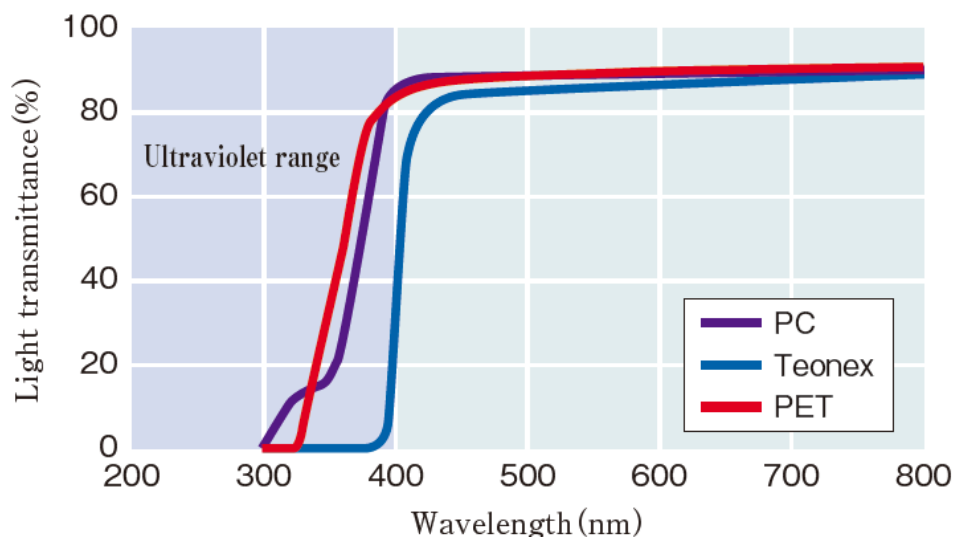
Markkinat	Kohteet	Sovellukset
Erikoisfilmit	<ul style="list-style-type: none"> - Teollisuus - Sähkölaitteet - Muotoiltavat muovit 	<ul style="list-style-type: none"> - LED näytöt - Kovalevyt - Kondensaattorit, transistorit
Erikoiskuidut	<ul style="list-style-type: none"> - Autoteollisuus - Muu teollisuus - Ääriolosuhde tekstiilit 	<ul style="list-style-type: none"> - Renkaat - Kilpatarvikkeet
Pakkausmateriaalit	<ul style="list-style-type: none"> - Lääketeollisuus - Kosmetiikka - Pullot - PET/PEN sekoitukset 	<ul style="list-style-type: none"> - Palautuspullot - Muovipakkaukset - Säiliöt
Muut	<ul style="list-style-type: none"> - Tekniikan tekohartsit - Korkean suorituskyvyn pinnoitteet - Valosähköiset olosuhteet 	<ul style="list-style-type: none"> - Aurinkokennot - Johtosuojat - Teipit - Kameran filmit

2.2. Ominaisuudet

Koska PEN:iä käytetään raaka-aineena samoissa sovellutuksissa kuin PET:iä, on niiden ominaisuuksien vertailu tarpeellista. Japanilainen yhtiö, TEIJIN Group, on yksi maailman johtavista PEN:n tuottajista ja se on tehnyt tutkimuksia PEN:n ominaisuuksista. Vertailukohteina on myös muita samankaltaisia muoveja kuten PET. Kuvissa 3-5 ja taulukoissa 2-4 on kuvattu TEIJIN Groupin tekemät kokeet PEN:lle ja PET:lle muutamista fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista. TEIJIN Group valmistaa PEN:iä Teonex[®] nimikkeellä, joten seuraavissa kuvaajissa ja taulukoissa polyetyleeninaftalaatista puhutaan tällä nimikkeellä. Vaikka seuraavat kokeet on tehty TEIJIN Groupin toimesta vain Teonex[®] tuotteelle, ovat ne silti vertailukelpoisia yleistämään PEN:n ominaisuuksia yleisesti.

Kuvassa 3 on esitetty PEN:n (Teonex[®]) optisia ominaisuuksia, kun PEN -filmin paksuus on 2 mm. Kuvaajan pystyakselilla valon transmittanssi eli valon läpäisevyys materiaalin läpi ja vaaka-akselilla valon aallonpituus.

■ Wavelength distribution of light transmittance (molded product thickness : 2mm)



Kuva 3: Valonläpäisevyys PEN -filmin läpi eri aallonpituuksilla. [1]

Kuvasta 3 nähdään, että PEN absorboi melkein kaiken ultraviolettialueella 200 – 400 nm olevan säteilyn eli valonläpäisevyys tällä alueella filmin läpi on 0 % tai hyvin pieni. Tällöin siitä voidaan tehdä esimerkiksi läpinäkyvää materiaalia, joka suojaa samalla säilöttävää ainetta ultraviolettisäteilyltä eikä siihen tarvitse erillistä ultraviolettisäteily suojaa.[1]

PEN:lla on myös hyvä naarmuuntumisen sietokyky. Taulukossa 2 on esitetty Teonex[®]:n ja muiden aineiden naarmuuntuminen, kun niille on suoritettu JIS 5600 5-4 Pencil Hardness Test. Testissä näytemateriaalia naarmutetaan eri vahvuuksisilla lyijykynillä, jonka jälkeen mahdolliset pinnan naarmut analysoidaan.

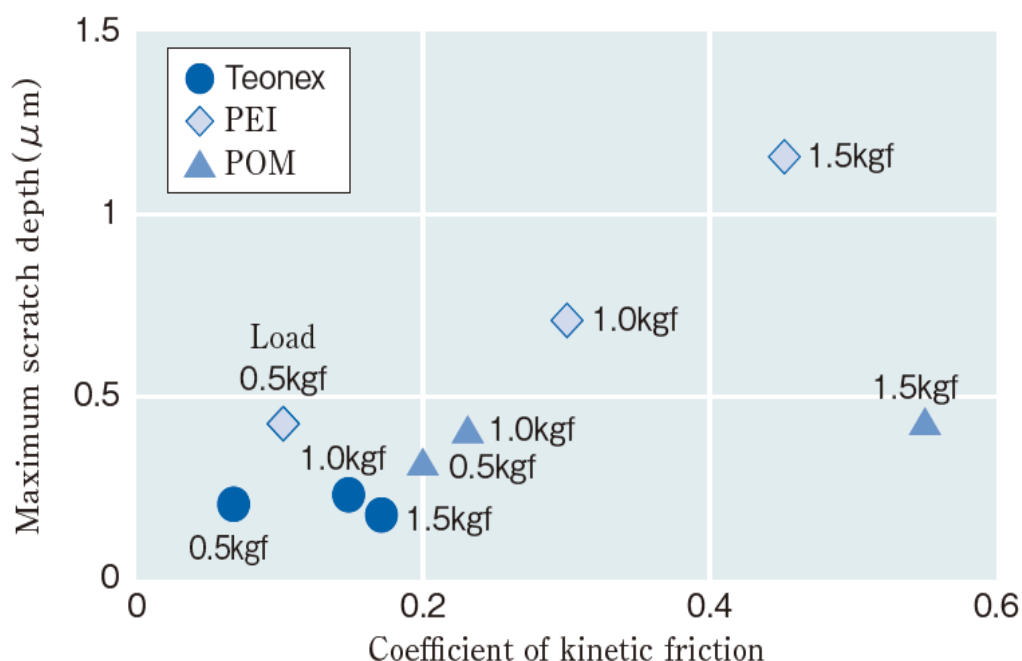
Taulukko 2: Naarmuuntumistesti PEN:lle ja muille muoveille. O ei naarmuja, Δ naarmuja jonkin verran, x läpikäymätön. [1]

Material	Pencil hardness	Transparency
Teonex TN8065S	H	O
Polyetherimide	H	△ (Color)
Liquid crystal polyester	H	×
Polybutylene naphthalate	HB	×
Polyphenylene sulfone	HB	×
Polyarylate	HB	△ (Color)
Polybutylene terephthalate	B	×
Alicyclic polyolefin	2B	○
PC	2B	○

Taulukosta 2 nähdään, että polyetyleeninaftalaatti menestyi parhaiten testistä ja siihen ei syntynyt naarmuja H vahvuuksisella lyijykynällä, joka luokitellaan keksikovskyksi lyijykynäksi.

PEN kiteytyy paljon hitaammin kuin PET, jolloin sitä on helpompi muokata halutun muotoiseksi ja materiaali säilyttää läpinäkyvyytensä paremmin. Tämä ominaisuus on hyödyllinen varsinkin esimerkiksi elektroniikassa, missä muoviosat tulee joskus muotoilla hyvinkin hankalan ja uniikin muotoisiksi. Polykarbonaatti eli PC on klassinen muovi, jota on käytetty tapauksissa, jossa tarvitaan läpinäkyvää ja helposti muovattavaa muovia. Verrattuna polykarbonaattiin, PEN:llä on parempi kemikaalien ja naarmuuntumisen sietokyky, joten siitä saadaan valmistettua korkealaatuisempia tuotteita. [8]

Kuvassa 4 on esitetty PEN:n kitka- ja naarmuuntumisominaisuuksia. Kuvaajan vaakakselilla on aineen kitkakerroin ja pystyakselilla syvimmän testissä syntyneen naarmun syvyys mikrometreissä μm . Kitkakerroin on määritetty käyttämällä kolmea erikokoista teräskuulaa, joiden kohdistama voima filmiin on kuvattu kilopondeina (kgf). Kitkakerroin on laskettu jakamalla mitattu kitkavoima kuulun filmiin kohdistamalla voimalla. Naarmujen syvyys on mitattu kaksidimensionaalisella pinnan lujuustestillä. PEN:n kitka- ja naarmuuntumisominaisuuksia on vertailtu kuvaajassa kahden muun muovin eli polyeetterimidin (PEI) ja polyasetalin (POM) ominaisuuksiin.



Kuva 4: Teonex®, PEI ja POM filmien kitkan ja naarmuuntumisen väliset yhteydet. [1]

Kuvasta 4 nähdään, että PEN:lla (Teonex®) on muoviksi pieni kitkakerroin eikä siihen synny kitkattomuuden ansiosta kovinkaan syviä naarmuja siihen kohdistuvan voiman suuruudesta huolimatta.

Taulukossa 3 on esitetty PEN:n (Teonex®) ja muiden muovien kykyä sietää teollisuuden yleisimpiä orgaanisia ja epäorgaanisia kemikaaleja sekä öljyjä. Tärkeimpiä vertailumuoveja taulukossa PEN:lle ovat PET ja polykarbonaatti (PC), sillä ne toimivat raaka-aineina monissa

samoissa käyttökohteissa. Taulukon muoveja on vertailtu niiden massan, vetolujuuden ja yleisen silminnähtävien fyysisten muutosten suhteen, kun materiaaleja on pidetty 500 tuntia kemikaalien vaikutuksen alaisena. [1]

Taulukosta 3 nähdään, että PEN (Teonex[®]) sopii hyvin monien yleisimpien kemikaalien lyhytaikaiseen säilytykseen, eivätkä sen fyysiset ominaisuudet juurikaan muutu säilytyksen aikana. Poikkeuksia ovat kuitenkin rikkihappo; typpihappo; 28% ammoniakki; etyleenidiamiini; kloroformi ja muurahaishappo, joita PEN muovi ei kestä kovinkaan hyvin. Taulukosta nähdään myös, että PEN kestää PET muovia paremmin melkein kaikkia kokeissa käytettyjä kemikaaleja. Muoveja on pidetty tässä kokeessa kemikaalien kanssa vuorovaikutuksessa 500 tuntia eli noin 20 päivää, mikä ei kuitenkaan kerro sitä, kuinka esimerkiksi PEN suoriutuu kyseisten kemikaalien pitkäaikaisemmasta varastoimisesta. Tämän kokeen perusteella voidaan kuitenkin sanoa, että PEN soveltuu kyseisten kemikaalien lyhytaikaiseen varastointiin esimerkiksi kuljetusten ajaksi tai kun kemikaalin käyttö on nopeaa eikä sitä tarvitse säilöä 20 päivää pitempään. Hyviä käyttökohteita ovat esimerkiksi lääkeaineiden ja kosmetiikan säilykemateriaalit.

