

ANGEWANDTE CHEMIE

95. Jahrgang 1983

Heft 10

Seite 763–826

Rohstoffe und Energie: Eine Herausforderung für die Polymerforschung**

Von Klaus Weissermel* und Harald Cherdron*

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Das langjährige stürmische Wachstum der synthetischen Polymere, also der Kunststoffe, Fasern, Folien, Kautschuke und Lacke, hat erstmals 1973–1974 und dann erneut 1980 einen empfindlichen Rückschlag erhalten. Ursache dafür ist zu einem erheblichen Teil die veränderte Energie- und Rohstoffsituation. Hieraus ergibt sich vor allem für die industrielle Polymerforschung eine neue Herausforderung mit deutlich geänderten Prioritäten. Die Möglichkeiten, dieser Herausforderung zu begegnen, werden einzeln aufgezeigt und durch Beispiele erläutert: Suche nach alternativen Rohstoffquellen für Monomere, Entwicklung von wirtschaftlicheren Verfahren zur Herstellung sowie Verarbeitung von Polymeren, Recycling von Polymeren und schließlich die Entwicklung von neuen rohstoff- und energiesparenden Technologien mit Hilfe von Polymeren. Weiterhin werden in Zukunft zu den „klassischen“ Anwendungen der Polymere vermehrt neuartige hinzukommen, z. B. in Kommunikations- und Informationssystemen oder in der Biotechnologie. Allerdings verlangen die hierzu nötigen Anstrengungen in Forschung und Entwicklung noch mehr als bisher eine weitgespannte interdisziplinäre Zusammenarbeit.

1. Rohstoff- und Energiesituation heute

Die Tatsache, daß zur Zeit für die Produktion von Polymeren etwa 85% aller Primärchemikalien verbraucht werden und deren organischer Anteil fast vollständig aus Erdöl und Erdgas stammt, macht verständlich, warum sich die Gesamtheit der Verfügbarkeits- und Preisprobleme besonders auf dem Sektor der Polymer-Herstellung niederschlägt. Parallel zum Nachfragerückgang bei den Primärchemikalien Ethylen, Propen und BTX-Aromaten spiegelten sich daher auch im Weltverbrauch an synthetischen organischen Polymeren die beiden Erdölkrisen in den Folgejahren nach 1973 und 1979 wider (Fig. 1).

Der jährliche Polymerverbrauch erreichte nach stürmischem Wachstum bis 1974 zunächst ein Maximum von 50 Mio t, stieg nach dem Rückgang im Jahre 1975 auf den bisher unübertroffenen Höchstwert von 66 Mio t für 1979 an, um dann 1981 erneut weit zurückzugehen.

Es bestehen kaum noch Zweifel daran, daß die Verschwendung von Erdöl und Erdgas zur Energieerzeugung verringert werden sollte^[1] zugunsten einer Veredlung zu höherwertigen Produkten, besonders auch Polymeren. Für die Polymer-Forschung und -Entwicklung ergeben sich aus dieser Situation drei Fragen, die zu neuen Aufgaben führen:

- Lassen sich in absehbarer Zukunft als Alternative zum Erdöl andere Rohstoffquellen erschließen, aus denen der Bedarf an Monomeren gedeckt werden kann?
- In welcher Weise können sich Polymer-Produktion und -Verarbeitung an der unerläßlichen Rohstoff- und Energieeinsparung beteiligen?

[*] Prof. Dr. K. Weissermel, Prof. Dr. H. Cherdron
Hoechst Aktiengesellschaft
Postfach 800320, D-6230 Frankfurt am Main 80

[**] Nach einem Plenarvortrag zur 25-Jahr-Feier der Society of Polymer Science, Japan, am 29. Mai 1982 in Tokio.