Taulukko 3: PEN:n ja muiden muovien kemikaaliresistanssisia ominaisuuksia. Muokattu lähteen taulukosta. [2]

A	Ei muutosta (massan muutos alle 1%, vetolujuuden säilyvyys enemmän kuin 95%, ei silminnähtävää muutosta materiaalissa.)								
B	Pieni muutos (massan muutos 1-10%, vetolujuuden säilyvyys 70-95%, pientä silminnähtävää muutosta materiaalissa.)								
C	Merkittävä muutos (massan muutos enemmän kuin 10%, vetolujuuden säilyvyys vähemmän kuin 70%, merkittävää silminnähtävää muutosta materiaalissa.)								
D	Materiaali liennut kohde kemikaaliin								
	Kind of chemical	Teonex	PET	PC	PBT	PBN	PPS	PES	
	Hydrogen peroxide	A	A	A	A	A	A	A	
Epäorgaaniset	Concentrated sulfuric acid	D	D	–	D	D	–	D	
	Nitric acid	D	D	–	D	D	D	D	
	Hydrochloric acid	A	B	–	B	A	A	B	
	Sodium hydroxide 10%	A	B	B	A	A	A	A	
	Sodium hydroxide 30%	A	B	C	B	A	A	A	
	Saturated sodium chloride solution	A	A	A	A	A	A	A	
	Sodium hypochlorite	A	A	B	A	A	A	A	
	Ammonia water (28%)	C	D	D	A	A	A	A	
Orgaaniset	Acetic acid	A	B	B	B	A	A	A	
	Ethylenediamine	C	D	D	D	A	A	D	
	Ethylene glycol	A	A	A	A	A	A	A	
	Methanol	A	A	B	B	A	A	B	
	Ethanol	A	A	A	A	A	A	A	
	Ethyl acetate	A	B	C	B	A	A	B	
	Chloroform	C	C	D	C	B	A	D	
	Toluene	A	A	C	B	A	A	A	
	Acetone	B	C	C	B	A	A	D	
	Xylene	A	A	C	A	A	A	A	
Öljyt	Formic acid	C	C	B	C	A	A	B	
	Gasoline	A	A	B	A	A	A	A	
	Gasohol M30	A	A	B	B	A	A	B	
	Gasohol E10	A	A	B	A	A	A	A	

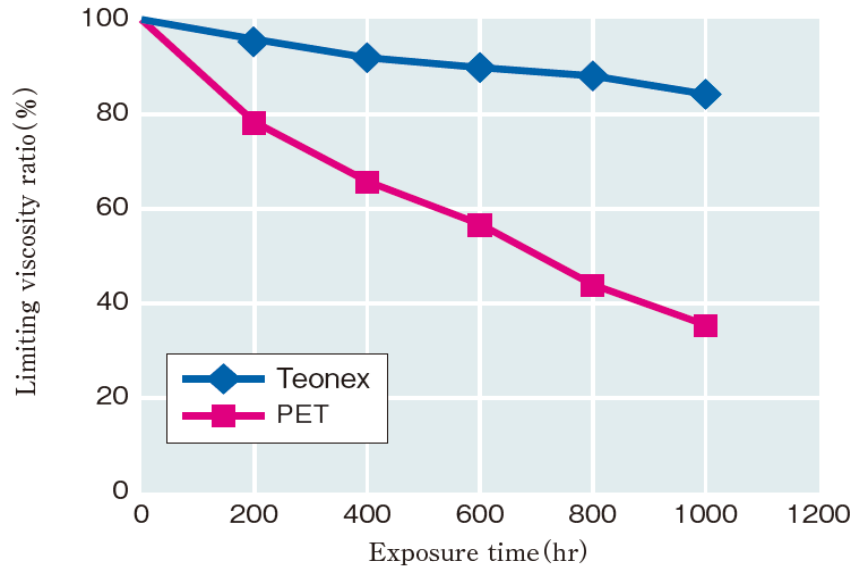
Taulukossa 4 on vertailtu PEN:n (Teonex[®]) ja PET:n kaasunläpäisevyyksiä. Kokeessa käytetyt kaasut ovat happi O₂, hiilidioksidi CO₂ ja vesihöyry. Koe on järjestetty 30 °C lämpötilassa ja muovikalvoja on pidetty 24 tuntia vuorovaikutuksissa kaasujen kanssa.

Taulukko 4: PEN ja PET muovien kaasunläpäisevyydet. Kaasunläpäisevyyden yksikkö hapelle ja hiilidioksidille $\text{cm}^3 \times 100 \mu\text{m}^2/24\text{h}/\text{atm}$ ja vesihöyrylle $\text{g} \times 25\mu\text{m}^2/24\text{h}$. Muokattu lähteen taulukosta. [2]

Kaasu	Teonex [®]	PET
O ₂	5,9	23
CO ₂	24	105
Vesihöyry	7	21

Taulukosta 4 nähdään, että PEN (Teonex[®]) päästää lävitseen melkein neljä kertaa vähemmän happi- ja hiilidioksidikaasua kuin PET muovi. Tämän takia PEN muovi soveltuu PET:ia paremmin esimerkiksi pullottaessa virvoitusjuomia ja etenkin käymistuotteita, jotka ovat herkkiä hapettumiselle. Vesihöyryn läpäisevyys on myös noin kolme kertaa pienempää PEN kalvon kuin PET kalvon läpi. PEN:iä onkin käytetty tämän takia esimerkiksi purjehduskankaissa vedenpitävyyden tehostamiseksi.

Kuvassa 5 on esitettyä PEN (Teonex[®]) ja PET muovin hydrolyysiresistanssit. Hydrolyysi on reaktio, jossa jokin aine hajoaa takaisin lähtöaineikseen reagoidessaan veden kanssa. Tässä tapauksessa PEN ja PET hajoavat hydrolyyttisesti monomeereikseen. Muoveja on pidetty kokeessa 1000 tuntia kiehuvaassa vedessä, ja niiden viskositeetin muutosta on samalla seurattu. Kuuma vesi tehostaa mahdollista hydrolyysiä. Kuvaajan vaaka-akselilla on aika tunneissa h ja pystyakselilla viskositeetin säilyvyys.



Kuva 5: Teonex[®] ja PET muovien hydrolyysi resistanssit kiehuvaassa vedessä. [3]

Kuten kuvasta 5 nähdään, PEN on huomattavasti kestävämpää materiaalia hydrolyysiresistanssiltaan kuin PET eli se pystyy säilyttämään polymeerirakenteensa paljon tehokkaammin, kun sitä käsitellään kuumalla vedellä. Tämän perusteella voidaankin sanoa, että PEN soveltuu käyttömateriaaliksi kuumissa vetisissä olosuhteissa eikä se haurastu veden vaikutuksesta [6].

Teijin:in suorittamien ominaisuustutkimusten perusteella voidaan sanoa, että PEN:lla on hyvin paljon ominaisuuksia, jotka tekevät siitä potentiaalisen raaka-aineen moniin käyttötarkoituksiin, ja se haastaa samalla perinteisemmät muoviseokset. Kuten ominaisuusvertailujen taulukoista ja kuvaajista nähdään, PEN on monilta fyysisiltä ja kemiallisilta ominaisuuksiltaan parempi kuin muut perinteiset muovit. Varsinkin PET muoviin verrattuna PEN on ominaisuuksiltaan huomattavasti laadukkaampi muovi. Ominaisuuksiensa puolesta PEN soveltuukin erinomaisesti olosuhteisiin, joissa vaaditaan materiaalin läpinäkyvyyttä, lämpökestävyyttä, UV suojaa ja kemikaalien sietokykyä. PEN:iä käytetään esimerkiksi uudessa OLED (Organic Light Emitting Diode) teknologiassa, jossa LED -kalvo pystyy toimimaan ja näyttämään korkealaatuista kuvaa, vaikka sitä taivutetaan ja venytetään [29].

3. PEN polymeerin valmistus

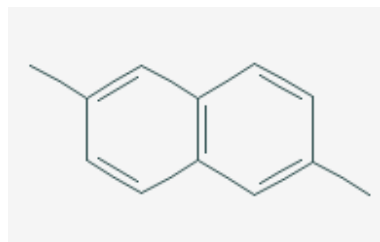
3.1. 2,6-NDA & 2,6-NDC

PEN:n toisena raaka-aineena käytetään joko 2,6-NDA:ta tai 2,6-NDC:tä, joiden valmistaminen on ollut yksi jo pitkään PEN:n tuotannossa olleista ongelmista ja pullonkauloista. 2,6-NDA:n sekä 2,6-NDC:n valmistaminen on monivaiheinen ja erittäin vaikea prosessi, jota tekee vain muutama yritys koko maailmassa. Suurin osa näistä prosesseista perustuu alkyylinaftaleenien katalyyttiseen hapettamiseen, jolloin niissä ilmenee prosessin monimutkaisuuden takia paljon myös ongelmia, joita ovat esimerkiksi prosessin hinnakkuus, prosessin jakaminen moneen yksikköön ja tuotteen huono selektiivisyys [14]. Alkyylinaftaleeneja saadaan muidenkin muovituotteiden raaka-aineiden tapaan öljyteollisuuden sivuvirroista. PEN:n kasvava kysyntä on ajanut yrityksiä keskittymään tähän pullonkaulaan eli 2,6-NDA:n sekä 2,6-NDC:n valmistusprosesseihin, jotta niistä saadaan entistä tehokkaampia ja taloudellisempia. Kyseiset valmistusprosessit ovat myös suuria yrityssalaisuuksia, jolloin nämä yritykset ovat pystyneet vaikuttamaan suuresti koko PEN:n tuotantoon koko maailmassa määrittelemällä niiden tuotantovolyymejä ja hintoja. Vuonna 1995 Yhdysvaltalainen öljy-yhtiö BP Amoco aloitti kaupallisen 2,6-NDA:n ja 2,6-NDC:n massatuotannon saavuttaen samalla merkittävän markkina-aseman alalla, ja se on myös tänä päivänä maailman suurin 2,6-NDA:n valmistaja [14].

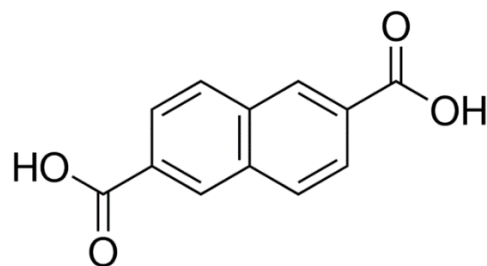
2,6-NDA:n sekä 2,6-NDC:n valmistuksen kannalta parhaimmat alkyylinaftaleenit ovat dialkyylinaftaleenit, ja samalla niiden valmistus on haastavin sekä suurin pullonkaula koko PEN:n tuotannossa. Näistä dialkyylinaftaleeneista optimaalisin yhdiste 2,6-NDA:n ja -NDC:n valmistukseen on 2,6-dimetyylinaftaleeni (2,6-DMN). Dimetyylinaftaleenilla (DMN) on kymmenen erilaista isomeeriä, joissa metyyliryhmät ovat sijoittuneet naftaleenirengsrakenteessa eri paikkoihin. Tällöin prosessin korkea selektiivisyys 2,6-DMN:n suhteen on jo valmiiksi erittäin haastava saavuttaa. Näistä isomeereistä vain 1,6- ja 1,5-DMN:ää voidaan isomeroida tehokkaasti ja suhteellisen helposti 2,6-DMN:ksi. Muidenkin DMN isomeerien isomerointi on myös mahdollista, mutta se on hyvin haastavaa. 2,6-DMN:n valmistaminen vaikeutuu myös siksi, että sen erottaminen muista isomeereistä on hankalaa. Esimerkiksi niiden kiehumispisteet ovat erittäin lähellä toisiaan, jolloin erottaminen tislamalla

on hyvin vaikeaa, eikä puhtaus 2,6-DMN:n suhteen ole tällöin kovin suuri. Tällöin erottaminen tapahtuu monimutkaisempien erotusmenetelmien kautta, kuten kiteyttämällä tai adsorptiolla. [15]

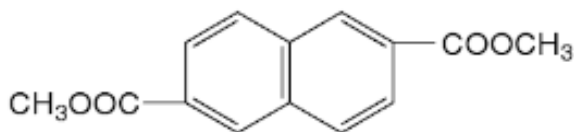
2,6-DMN:n, 2,6-NDA:n ja 2,6-NDC:n kemialliset rakennekaavat on kuvattu kuvissa 6, 7 ja 8.



Kuva 6: 2,6-DMN [10]



Kuva 7: 2,6-NDA [9]



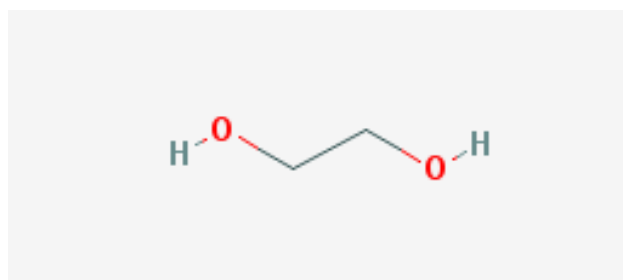
Kuva 8: 2,6-NDC [13]

3.2. Etyleeniglykoli

Etyleeniglykoli toimii PEN:n alkoholimonomeerinä. Etyleeniglykoli on yleinen ja laajasti käytetty kemikaali, jolla on monia käyttökohteita. Etyleeniglykolia on käytetty esimerkiksi liuottimena, jäätymisenestoaineena, teollisuuden lisäaineena sekä raaka-aineena lukuisissa synteettisissä aineissa.[11] Etyleeniglykoli sopii myös monien polymeerien rakennusaineeksi

eli monomeeriksi etenkin polyestereille kuten PET ja PEN muoveille. Etyleeniglykolin saatavuus on hyvä ja sitä valmistetaan maailmalla paljon eri yritysten toimesta.

Etyleeniglykoli on kaksiarvoinen alkoholi eli sillä on kaksi hydroksyyliiryhmää (-OH) rakenteessaan. Hydroksyyliiryhmät sijaitsevat etyleeniglykolin molemmissa päissä, jolloin sen polymerointi toisen monomeerin kanssa onnistuu molempiin suuntiin. Etyleeniglykolin rakennekaava kuvattu kuvassa 9.



Kuva 9: Etyleeniglykolin rakennekaava [12]

3.3. PEN

PEN on kiteinen polyesteri, jonka happomonomeerina toimii 2,6-naftaleenidikarboksyylihappo (2,6-NDA) tai dimetyylinaftaleeni-2,6-dikarboksyylaatti (2,6-NDC) ja alkoholimonomeerina etyleeniglykoli. Nämä kaksi monomeeria yhdistyvät toisiinsa, kun happo- tai esterimonomeeri kondensoituu alkoholimonomeerin kanssa korvaamalla hydroksyyli (-OH)- tai alkyyliryhmänsä (-OR) toisella alkyyliryhmällä (-OR') muodostaen näiden kahden monomeerin esterin. Esterin rakenne kuvattu kuvassa 1. Tätä esterää polymeroimalla eli yhdistämällä näitä estereitä pitkäksi ketjuksi, saadaan polyetyleeninaftalaattia.

PEN:iä valmistetaan yleisimmin kahdella eri tavalla. Transesteröimällä eli vaihtoesteröimällä 2,6-NDC:tä etyleeniglykolin kanssa, jossa muodostuu välituotteena diesteriä ja oligomeerejä, jonka jälkeen niitä polykondensoidaan saaden lopullista polymeeriä. Toinen tapa on niin sanottu happo pohjainen prosessi eli suora esteröinti 2,6-NDA:n ja etyleeniglykolin välillä, josta prosessi jatkuu polykondensaatioon. Näistä kahdesta tavasta ensimmäinen on yleisemmin käytetty, sillä puhtaan 2,6-NDA:n saatavuus on rajallisempi kuin 2,6-NDC:n. Happopohjainen suora esteröintiprosessi on nopeampi kuin transesteröintiprosessi, mutta se on kalliimpi ja

aiheuttaa haasteita tuotteen puhtauden säätelyssä.[13] Kondensaatioreaktio ja esteröinti ovat siis peruseriäitä PEN:n ja yleisesti polyesterien valmistuksessa. Molemmilla yllämainituissa tavoissa syntyy myös kuitenkin sivutuotteita ja –reaktioita prosessin korkeiden lämpötilojen vuoksi. Esimerkiksi yksi suurimmista sivureaktioista on dietyleeniglykolin muodostuminen polymeerin rakenteeseen, mikä heikentää valmiin tuotteen ominaisuuksia, kuten läpinäkyvyyttä ja laskee sulamispistettä.[16]

Yleisin käytetty prosessi polyestereiden polymerointiin on solid-state polymerointi, jolla saadaan aikaiseksi moolimassaltaan suuria ja pitkiä polymeeriketjuja. Esimerkiksi PET:iä valmistetaan samalla solid-state tekniikalla kuin PEN:iä. Polymeroinnin jälkeen polymeeri ajetaan kuivaukseen ja edelleen haluttuun valmiiseen muotoon kuten pelleteiksi tai filmiksi [13].

4. TUOTANTOPROSESSIT

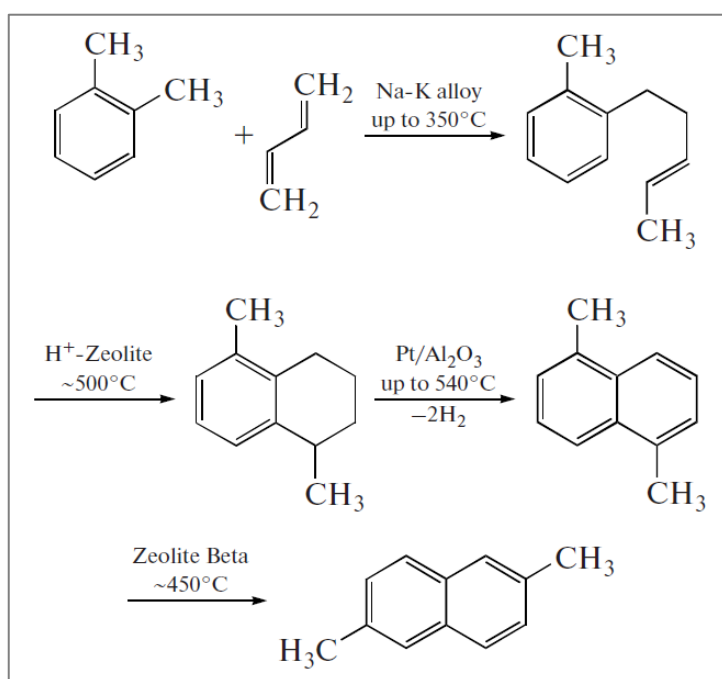
4.1. 2,6-DMN, 2,6-NDA ja 2,6-NDC valmistusprosessit

Kun PEN:n ominaisuuksista alettiin kiinnostua 1950-luvulla, alkoivat myös monet yritykset tutkimaan 2,6-NDA:n ja NDC:n valmistusta ja kehittämään sitä mahdollisimman tuottavaksi. 2,6-NDA ja NDC:lle on löydetty monia erilaisia valmistustapoja, mutta suurinta osaa niistä ei ole voitu viedä kaupalliseen massatuotantoon joko teknisistä tai kustannuksellisista syistä.[17] Tässä osiossa on käytynä läpi yleisimmät nykyajan kaupalliset tuotantoprosessit 2,6-DMN, -NDA ja -NDC:lle sekä uusia tulevaisuuden kannalta potentiaalisia tuotantoprosessillisia ratkaisuja.

4.1.1. Aromaattiseen syklistisaatioon perustuvat prosessit

Perinteisin ja ensimmäisen laajan mittakaavan 2,6-NDA tuotantoprosessi perustuu 2,6-DMN:n hapettamiseen, jonka BP Amoco Chemicals toi massatuotannon puolelle vuonna 1995. 2,6-DMN:n valmistus tässä prosessissa on nelivaiheinen, johon kuuluu alkylointi, syklistointi, dehydraus ja isomerointi. Lähtöaineina toimii *o*-ksyyleeni ja butadieeni. Alkyloinnissa butadieeni liitetään *o*-ksyyleeniin, jolloin niistä saadaan yksi molekyyli. Butadieeni liittyy ksyyleenin toiseen metyyliiryhmään ja kiertyy syklistisesti, jolloin se voidaan seuraavassa vaiheessa syklistoida

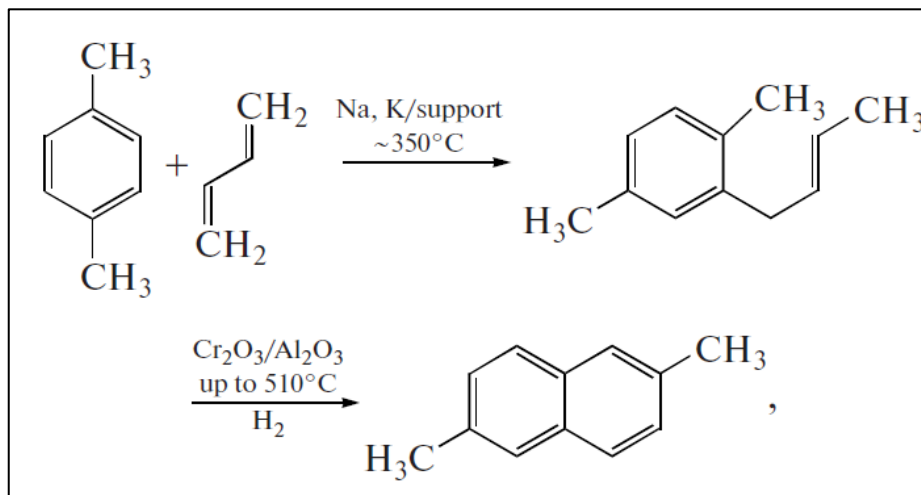
takaisin kiinni ksyleeniin. Molekyylillä on tällöin kaksi rengasrakennetta, joista toinen on metyylibentseeni ja toinen metyylysykloheksaani. Naftaleenirakenne saadaan, kun metyylysykloheksaanista poistetaan vetyä dehydraamalla. Tällöin saadaan 1,5-DMN:ää, jonka jälkeen se isomeroidaan 2,6-DMN:ksi. BP Amoco Chemicalsin 2,6-DMN:n valmistusprosessi on esitetty kuvassa 10.[14] L.D. Lillwitzin mukaan tämä BP Amoco Chemicalsin tuotantoprosessi on monien vuosien tutkimusten ja eri prosessien vertailujen jälkeen taloudellisesti ja tuotannollisesti paras vaihtoehto 2,6-NDA:n ja -NDC:n valmistukseen [17].