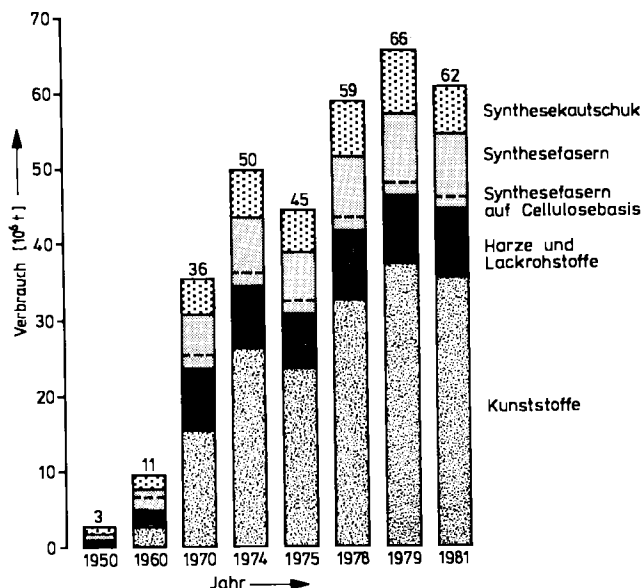


Fig. 1. Weltverbrauch synthetischer Polymere in Mio t von 1950–1981 (ohne Ostblockstaaten und China).

- Kann die Entwicklung spezieller Polymere einen Beitrag zu neuen, rohstoff- und energiesparenden Technologien leisten?

Diese Fragen sind die Schwerpunkte der folgenden Abschnitte unserer Betrachtung.

2. Alternative Rohstoffquellen für Monomere

Angeichts begrenzter Verfügbarkeit und hoher Preise stellt sich die Frage, ob Erdöl auch in Zukunft die Rolle als bei weitem wichtigste Basis für Chemieprodukte behalten wird. Die Antwort darauf muß in erster Linie von den Energieerzeugern als den Großverbrauchern von Erdöl gegeben werden, denn gegenwärtig beanspruchen sie in den Bereichen Verkehr, Industrie, Elektrizitätswirtschaft und Haushalt länderspezifisch etwa 89–94% des gesamten verbrauchten Rohöls. Als alternative Energiequelle bietet sich technisch ausgereift derzeit nur die Kernenergie an. Das Substitutionspotential eines gebräuchlichen Atomreaktors von der Größe eines Blocks in Biblis veranschaulicht Fig. 2.

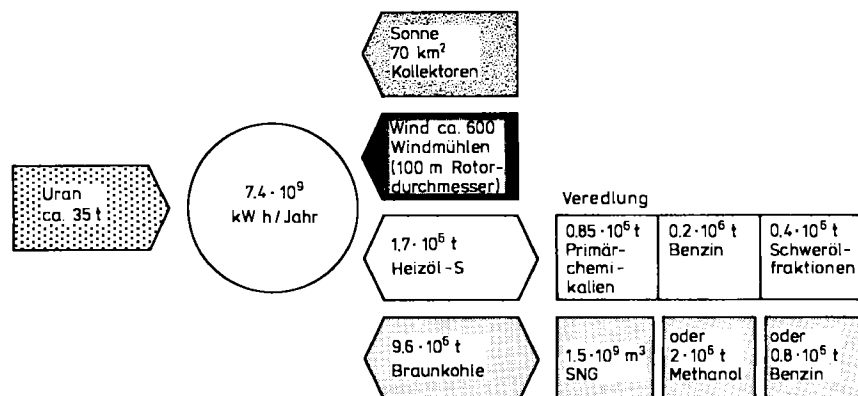


Fig. 2. Substitutionspotential eines 1200-Megawatt-Kernkraftwerks [1a]. SNG = Synthesegas.

Ein solches Kernkraftwerk entspricht bei der Stromerzeugung einem Ölkraftwerk mit einem Verbrauch von 1.7 Mio t Heizöl oder einem Kohlekraftwerk mit einem Verbrauch von 9.6 Mio t Braunkohle. Dieser Vergleich zeigt, wie Kernenergie direkt oder indirekt Öl, Gas und Kohle auf dem Energiesektor ersetzen kann. Weiterhin leistet ein Kernkraftwerk effektiv soviel wie 70 km² Sonnenkollektoren oder 600 Windmühlen mit einem Rotordurchmesser von 100 Metern.

Kernenergie könnte daher sofort eine spürbare Entlastung bei der Energieversorgung und damit eine Verlangsamung des Raubbaus an fossilen Rohstoffen bringen. Somit ständen diese dann vorzugsweise für die Herstellung von hochwertigen Produkten zur Verfügung.