Kuva 10: 2,6-DMN tuotantoprosessi *o*-ksyleenistä ja butadieenistä (BP Amoco Chemicals)[14]

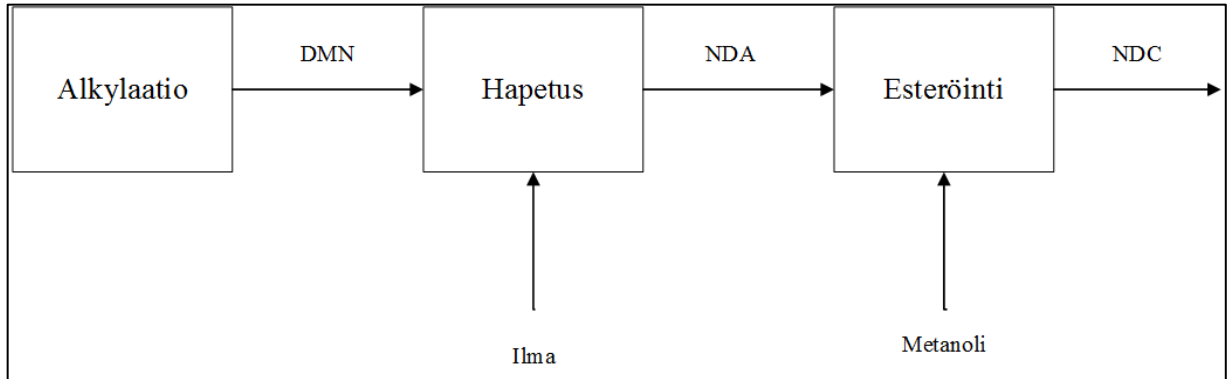
Kuten kuvasta 10 nähdään, prosesissa on monta erilaista vaihetta ja siinä käytetään paljon erilaisia katalyyttejä. Suomalainen Optatech kehitti tämän pohjalta CATARYL™ prosessin, jossa *o*-ksyleeni on korvattu *p*-ksyleenillä. Tällöin ksyleenissä olevat metyylyiryhmät ovat sijoittuneet hieman eri lailla, ja tämän johdosta koko prosessi on vain kaksivaiheinen. Erilaisia katalyyttejä ei myöskään tarvita enää niin paljon. CATARYL™ prosessi on esitetty kuvassa 11. CATARYL™:n huonot puolet kuitenkin ovat korkeammat reaktiolämpötilat ja huono DMN saanto (≤40%) [14]. CATARYL™ prosessi vaatii kuitenkin teknisesti monimutkaisemmat

prosessiolosuhteet, mikä nostaa sen tuotantokustannukset korkeammiksi kuin BP Amoclon *o*-ksyleeni pohjaisessa prosessissa [17]. Suomalainen muovien valmistaja Premix Oy osti vuonna 2007 89% Optatechin osakkeista, jolloin sen toiminta siirtyi Premixille. Tämän seurauksena CATARYL™:n kohtalo on hieman tuntematon eikä Premix näyttäisi valmistavan enää 2,6-DMN:ää



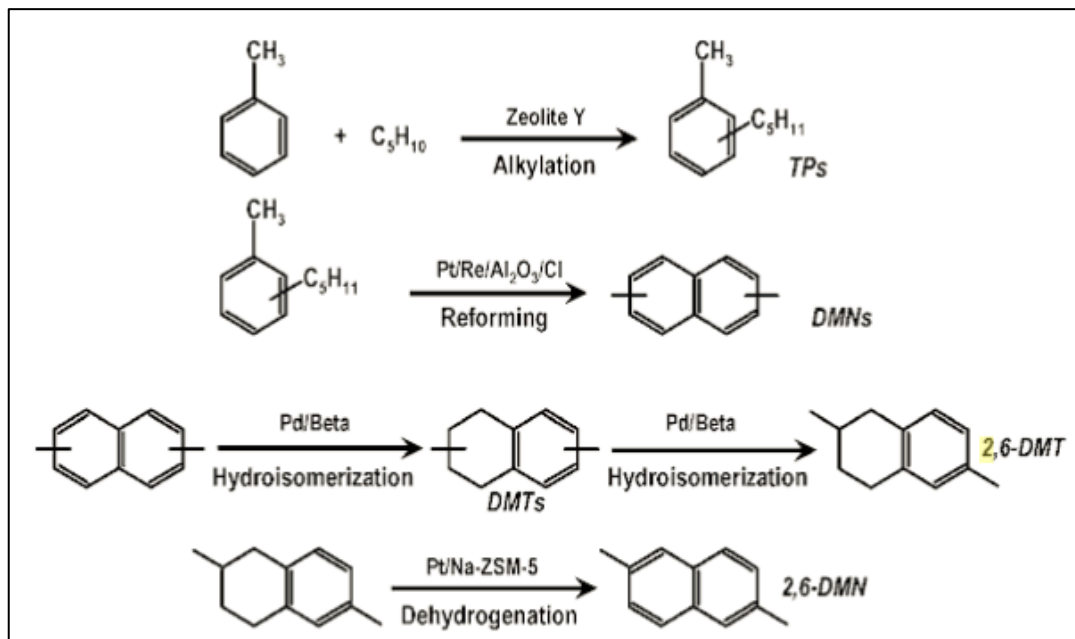
Kuva 11: 2,6-DMN tuotantoprosessi *p*-ksyleenistä ja butadieenistä (CATARYL™) [14]

Edellä mainittujen tuotantovaiheiden jälkeen prosessi jatkuu hapetukseen ja esteröintiin. Hapetusvaiheessa 2,6-DMN hapetetaan metallipohjaisen katalyytin kanssa hapoksi, jolloin syntyy 2,6-NDA:ta. Prosessi jatkuu lopuksi esteröintiin, jossa 2,6-NDA:sta tehdään 2,6-NDC:tä metanolin avulla. Vaikka NDA:n käyttö PEN:n tuotannossa nähdään helpompana vaihtoehtona suoran esteröintirektion kautta, PEN:iä valmistetaan silti enemmän NDC transesteröinnillä. Tämä johtuu siitä, että NDA on hyvin vaikeasti käsiteltävä molekyyli ja se reagoi helposti muiden aineiden kanssa muodostaen ei-haluttuja yhdisteitä. Suora esteröinti vaatii myös hyvin puhdasta NDA:ta, joten sitä joudutaan puhdistamaan erillisillä puhdistusvaiheilla, sillä hapetusvaiheen jälkeen NDA virta sisältää jonkin verran epäpuhtauksia, jotka ovat jäämiä prosessissa käytetyistä katalyyteistä, kuten mangaanista ja bromista.[18] Koko hapetus- ja esteröintiprosessi on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12: 2,6-NDA & 2,6-NDC hapetus sekä esteröintiprosessi

Yhdysvaltalainen Chevron Texaco kehitti oman 2,6-DMN prosessinsa öljynjalostuksen sivuvirroista esiintyvien toluenin ja penteenin pohjalta. Chen C.Y.:n mukaan tämä prosessi on uuden sukupolven 2,6-DMN:n tuotantoprosessi, jossa yhdistyy kustannustehokkuus ja tuotevirran maksimointi [15]. Tämä prosessi jakautuu viiteen osaan. Ensin tolueni alkyloidaan penteenin kanssa muodostaen pentyylitolueenia zeoliitti-katalyytin avulla. Syntyneet pentyylitolueenit dehydro sykloidaan DMN:ksi, jotka isomeroidaan edelleen 2,6-DMN:ksi kuvassa 13 esitettyjen prosessien avulla.



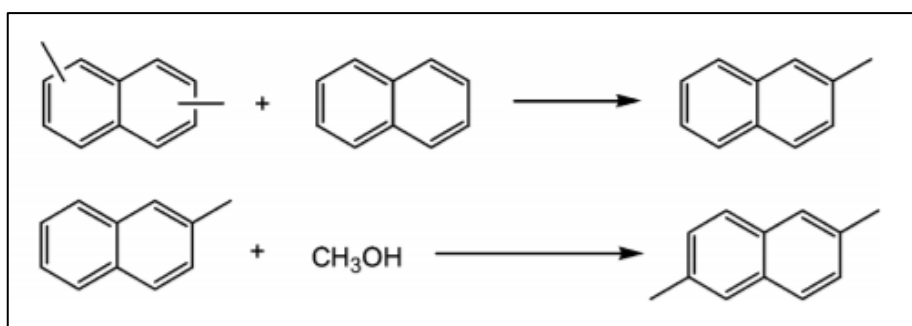
Kuva 13. 2,6-DMN valmistusprosessi toluenista ja penteenistä (Chevron Texaco) [15]

Kuten kuvasta 13 nähdään, tämä prosessi on hieman erilainen kuin BP Amoco ja Optatechin prosessit. Runsaammista välivaiheista ja katalyyteistä huolimatta tätä prosessia kuvaillaan halvemmaksi vaihtoehdoksi, sillä kaikki katalyytit ovat kaupallisessa käytössä, ja niitä on helpommin saatavilla kuin edellä mainittujen prosessien katalyyttejä [15]. Tolueneja ja penteeniä saadaan myös suoraan öljyteollisuuden sivuvirroista, eikä niitä tarvitse käsitellä juuri mitenkään ennen prosessiin syöttöä. Chevron Texaco kehitti myös prosessiin tehokkaan kiertosysteemin, jossa sivuvirroista kerätään tarpeelliset aineet takaisin prosessiin [15]. Valmis 2,6-DMN jatkojalostetaan tässäkin tapauksessa 2,6-NDA tai -NDC:ksi kuvan 9 mukaisesti.

4.1.2. Naftaleenien alkylaatioon ja hapetukseen perustuvat prosessit

Sen sijaan, että 2,6-NDA:n ja -NDC:n valmistus aloitettaisiin ksyleeneistä, prosessi voidaan aloittaa myös suoraan naftaleenirakenteen omaavista molekyyleistä. Tällöin kokonaisprosessista saadaan eliminoitua pois vaiheet, joissa tarvittava naftaleenirakenne muodostetaan. Monet yritykset ovat ruvenneet kehittämään näitä prosesseja kustannustehokkuuden toivossa, koska naftaleenirakenteen luominen prosessin alusta jää pois [17].

Vuonna 1998 Exxon Mobil ja Kobe Steel kehittivät yhteistyössä prosessin, jossa yhdistyivät Exxon Mobil:in zeoliitti-katalyytti teknologia ja Kobe Steel:in uusi puhdistusteknologia. Tämä prosessi perustuu naftaleenin metylaatioon ja se on kaksivaiheinen. Prosessissa käytetään molempien vaiheiden katalyyttinä Mobil:n MCM-22 zeoliittia. [17] Kobe Steel/Exxon Mobil prosessi on esitetty kuvassa 14.

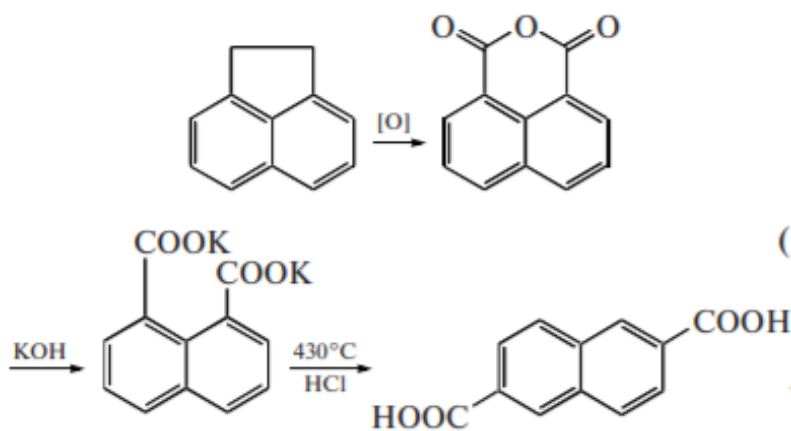


Kuva 14: 2,6-DMN valmistus naftaleenin metylaatiolla (Kobe Steel/Exxon Mobil) [17]

Tässäkin tapauksessa valmis 2,6-DMN jatkojalostetaan kuvan 12 tapaan 2,6-NDA ja -NDC:ksi.