Kohle und Biomasse als mögliche alternative Rohstoffe für die chemische Veredlung führen beim Vergleich mit Erdöl allerdings zu neuen Problemen, wenn es um die Herstellung erwünschter Monomere geht.

2.1. Kohle als Rohstoffquelle

Langfristig wird die Kohle, insbesondere die Braunkohle, für die chemische Industrie an Bedeutung gewinnen.

Verglichen mit dem Verarbeitungsaufwand bei Erdöl und Erdgas sind alle Kohleveredlungsverfahren um ein Vielfaches beschwerlicher und somit um ein Vielfaches teurer. Aus technologischen, ökonomischen und ökologischen Gründen wird der Kohleveredlung die Kohlevergasung vorausgehen müssen. Die Braunkohle läßt sich am leichtesten vergasen und zeichnet sich durch den geringsten Materialpreis aus. Synthesegas (Kohlenmonoxid und Wasserstoff) aus Braunkohle hat daher die größten Chancen, in absehbarer Zeit wirtschaftlich nutzbar zu werden.

Die Verarbeitungsschritte Kohle – Synthesegas – Methanol – Essigsäure – Folgeprodukte sind am weitesten erprobt und am ehesten ökonomisch zu rechtfertigen. Auf dieser Kohlebasis würde mittelfristig auch Formaldehyd z. B. für die Herstellung von Polyacetalen und Duroplasten an Bedeutung gewinnen. Weit entfernt von einer wirtschaftlichen Nutzung ist dagegen die heute vielfach versuchte katalytische Umwandlung von Methanol zu Ethylen und damit auch der Schritt vom Synthesegas zum Polyethylen (vgl. Fig. 3).

Kapitalaufwand und Brutto-Rohstoffbedarf für die Herstellung von 1 Mio t Ethylen nehmen von Ethan über Roh-

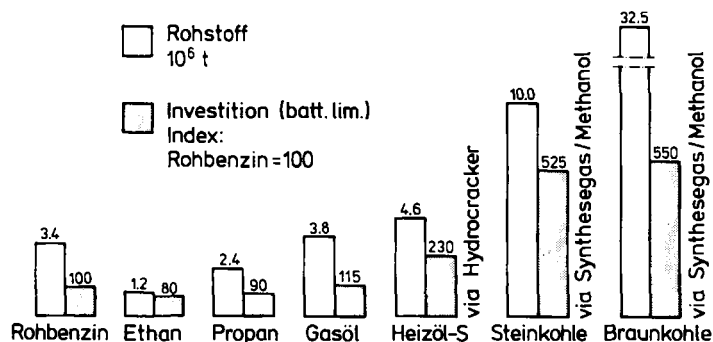


Fig. 3. Kapitalkauf und Brutto-Rohstoffbedarf für die Herstellung von 1 Mio t Ethylen in Abhängigkeit vom Ausgangsstoff [1a].

benzin zum Heizöl-S stetig zu. Erst beim Übergang zu Kohle steigt der Aufwand an Rohstoff und Kapital sprunghaft an. Die Ursache dafür ist das viel günstigere, d.h. höhere Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis von Erdöl und Erdgas gegenüber Kohle. Für die Erzeugung von Heiz- und Prozesswärme oder Strom ist dieses Verhältnis nicht ausschlaggebend, für die Veredlung zu Primärchemikalien und Benzin ist es jedoch essentiell. Nur unter beträchtlichem Energieaufwand durch weiteren Verbrauch an Braunkohle kann der zur Ethylen-Herstellung (z. B. auf Basis Braunkohle) benötigte Wasserstoff erzeugt werden. Daher wird deutlich, daß der Slogan „Weg vom Öl“ zumindest für diese Veredlungsziele falsch ist.

Gigantische Fehlinvestitionen wären die Folge, wenn wir die Veredlungswürdigkeit bei unseren Zukunftsüberlegungen außer Betracht ließen.