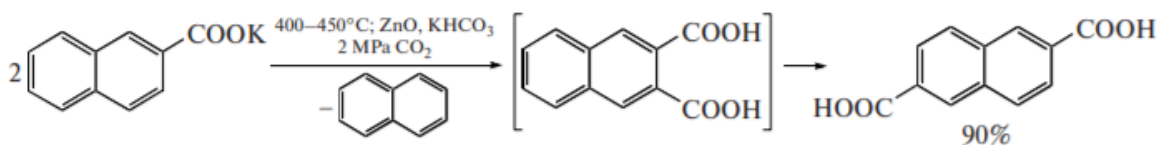
Pienemmällä mittakaavalla käytettyjä prosesseja on myös olemassa muutamia. Ne eivät ole olleet yhtä suuressa kaupallisessa käytössä kuin edellä mainitut prosessit, mutta niiden toimintaperiaate on silti nähty tyydyttäväksi, ja niitä on yritetty viedä suurempaa tuotantoa kohti. Nämä prosessit perustuvat myös suoraan naftaleenin jalostukseen edelleen 2,6-DMN, -NDA ja -NDC:ksi, jolloin naftaleenirakennetta ei tarvitse ensiksi tehdä. A.R.Elmanin mukaan, 2,6-NDA ja -NDC:tä voidaan valmistaa naftaleenipohjaisista yhdisteistä myös seuraavin keinoin, joissa on vain muutama prosessivaihe.

2,6-NDA:ta voidaan valmistaa 1,8-NDA:n kaliumsuolasta, jota saadaan synteettisesti hapettamalla asenafteeniä koboltti-bromi katalyytin ja kaliumhydroksidin (KOH) avulla. Tämän jälkeen 1,8-NDA:n kaliumsuola isomerisoidaan suolahapon avulla 430°C lämpötilassa 2,6-NDA:ksi. Tämä prosessi on kuvattuna kuvassa 15.



Kuva 15: 2,6-NDA:n valmistus 1,8-NDA:n kaliumsuolasta. [14]

2,6-NDA:ta voidaan myös valmistaa kalium-2-naftoaatista, jolloin välituotteena on 2,3-NDA. 2,3-NDA voidaan isomerisoida jälleen 2,6-NDA:ksi. Tämä prosessi toimii 400-450°C lämpötilassa ja 2 MPa paineessa ZnO katalyytin katalysoimana. Prosessiin lisätään myös KHCO_3 :a säätelemään haluttua välituotetta, jotta siitä muodostuu edelleen 2,6-NDA:ta. Prosessi on kuvattuna kuvassa 16.



Kuva 16: 2,6-NDA:n valmistus kalium-2-naftoaatista. [14]

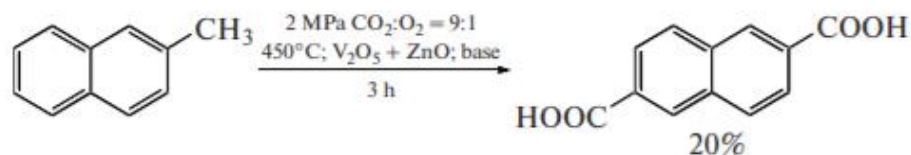
Näiden prosessien huonot puolet ovat korkeat lämpötilat ja paineet, jolloin ne vievät paljon energiaa eivätkä ne siksi sovellu suurille tuotantovolyymeille. A.R.Elmanin mukaan ne soveltuisivat hyvin toissijaiseksi tuotantoprosessiksi suurempien tuotantovolyymien omaavien prosessien rinnalle 1- ja 2-naftoaattien suojojen tai happojen jatkojalostukselle 2,6-NDA:ksi. [14]

4.1.3 Uudet tuotantoprosessit

Mikä yhdistää kaikkia edellä esiteltyjä prosesseja on se, että ne ovat olleet 90-luvulta lähtien kaupallisessa mittakaavassa suurimmat ja käytännössä ainoat menetelmät valmistaa PEN muovin raaka-ainetta. Tämä johtuu osin siitä, että niiden lähtöaineita saadaan runsaasti öljyteollisuuden sivuvirroista, jolloin uusien lähteiden etsiminen on ollut kannattamatonta. Myös 2,6-DMN, -NDA ja -NDC rakenteiden muodostaminen on teknisesti, kemiallisesti ja olosuhteellisesti hyvin vaikeaa, jolloin on tyydytty edeltäviin ratkaisuihin.

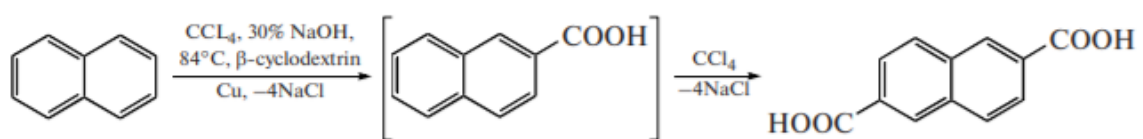
A.R.Elman on esitellyt työssään muutamia uusia metodeja ja patenteja lähestyä 2,6-NDA:n valmistusta, joissa välivaiheet on minimoitu jopa yhteen reaktioon tai prosessiolosuhteet on kehitetty kustannustehokkaammiksi.

Patentissa US Patent 6 355 834 (2002) on esiteltyä yksivaiheinen prosessi valmistaa 2,6-NDA:ta suoraan 2-metyyli-naftaleenista. Tämä prosessi toteutetaan painekattilassa, jossa paine on 2 MPa ja lämpötila 450°C astetta. Pohjaliuoksena käytetään kalium-, rubidium- ja cesiumkarbonaattien sekoitusta sekä katalyyttinä V₂O₅-ZnO katalyyttiä. Tämän prosessin huonona puolena on kuitenkin se, että tuotteen saanto jää vain noin 20%. Prosessi kuvattu kuvassa 17.



Kuva 17: 2,6-NDA:n valmistus suoraan 2-metyyli-naftaleenista. [14]

Toinen mielenkiintoinen yksireaktioinen tapa valmistaa 2,6-NDA:ta on naftaleenin ja CCl_4 :n välinen reaktio 30% vahvuudessa NaOH -liuoksessa. Tässä reaktiossa käytetään katalyyttinä β -cyclodextriniä ja kuparijauhetta 84°C asteen reaktiolämpötilassa. Prosessi on kuvattu kuvassa 18.

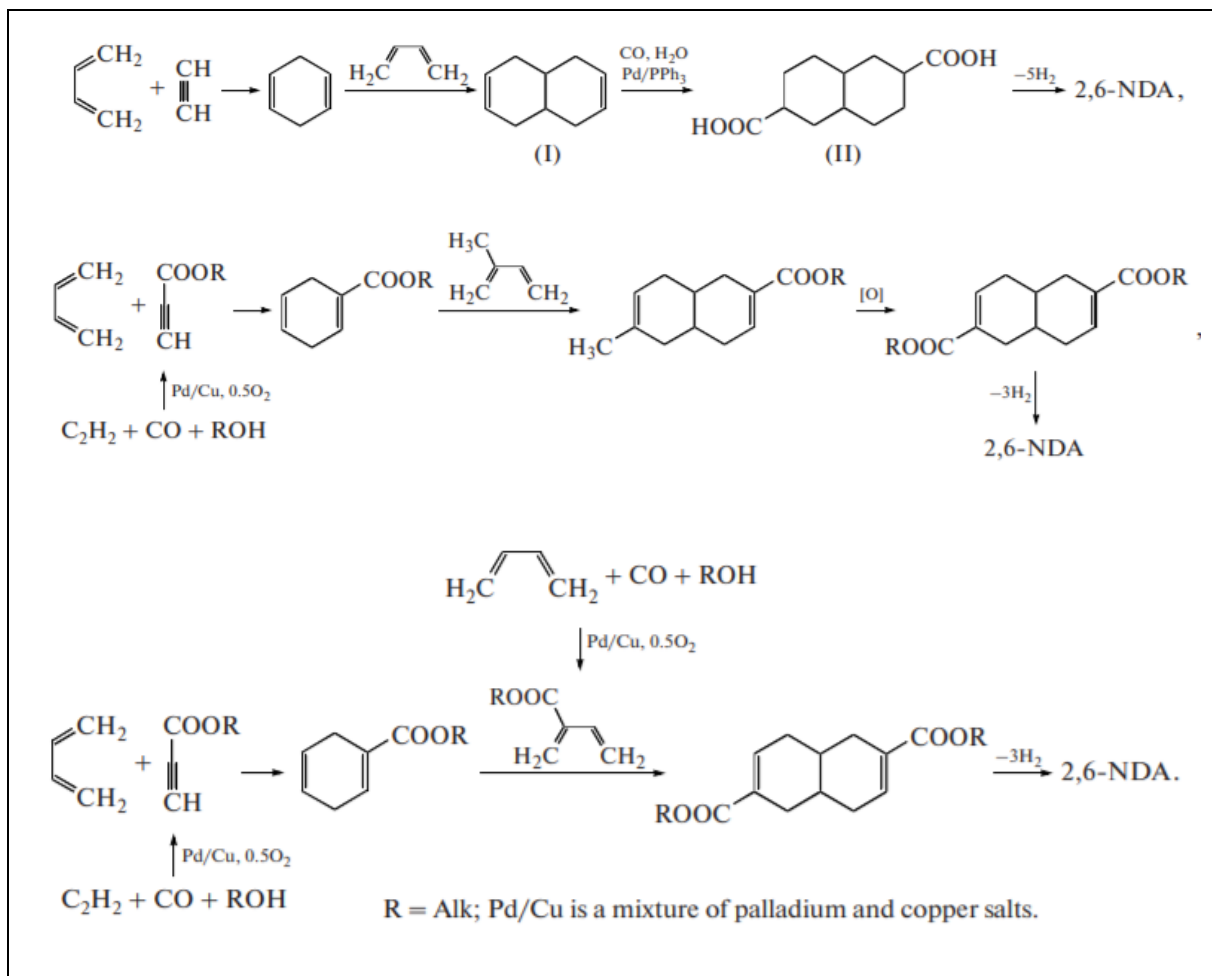


Kuva 18: Yksivaiheinen 2,6-NDA:n valmistus naftaleenista. [14]

Tämän prosessin huonona puolena on se, että 2,6-NDA:n selektiivisyys on pieni (65%) ja tuotteen määrä tuotevirrassa on hyvin pieni (0,013 kg/l), jolloin sen suuret nestevirrat voivat olla ongelmana suuremman mittakaavan tuotantovolyymeille. Nämä prosessit voivat kuitenkin olla kehityskelpoisia ratkaisuja, sillä niissä on vain yksi prosessivaihe sekä niiden lähtöaineet ovat halpoja ja helposti saatavissa. Sivutuotteiden ja epäpuhtauksien määrä on myös kyseisissä prosesseissa pienempi kuin monivaiheisimmista prosesseista. [14]

Tulevaisuuden kannalta mielenkiintoinen lähestymistapa A.R.Elmanin mukaan 2,6-NDA:n valmistukseen on alkeenien ja naftaleenien karbonylaatio. Karbonylaatio on ollut eri kemianteollisuuden aloilla yleinen valmistusmetodi ja se voisi olla tulevaisuudessa myös potentiaalinen ratkaisu 2,6-NDA:kin valmistuksessa. Nämä prosessit perustuvat Diels-Alder reaktioihin, joissa alkeenit reagoivat keskenään muodostaen syklisiä rakenteita sykloadditiolla [20].

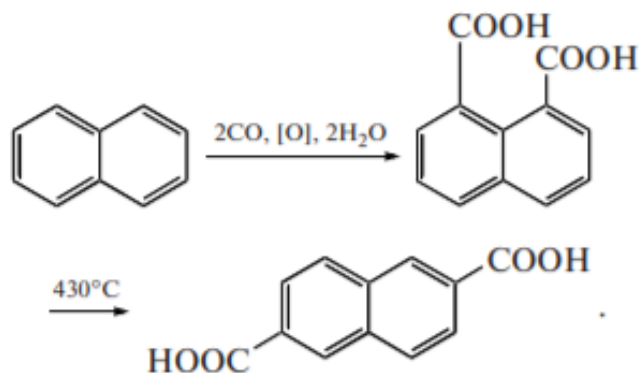
2,6-NDA:ta voidaan valmistaa Diels-Alder reaktioilla seuraavilla tavoilla, jotka ovat kuvattuna kuvassa 19.



Kuva 19: 2,6-NDA valmistus Diels-Alder reaktioilla. R = Palladium/Kupari suola [14]

Kuten kuvasta 19 nähdään, kaikki kolme prosessia Diels-Alder reaktioiden kautta ovat lyhyitä, mikä nähdään etuna tuotannon kannalta. Prosessit vaativat myös helpompia reaktio-olosuhteita kuin perinteisemmät menetöt ja prosessin lähtöaineet ovat helposti sekä edullisesti saatavilla. Kyseisissä reaktioissa lähtöaineet liittyvät toisiinsa sykloadditiolla, jonka jälkeen ne lopulta muodostavat disyklodekadieni rakenteen omaavia yhdisteitä (I). Tämän jälkeen ne karbonyloidaan edelleen hapoksi tai suoloiksi ja edelleen dehydrataan 2,6-NDA:ksi. Näiden reaktioiden etuna on myös korkea saanto (90-95%). [14]

Toinen tapa on naftaleenien karbonylaatio, jolloin lähtöaineena on jälleen naftaleeni, eikä sitä tarvitse erikseen aluksi rakentaa. Tässä reaktiossa käytetään hapettavaa karbonylaatiota Rodium (Rh) kompleksien avulla, jolloin naftaleenista saadaan suoraan 1,8-NDA:ta. Tämän jälkeen 1,8-NDA isomerisoidaan 2,6-NDA:ksi. [14] Prosessi on esitetty kuvassa 20.



Kuva 20: 2,6-NDA valmistus naftaleenista karbonylaatiolla. [14]

4.1.4. Johtopäätökset 2,6-DMN, -NDA ja -NDC:n valmistuksesta

Suurin osa nykyajan 2,6-NDA ja -NDC tuotannosta perustuu alkyylinaftaleenien, etenkin 2,6-DMN:n hapetukseen ja jatkoprosesseihin. Nämä prosessit ovat vanhahtavia ja pitkiä monen reaktion prosesseja, joissa esiintyy paljon epäpuhtauksia hapetusreaktioiden johdosta [14]. Näiden prosessien tuotantovolyymit ovat myös rajalliset, jolloin se tuottaa haasteita siinä, miten 2,6-NDA ja -NDC:n tuotanto pystyy vastaamaan tulevaisuudessa kasvavan PEN:n kysyntään. Monet yritykset ovatkin alkaneet tutkimaan uusia lähtökohtia näille prosesseille ja kehittämään uusia prosessiolosuhteita tämän ongelman valossa.

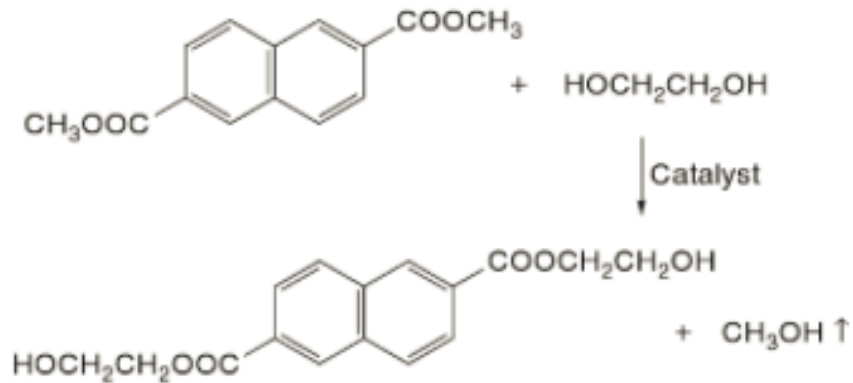
Mikä yhdistää näitä kaikkia uusia metodeja, on se, että 2,6-NDA ja -NDC:n valmistus aloitettaisiin suoraan naftaleeneista. Kuten A.R.Elman on työssään maininnut, nämä prosessit ovat potentiaalisia ratkaisuja tulevaisuuden tuotannolle, sillä ne vaativat vähemmän prosessivaiheita ja ne ovat hyvin selektiivisiä tuotteen suhteen. Myös prosessien katalyytit sekä raaka-aineet ovat helposti ja edullisesti saatavilla. Esimerkiksi kivihiiliterva sisältää jopa 12% naftaleenia ja sitä valmistetaan 15-20 miljoonaa tonnia vuodessa, jolloin se tyydyttäisi uusien naftaleenipohjaisten prosessien tarpeita hyvin. [14]

4.2. PEN tuotantoprosessit

Kuten edellä mainittu, PEN polymeerin valmistus koostuu kahdesta vaiheesta. Ensin lähtömonomeereista valmistetaan estereitä joko esteröimällä 2,6-NDA:ta diolilla tai transesteröimällä 2,6-NDC:tä diolilla. Diolina käytetään yleisimmin etyleeniglykolia, jolloin saavutetaan suoraan PEN:n etyleeni rakenne. Tällöin on saatu muodostettua lyhyitä etyleeninaftaleeni ketjuja eli polymeerin esiasteita, jotka ovat kuvan 1 muotoa. Toisessa osassa näitä lyhyitä pienen moolimassan omaavia ketjuja ruvetaan polymeroimaan polykondensaatiolla pidemmiksi ketjuiksi, jolloin molekyyli kasvaa saavuttaen suuremman moolimassan polymeerirakenteen. Polykondensaatio on perinteinen tapa tehdä polymeerejä esiastetilän molekyyleistä. Nykypäivänä toinen vaihtoehto polykondensaatiolle on solid-state polymerisaatio, joka on kasvattanut suosiota eri polymeerien valmistuksessa muoviteollisuudessa. Solid-state polymeroinnilla saadaan tehtyä helpommin moolimassaltaan suurempia polymeerejä kuin tavallisilla polykondensaatioreaktioilla. Suuremman moolimassan polymeerejä tarvitaan esimerkiksi pulloissa tai säiliöissä, joissa muovimateriaalin tulee olla hieman paksumpaa. Solid-state polymerointi voidaan myös tehdä polykondensaation jälkeen polymeerien moolimassan kasvattamiseksi.

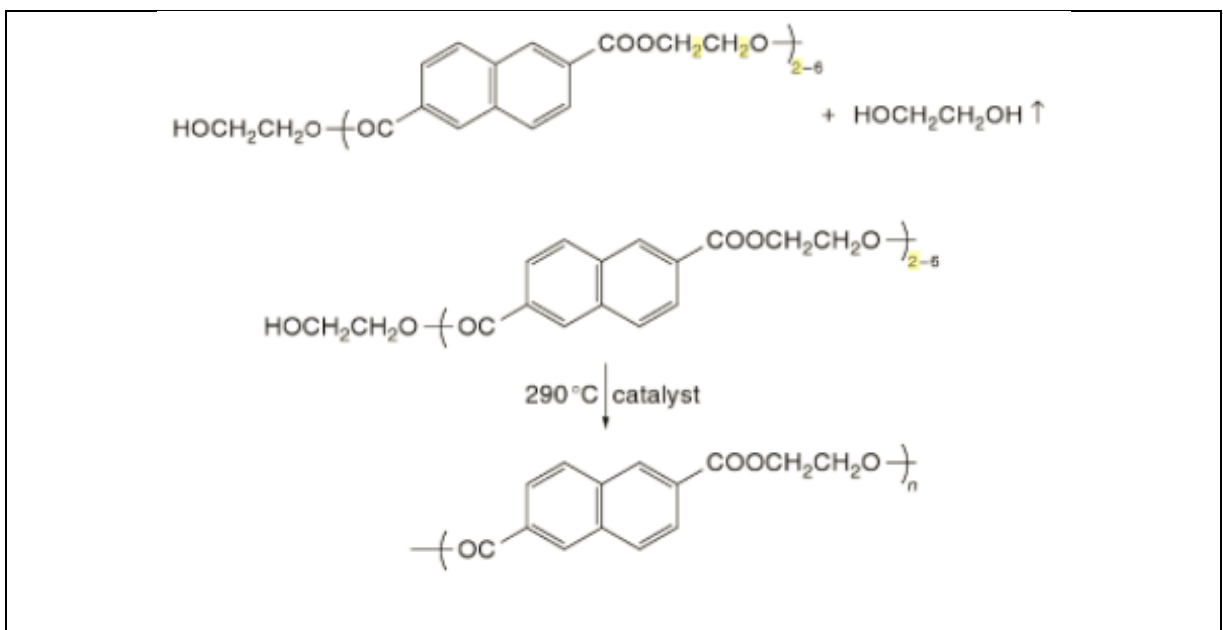
4.2.1. Esiasteen valmistus ja polymerointi

PEN:n valmistuksen periaate on samanlainen kuin PET muovin. Ensin valmistetaan polymeerin esiaste joko suoraan esteröimällä 2,6-NDA:ta tai transesteröimällä 2,6-NDC:tä etyleeniglykolin kanssa. Transesteröinti on käytetympi tapa. Suorat esteröintiprosessit eivät tarvitse katalyyttejä, mutta ne vaativat hieman vaativammat prosessiolosuhteet, kuten korkeampia lämpötiloja [22]. Transesteröinnissä käytetään katalyytteinä metalliasetaatteja kuten mangaania, sinkkiä ja kobolttia. Perinteisin tapa esiasteen valmistuksessa on muodostaa oligomeerejä eli rengasmaisia lyhyitä polymeerejä, jotka ovat pysyviä rakenteita, eivätkä ne pilkkoudu takaisin monomeereiksi. Tällöin varmistetaan esiasteen valmistuksen onnistuvuus. Tässä vaiheessa prosessin lämpötilaa pidetään noin 195 °C asteessa. Sivutuotteena syntyy metanolia, joka eristetään systeemistä pois.[13] Polymeerin esiasteen valmistus on kuvattuna kuvassa 21.



Kuva 21: Polymeerin esiasteen valmistus. [13]

Tämän jälkeen prosessilämpötila nostetaan noin 290 °C asteeseen, jolloin oligomeerin rakenne purkautuu lineaarisemmaksi, ja pitempien polymeeriketjujen polymerointi voidaan aloittaa. Tätä prosessia kutsutaan myös melt-state polymeroinniksi. Reaktion reversiibellisyyden takia, tässä vaiheessa prosessia glykolia joudutaan poistamaan prosessista, jotta reaktio pysyisi polymeerin puolella. Tällöin pitempiä polymeeriketjuja alkaa muodostua. Prosessin läpimenoaika on noin 3 – 4,5 tuntia riippuen halutusta polymeerin moolimassasta.[13] Polymerointi on kuvattuna kuvassa 22.