2.2. Biomasse als Rohstoffquelle

Von den weiteren Möglichkeiten alternativer Rohstoffversorgung kommt die Nutzung der Biomasse infrage. Aber auch dieser regenerativen Quelle sind besonders in Industrieländern enge Grenzen gesetzt. In tropischen Regionen mit großen Anbauflächen und schnell nachwachsenden Rohstoffen gewinnt Alkohol auf Kohlenhydratbasis als Energieträger und als Ausgangsstoff für Synthesen zunehmend an Bedeutung. Beispielsweise wird in Brasilien zur Substitution von nur 20% des dort verbrauchten Kraftstoffs immerhin eine Fläche von der Größe Belgiens für den Anbau des dazu verwendeten Zuckerrohrs benötigt.

In dicht besiedelten Industrieländern wäre ein entsprechender Anbau von Zuckerrüben auf wertvollem Ackerboden zweifellos unwirtschaftlich. Schon für die Deckung von nur 4.5% des derzeitigen Benzinbedarfs für Kraftfahrzeuge in der Bundesrepublik Deutschland (1 Mio t pro Jahr) würde das Bioalkohol-Äquivalent eine Anbaufläche von 4000 km² erfordern.

Bei der Ethylen-Gewinnung aus Bioalkohol würde man fast 40 Massen-% durch die Dehydratisierung einbüßen, was deutlich macht, daß auch die nachwachsende Biomasse kaum ein Ersatz für Erdöl sein kann. Auch diese Rohstoffquelle bietet also kein Argument für einen sorglosen Umgang mit dem Erdöl auf den großen Verbrauchssektoren.

3. Wirtschaftlichere Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung von Polymeren

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir die Problematik eines wirtschaftlichen, in absehbarer Zeit realisierbaren Ersatzes von Erdöl und Erdgas als Rohstoffquellen für Monomere erörtert. Nun wollen wir untersuchen, welche Beiträge von der Polymer-Forschung und -Entwicklung zur Einsparung von Rohstoffen und Energie zu erwarten sind.

3.1. Neue oder verbesserte Polymerisationsverfahren

Die schlechter werdende Rohstoff- und Energiesituation hat die Entwicklung von verbesserten oder neuen Herstellungsverfahren für Polymere sehr beschleunigt. Dies betrifft vor allem die sogenannten Masse-Verfahren, d.h. Prozesse, die ohne Lösungs- oder Verdünnungsmittel auskommen. Sofern die chemischen und technologischen Grundvoraussetzungen gegeben und die gewünschten Produkteigenschaften erreichbar sind, bieten sie in vielen Fällen Vorteile gegenüber den Lösungs- oder Suspensions-Verfahren.

Stellvertretend für zahlreiche Anstrengungen, solche Vorteile zu nutzen, seien einige Arbeiten über Olefinpolymerisationen mit Ziegler-Katalysatoren erwähnt. Organometall-initiierte Polymerisationen sind ein Paradebeispiel dafür, daß Fortschritte in der Verfahrenstechnologie ohne Fortschritte bei den Katalysatoren nicht möglich sind.

3.1.1. Fortschritte bei der Entwicklung von Ziegler-Katalysatoren

Die ursprünglichen Ziegler-Katalysatoren^[2] sind Organometallkomplexe, die durch Reaktion einer Übergangsmetallverbindung mit einer Alkylaluminiumverbindung entstehen. Ihre Aktivität, d.h. die Menge Polymer, die pro Gramm Katalysator gebildet wird, ist relativ gering. Die mit ihnen hergestellten Rohpolymerisate enthalten deshalb hohe Anteile von restlichem Katalysator, die sich auf die Polymereigenschaften ungünstig auswirken; somit müssen dem Polymerisationsprozeß noch energieverzehrende Aufarbeitungsschritte folgen. Hinzu kommt bei der Polymerisation von Propen eine Extraktionsstufe zur Entfernung von ataktischem Polypropylen, das aufgrund ungenügender Stereoselektivität der Katalysatoren im Produkt als unerwünschter Anteil vorhanden ist. In den letzten Jahren wurde nun eine neue Generation von Ziegler-Katalysatoren entwickelt^[3], die sich unter anderem durch folgende Merkmale auszeichnen:

- hohe Aktivität (≥ 1000 kg/g Katalysator), die eine Entfernung der Katalysatorreste aus dem Polymer überflüssig macht;
- hohe Stereoselektivität ($> 95\%$), wodurch sich eine Entfernung von ataktischem Polypropylen erübrigt;
- hohe Selektivität bezüglich der Größe der Polymermoleküle, d.h. die Molmassenverteilung kann in weiten Grenzen schon durch chemische Modifizierung des Katalysators variiert werden.