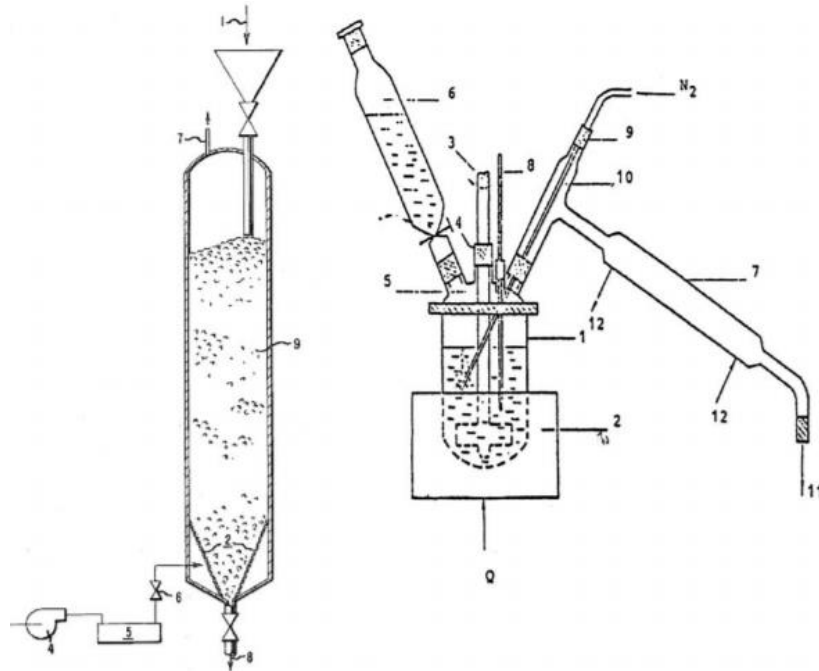
Kuva 22: PEN:n polymerointi esiasteesta. [13]

Kun haluttu polymeeripituus ja moolimassa on saavutettu, valmis PEN eristetään prosessista yleisimmin pelleteiksi, jonka jälkeen niitä jatkokäsitellään riippuen niiden käyttökohteesta.[13] Yleensä pelletit käsitellään seuraavaksi kiteytyksessä, jossa määrätään muovin kiderakenne. PEN on edellä mainitun prosessin jälkeen amorfista ainetta, jolloin se täytyy kiteyttää. Kiteytys tapahtuu noin 180 – 220 °C asteen lämpötilassa. Kiteytyksellä ja PEN:n kiderakenteella on suuri vaikutus PEN:n fyysisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin. Esimerkiksi materiaalin läpinäkyvyys on sitä parempaa mitä kiteisempää se on.[18]

4.2.2. Solid-state polymerointi

Semi-kristallisen luonteensa ansiosta PEN:iä voidaan polymeroida myös solid-state polymeroinnilla. Solid-state polymeroinnissa on monia etuja perinteiseen melt-state polymerointiin verrattuna. Esimerkiksi valmis tuote on väriltään kirkaampaa, ja polymeeriketjun rakenne on vahvempaa epäpuhtauksien ja sivureaktioiden puuttuessa [21]. Solid-state polymeroinnilla saadaan myös tuotettua paljon pitempiä ja moolimassaltaan suurempia polymeeriketjuja kuin tavallisella melt-state polymeroinnilla [22]. Menetelmän hyvät puolet ovat myös prosessin selkeys ja laitteiden edullisuus. Solid-state polymeroinnissa reaktioaika on kuitenkin pitempi kuin melt-state polymeroinnissa.[23] Tämä ei kuitenkaan ole kovin suuri haittapuoli, sillä PEN määritellään kuitenkin korkean suorituskyvyn polymeeriksi, jolloin sen laatu on tärkeämmässä roolissa.

Solid-state polymeroinnin toiminta perustuu esiastepolymeerien tai lyhytketjuisten polymeerien polymerointiin lämpötilassa, jossa niiden olomuoto pidetään amorfisena eli muoveille ominaisen lasimaisuuden ja sulamispisteen välissä. PEN muoville tämä lämpötilaväli on noin 200 – 245 °C astetta. Solid-state polymerointi voidaan myös suorittaa joko panos- tai jatkuvatoimisena prosessina. Polymerointireaktoriin johdetaan inerttiä kaasua, jolloin prosessissa syntyneet epäpuhtaudet poistuvat systeemistä sen mukana. Reaktori on yleensä sylinterimäinen, ja sen sisällä on peti, jonka päälle esiaste polymeerit sijoitetaan. Inertti kaasu johdetaan pedin läpi tai ohi. [23] Esimerkkejä Solid-state polymerointi reaktoreista kuvattuna kuvassa 23.



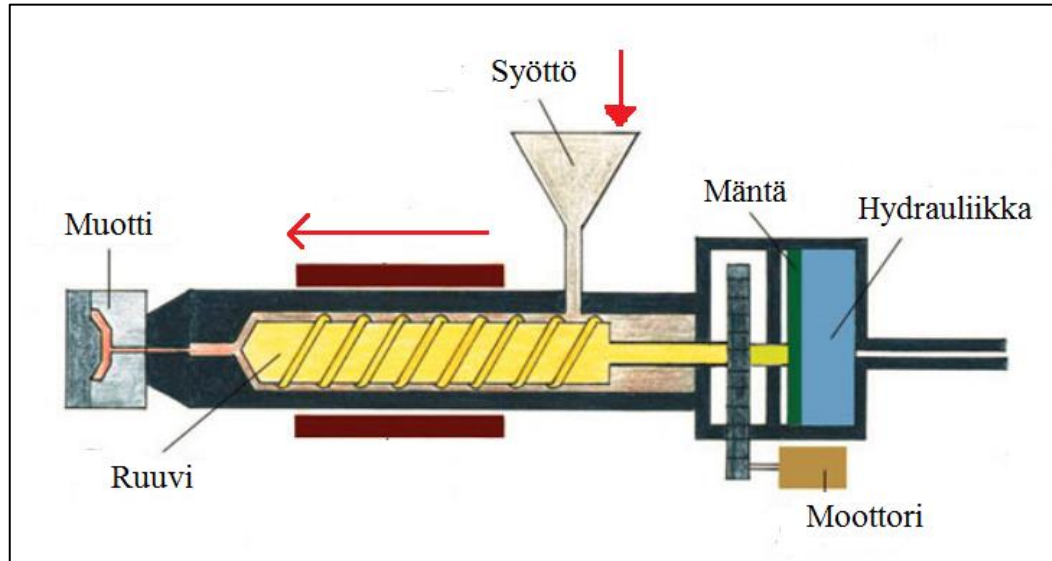
Kuva 23: Solid-state polymeroinnin reaktorityyppejä. [23]

4.3. Jatkokäsittelyprosessit

Yleisimmät jatkokäsittelyprosessit PEN muoville, käyttökohteesta riippuen, ovat ekstruusio, ruiskuvalu ja melt spinning [24]. Jatkokäsittelyprosessien avulla valmistetuista PEN pelleteistä voidaan muotoilla halutunlaisia tuotteita, kuten pulloja ja filmejä.

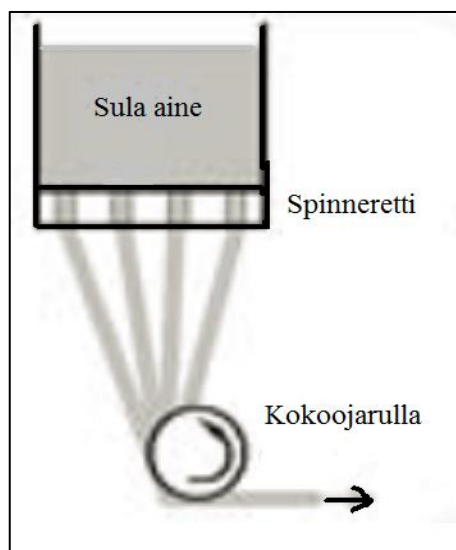
Ekstruusiossa muovipelletit sulatetaan ja puristetaan ruuvin avulla putken läpi. Tämän jälkeen muoviaines jatkaa hyytymisvaiheeseen, missä sille annetaan haluttu muoto. Hyytymisvaiheprosesseja on monenlaisia ja muotoiluvaihtoehtoja on olemassa lukuisia. Yleisimmät näistä ovat sheet/film extrusion, blown film extrusion ja overjacketing extrusion.

Ruiskuvalussa sula muoviaines puristetaan paineella muottiin. Ruiskuvalu eroaa ekstruusiotekniikoista siten, että siinä käytetään valmista kiinteää muottia, jonka muotoon sula muoviaines jähmettyy. Muotti on yleensä tehty lujasta metallista ja sitä ympäröi vesihaude, joka jäähdyttää muottia. Toimintaperiaate on sama kuin ekstruusiossa, mutta ruiskuvalussa muovi valetaan suoraan muottiin. Ruiskuvalukoneen toiminta esitetty kuvassa 24.



Kuva 24: Ruiskuvalukoneen toiminta. [25]

Melt spinningissä muovaines myös sulatetaan heti alussa. Tämän jälkeen sulaa muovimassaa puristetaan niin sanotun spinneretin läpi, jossa on tuotteesta riippuen eri kokoisia ja muotoisia reikiä. Sula muovimassa puristuu spinneretin reikien läpi nauhana, jonka jälkeen nauhat kootaan pyörivän rullan avulla yhteen. Reikien muodosta ja koosta riippuen valmis muovimateriaali voi olla joko nauhaa tai filmimäistä. Muoviaines jäähtyy ja jähmettyy spinneretin ja pyörivän kokoojarullan välillä, kun sitä venytetään.[26] Melt spinning prosessi on kuvattuna kuvassa 25.



Kuva 25: Melt spinning prosessi. [26]

4.4. Kopolymeerit

PEN:stä on mahdollista myös valmistaa kopolymeerejä eli polymeerejä, joiden polymeeriketjussa on kahta tai useampaa erilaista monomeeriä vuorotellen. Tällaisia kopolymeerejä ovat esimerkiksi PEN:n ja PET:n kopolymeerit, joissa on vuorotellen PEN monomeerejä ja PET monomeerejä. Kopolymeerien avulla pystytään esimerkiksi räätälöimään polymeeriä johonkin käyttötarkoitukseen sopivammaksi, kun sen ominaisuuksia pystytään parantamaan jonkin muun monomeerin avulla. Samalla kalliimpaa polymeeriä pystytään niin sanotusti jatkamaan halvemmalla ja ominaisuuksiltaan huonommalla polymeerillä, jolloin se voi olla joissakin käyttökohteissa halvempi vaihtoehto säilyttäen samalla riittävässä määrin vaaditut ominaisuudet. Yleensä PEN:iä kopolymeroidaan perinteisten muovien kanssa, jolloin esimerkiksi niiden lämpökestävyys, UV-suojaominaisuudet ja kemialliset ominaisuudet paranevat. PEN kopolymeerejä on mahdollista tehdä seuraavien muiden polymeerien kanssa: PEN/PET, PEN/PBT, PEN/HDPE, PEN/PTT, PEN/PC ja PEN/pentametyleeninaftalaatti/heptametyleeninaftalaatti.[18]

5. PEN:n asema muoviteollisuudessa

PEN:ia valmistaa tällä hetkellä koko maailmassa vain muutama yritys. Nämä yritykset ovat maailmanlaajuisesti suuria polymeeri- ja muoviteknologian yrityksiä, joilla on paljon erilaista kemianteollisuuden toimintaa. Näitä yrityksiä yhdistää se, että ne ovat itsenäisiä muovinvalmistajia ja ne hankkivat raaka-aineensa öljyteollisuuden yrityksiltä. Taulukossa 5 on esiteltyä kaikki PEN:n valmistajat kauppanimineen.

Taulukko 5: PEN:n valmistajat ja niiden kauppanimet

Valmistaja	Kaupp nimi
DuPont Teijin	Kaladex®, Kaladar®
Kolon Industries	Nopla®
Performance Fibers	PenTec®

Honeywell	PenTex®
SK Chemicals	SkyPet®
Teijin	Teonex®

Yksi mielenkiintoinen öljy- ja muoviteknologian yhdistäminen tapahtui vuonna 2016, kun Thaimaalainen Indorama Ventures osti BP Amoccon Alabamassa sijaitsevan öljynjalostusyksikön, jossa valmistetaan esimerkiksi 2,6-NDA ja -NDC:tä. Indorama Ventures valmistaa myös PET ja PEN muoveja, jolloin Alabaman yksikön yhdistäminen heidän muovituotantonsa synnytti melkein täydellisen tuotantointegraatin [19]. Samalla Indorama Ventures saavutti merkittävän aseman varsinkin PET markkinoilla ja tulevaisuuden vision mukaan Indorama Venturesin on tarkoituksena nousta maailman johtavaksi PET tuottajaksi ja PEN muovin raaka-aineiden valmistajaksi [19]. Mikä tulee PEN:n tuotantoon, maailman suurimman 2,6-NDC:n ja -NDA:n tuotantolaitoksen yhdistäminen kemianteollisuuden suuryrityksen kanssa voi koitua joidenkin pienempien PEN:n tuottajien kohtaloksi.