Katalysatoren für die Ethylen-Polymerisation^[4], welche diese Anforderungen erfüllen, sind die sogenannten Trägerkatalysatoren, wie man sie durch Reaktion von z. B. Titan-tetrachlorid mit einem Feststoff (Träger) und anschließende Aktivierung mit einer Alkylaluminiumverbindung erhält. Solche Trägerkatalysatoren kann man grob in zwei Gruppen unterteilen: Bei der ersten Gruppe verläuft die Umsetzung mit TiCl_4 unter (weitgehender) Erhaltung der Struktur des Trägers (z. B. Magnesiumhydroxid-Trägerkatalysatoren), bei der zweiten Gruppe ändert sich hingegen das Kristallgitter und damit auch die Morphologie (z. B. Magnesiumalkoholat-Trägerkatalysatoren).

Von den ursprünglichen Ziegler-Katalysatoren unterscheiden sich die neuen Trägerkatalysatoren auch durch ihre große spezifische Oberfläche von ca. $60 \text{ m}^2/\text{g}$ und durch ein sehr großes Porenvolumen, das sich während des Polymerisationsprozesses nicht wesentlich ändert. Dadurch ist der leichte Zugang des Monomers zu den polymerisationsaktiven Zentren über eine lange Zeit und bei *hohem Umsatz* möglich (vgl. Fig. 4). Damit hängt auch die hohe Titanausnutzung zusammen: 60 bis 80% des gebundenen Titans sind polymerisationsaktiv (gegenüber etwa 10% bei den klassischen Ziegler-Katalysatoren).

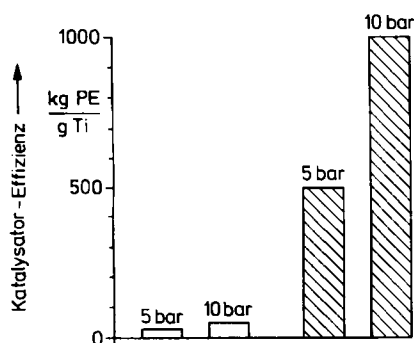


Fig. 4. Effizienz von Ziegler-Katalysatoren bei der Suspensionspolymerisation von Ethylen (PE = Polyethylen): □ Konventionelle Katalysatoren, ▨ Katalysatoren der zweiten Generation.

Obwohl lange Zeit für wenig wahrscheinlich gehalten, wurden vor kurzem auch für die Polymerisation von Propen Katalysatoren gefunden^[5], die hohe Aktivität und überdies eine hohe Stereoselektivität aufweisen. Sie werden durch Umsetzung von z. B. Titan-tetrachlorid mit speziell vorbehandeltem Magnesiumchlorid und anschließende Aktivierung mit Trialkylaluminium in Gegenwart von sogenannten Stereoregulatoren erhalten.

Mit den neuen Katalysatoren gelang es nicht nur, die herkömmlichen Lösungs- und Suspensions-Verfahren zu verbessern, sondern sie waren auch die Voraussetzung für die Entwicklung ganz neuer Olefinpolymerisationsverfahren^[6], z. B. den Flüssigphasenprozeß für Polypropylen und den Gasphasenprozeß für Polyethylen und für Polypropylen.

3.1.2. Fortschritte bei der Entwicklung von Verfahren zur Polymerisation mit Ziegler-Katalysatoren

Die Fortschritte bei der Herstellung von Polyolefinen durch die Kombination von neuen Katalysatoren mit neuen Technologien sollen am Beispiel des Polypropylens

gezeigt werden. Polypropylen wird heute technisch überwiegend nach drei Verfahren hergestellt (Fig. 5):

- Suspensionsverfahren (in aliphatischen Kohlenwasserstoffen),
- Flüssigphasenprozeß (Suspensionsverfahren in flüssigem Monomer),
- Gasphasenprozeß.