Nykypäivänä muovit ovat olleet pinnalla erilaisissa keskusteluissa. Varsinkin muovien käyttö ja kierrätys on herättänyt keskustelua vihreän ajattelun sekä kestävän kehityksen saralla. Nykyään suurin osa muoveista on petrokemikaalipohjaisia eli öljynjalostuksen sivuvirroista saatavien raaka-aineiden tulosta, mikä on ollut perinteinen tapa valmistaa muoveja jo niiden valmistuksen alkuaajoista lähtien. Petrokemikaalipohjaisten muovien ongelmana on ollut niiden kierrätys. Niiden erittely muusta jätteestä on vaikeaa ja niiden puhdistus kierrätystä ja sulattamista varten on haastavaa. Petrokemikaalipohjaisten muovien kierrättämättä jättäminen on ollut yksi suuri tekijä maapallon kuormittamisessa saasteilla ja jätteillä. Tyynenmeren jätepyörre on yksi hyvin havainnollistava esimerkki muovien saastutusvaikutuksista maapallolla kierrätyksen laiminlyönnin tuloksena. Biopohjaisten muovien valmistusta on ruvettukin kehittämään maapallon ympäristöongelmien takia entistä enemmän. Polymeeriteknologia on kehittänytkin jo hyviä vaihtoehtoisia biopohjaisia muoveja perinteisten petrokemikaalipohjaisten muovien kilpailijoiksi ja korvaajiksi. Esimerkiksi PET muovia, mikä on tällä hetkellä eniten käytetty muovi virvoitusjuomapulloissa, on valmistettu biopohjaisista

raaka-aineista. Mikä tulee PEN:iin, sen valmistus biopohjaisista raaka-aineista on hieman hankalampaa ja tämän takia korkean suorituskyvyn muovina se säilyykin petrokemikaalipohjaisena todennäköisesti pitkään. Muoviteollisuus on kehittynyt biopohjaisissa materiaaleissa nopeasti ja uusia muoviseoksia syntyy joka vuosi. Mielenkiintoisia biopohjaisia muoveja ovat polyetyleenifurandikarboksyalaatti PEF ja Polyaktidi PLA, jotka ovat ominaisuuksiltaan samankaltaisia kuin PET ja PEN. PLA on ollutkin jo käytössä muoviteollisuudessa ja sen käytön on arvioitu kasvavan 50% vuoteen 2022 mennessä. PLA:sta ennustetaan korvaajaa varsinkin Polystyreenille PS, Polypropyleenille PP ja akryylinitriilibutadieenille ABS sekä kilpailijaa PET:lle.[28] PEF:stä sen sijaan on ennustettu korvaajaa niin PET:lle kuin PEN:lle. Papageorgioun, Tsanaktsisin ja Bikiariksen tekemän työn mukaan PEF:lla on paljon samankaltaisia tai jopa parempia ominaisuuksia kuin PEN:lla ja PET:lla, jolloin ne tekevät PEF:stä potentiaalisen kilpailijan petrokemikaalipohjaisille PEN:lle ja PET:lle [27].

Biopohjaisten muovien kehitys onkin ajanut perinteisten petrokemikaalipohjaisten raaka-aineiden valmistajat ahtaalle muoviteollisuuden puolella. Koko maailman öljyvaroista on kuitenkin käytetty vain noin 5% muoviteollisuuteen, jolloin se ei ole kovin suuri tappio öljynjalostajille. Mikä tulee PEN:n tulevaisuuteen, se saattaa jäädä vain pienemmän tuotannon erikoismuoviksi. Biopohjaisten muovien kehitys on ollut nopeaa ja lähitulevaisuudessa PEN:lle voikin jo olla täydellinen biopohjainen korvaaja, jolloin PEN:n valmistus voi muuttua hyvinkin kannattamattomaksi. PEN:n kannalta hyvä asia on kuitenkin se, että tällaista korvaajaa ei ole vielä keksitty. Nykyteknologia vaatii ominaisuuksiltaan entistä parempia muoveja rakenteissaan, jolloin PEN:kin kysyntä on maailmalla kasvanut. PEN:iä käytetäänkin nykyään paljon esimerkiksi kännykän näytöissä ja Oled-televisioissa. Tämä kasvava kysyntä tulee kuitenkin tyydyttää, jolloin PEN:lle tuleekin kehittää uusia valmistustapoja varsinkin 2,6-NDA:n kannalta. Grand View Researchin tekemän markkina-analyysin mukaan PEN:n yhdysvaltojen markkinoiden liikevaihto on ollut noin 225 milj. USD ja vuoteen 2022 mennessä sen uskotaan kasvavan lähelle 300 milj. USD, mikä kertoo kasvavasta tarpeesta [4].

6. Yhteenveto ja johtopäätökset

PEN on ominaisuuksiensa puolesta erittäin hyödyllinen kestopuovi varsinkin elektroniikassa ja pakkausmateriaalina. Vuosi vuodelta kasvava kysyntä ja tarve on kuitenkin niin suurta, että PEN:n valmistus ei kapasiteetiltaan pysy kasvun mukana. Tämän takia PEN:n perinteisten valmistustapojen rinnalle on keksittävä myös uusia, nopeampia ja yksinkertaisempia valmistusprosesseja, jotta PEN:n tuotantoa saadaan kasvatettua kysyntää tyydyttävälle tasolle. Suurin ongelma näissä prosesseissa onkin 2,6-NDA:n ja -NDC:n valmistus, joka on helpoin lähtöaine etyleeniglykolin kanssa PEN:lle. Kuten A.R.Elman on työssään sanonut, 2,6-NDA:n valmistuksen tulisi keskittyä perinteisen alkyylinaftaleenien hapetuksen sijaan naftaleenien katalyyttiseen karbonylaatioon. Karbonylaatioprosessit ovat vähävaiheisempia, selektiivisempiä ja tehokkaampia kuin tavalliset alkyylinaftaleenien hapetusprosessit.[14]

Biopohjaisten muovien kehitys aiheuttaa myös ongelmia PEN:n tuotannolle, koska uusia biopohjaisia polymeerejä alkaa ilmestyä markkinoille. Tulevaisuudessa suositaan entistä enemmän biopohjaisia materiaaleja kestävän kehityksen vaikutuksesta, jolloin petrokemikaalipohjaisena muovina PEN voi jäädä markkinoilta pois. Indorama Venturesin ja BP Amoccon yhteistyö herättää myös mielenkiintoa tulevaisuutta ajatellen siinä, miten PEN tuotannon kilpailu jakautuu markkinoilla. Kaiken kaikkiaan PEN on kuitenkin erittäin käyttökelpoinen korkean suorituskyvyn polymeeri, joka suoriutuu nykyajan huipputeknologian vaatimuksista. Tulevaisuuden ongelmina ovatkin sen raaka-aineiden eli 2,6-NDA:n ja -NDC:n tuotantoprosessien kehitys sekä kilpailu biopohjaisten materiaalien kanssa. Myös uusien katalyyttien tutkiminen on tärkeää, sillä 2,6-NDA:n ja -NDC:n tuotantoprosessit vaativat paljon erilaisia katalyyttejä.

LÄHDELUETTELO

1. Teijin, PEN Resin, Technical Note (1), Saatavissa:
[https://www.teijin.com/products/resin/products/teonex/doc/technical_note\(1\).pdf](https://www.teijin.com/products/resin/products/teonex/doc/technical_note(1).pdf)
2. Teijin, PEN Resin, Technical Note (2), Saatavissa:
[https://www.teijin.com/products/resin/products/teonex/doc/technical_note\(2\).pdf](https://www.teijin.com/products/resin/products/teonex/doc/technical_note(2).pdf)
3. Teijin, PEN Resin, Technical Note (3), Saatavissa:
[https://www.teijin.com/products/resin/products/teonex/doc/technical_note\(3\).pdf](https://www.teijin.com/products/resin/products/teonex/doc/technical_note(3).pdf)
4. Grand View Research, Polyethylene Naphthalate Industry Report, Polyethylene Naphthalate (PEN) Market Analysis by Application (beverage Bottling, Electronics, Packaging, Rubber Tire, Others) and Segment Forecasts to 2022, (3.2016)
5. Lekhraj Ghai, Polymerupdate, Polyethylene Naphthalate – A new-generation high-performance polymer.
6. Goodfellow, Polyethylene Naphthalate (PEN) Material Information, Saatavissa:
<http://www.goodfellow.com/E/Polyethylene-naphthalate-Film.html>
7. Polymer Database, <http://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyester%20type.html>
8. Teijin, Home Page, Teonex, <https://www.teijin.com/products/resin/products/teonex/>
9. Sigma Aldrich; 2,6-NDA,
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/523763?lang=fi®ion=FI>
10. PubChem, 2,6-Dimethylnaphthalene, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_6-dimethylnaphthalene#section=Top
11. EPA Air Toxics, Ethylene glycol, Saatavissa:
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/ethy-gly.pdf>
12. PubChem, Ethylene Glycol, Saatavissa:
https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethylene_glycol#section=Top
13. Callander D.D., Properties and Applications of Poly(Ethylene 2,6-Naphthalane), its Copolyesters and Blend in Scheirs J., Long T. E., *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, 2004, John Wiley & Sons
14. Elman A.R., Synthesis Methods for 2,6-Naphthalenedicarboxylic Acid in *Catalysis in Industry*, 2009, Vol. 1, No. 3, s. 184–189, Pleiades Publishing Ltd.

15. Chen C.Y., Santilli D.S., Schinski W.L., O'Rear D.J. Harris T.V., Synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene from Pentenes and Toluene in Claeys C., *Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials*, 2004, Elsevier
16. Sun Y.M., Shieh J.Y., Kinetic and Property Parameters of Poly(ethylenenaphthalate) Synthesized by Solid-State Polycondensation, Department of Industrial Safety and Hygiene, Chung Hwa College of Medical Technology, Jen-Te Hsiang, Tainan Hsien, Taiwan, Republic of China, 2000
17. Lillwitz L.D., Production of dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate: precursor to polyethylene naphthalate, 2001, Elsevier
18. Fink J.K., High Performance Polymers, 2009, Elsevier
19. Indorama Ventures, IVL Firmly on Track: BP Amoco Chemical's Decatur – 8th Highly Complementary Acquisition Since Jan 2015, 2016, Saatavissa:
http://www.indoramaventures.com/upload/presentations/file_07012016091937.pdf
20. Carey F.A., Sundberg R.J., Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis, 2010, Springer Science and Business
21. Olabisi O., Adewale K., Handbook of Thermoplastics, Second Edition, 2016, CRC Press
22. Pang K., Kotek R., Tonelli A., Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters, 2006, Elsevier
23. Vouyiouka S.N., Karakatsani E.K., Papaspyrides C.D., Solid State Polymerization in *Progress in Polymer Science, Volume 30, Issue 1, p. 10-37*, 2005, Elsevier
24. Wypych G., Handbook of Polymers, 2016, Elsevier
25. Design Technology Department, Injection moulding, Saatavissa: <http://www.design-technology.org/injectionmoulding2.htm>
26. TEOnline, Polymer Processing-Spinning process of Polymers, Saatavissa:
<http://www.teonline.com/knowledge-centre/polymer-processing.html>
27. Papageorgiou G.Z., Tsanaktis V., Bikiaris D.N., Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN, 2014
28. European Bioplastics, Bioplastics market data, Saatavissa: <https://www.european-bioplastics.org/market/>, Viitattu 26.3.2018

29. MacDonald W., Rollins K., MacKerron D., Eveson R., Rustin R., Adam R., Looney K., Rakos K., Hashimoto K., Latest Developments In Polyester Film For Flexible Electronics, DuPont Teijin Films, Saatavissa:

<http://people.ccmr.cornell.edu/~cober/mse542/page2/files/Barriers.pdf>