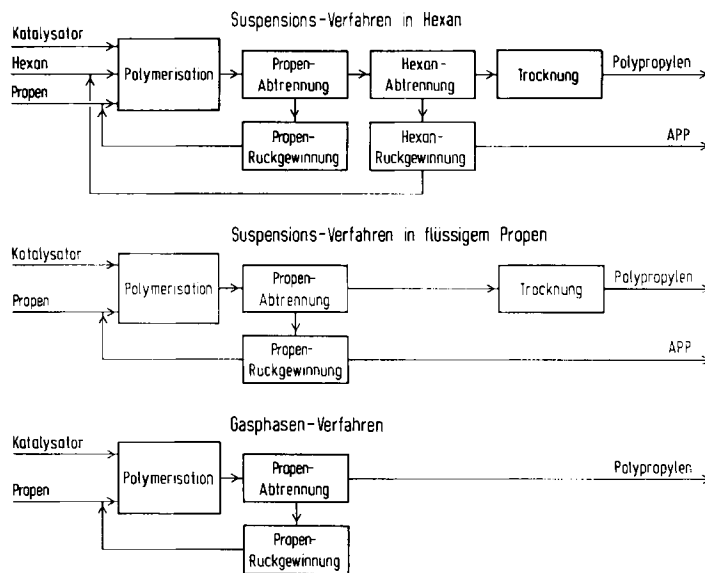


Fig. 5. Blockdiagramme der technischen Prozesse zur Herstellung von Polypropylen mit Ziegler-Katalysatoren. APP = amorphes Polypropylen.

Aus dem Blockdiagramm in Fig. 5 ist erkennbar, daß durch die Verwendung der neuen Katalysatoren das Suspensions-Verfahren wegen der nun nicht mehr notwendigen Entfernung des Katalysators vereinfacht werden konnte. Noch weniger Verfahrensstufen haben die Massepolymerisationsprozesse (Flüssigphasen- und Gasphasen-Verfahren), da hier auch die Entfernung und Rückführung des Suspensionsmittels entfällt. Diese Verfahrensvereinfachungen schlagen sich natürlich in einem erheblich niedrigeren Energieverbrauch nieder, der in die Herstellungskosten für Polypropylen allerdings nur zu einem geringeren Anteil eingeht, da mittlerweile der Rohstoffkostenanteil schon mehr als 70% beträgt.

3.2. Neue oder verbesserte Verarbeitungsverfahren

In der Kette Monomer - Polymer - Fertigprodukt spielen die Verarbeitungsverfahren, d. h. die Umwandlung des Polymerpulvers oder -granulats in ein funktionelles Endprodukt, aus energetischer Sicht eine wesentliche Rolle. So benötigen alle Prozesse, welche die Thermoplastizität von Polymeren ausnutzen, erhebliche Energiemengen, sowohl um das Polymer zu schmelzen als auch um die hochviskosen Schmelzen durch Düsen oder in Formen zu pressen. Aber auch die Verarbeitungsverfahren über Lösungen erfordern in den Prozeßstufen Lösen und Wiedergewinnung des Lösungsmittels viel Energie. Es wurden und werden daher große Anstrengungen unternommen, um gebräuchliche Verarbeitungsverfahren zu optimieren oder gänzlich neue Prozesse^[7] zu entwickeln. Einige Beispiele hierfür sind:

- Direktspinnverfahren für Fasern,
- verbesserte oder neue Non-Woven-Verfahren,
- Coextrusion von Folien,
- TM-Verfahren (Transfer Moulding) für expandierbares Polystyrol,
- SMC-Verfahren (Sheet Moulding Compounding) für faserverstärkte ungesättigte Polyester,
- RIM-Verfahren (Reaction Injection Moulding) und RRIM-Verfahren (Reinforced Reaction Injection Moulding), z. B. für Polyurethane,
- Neue Lackierverfahren.

Stellvertretend für diese Entwicklungen seien einige neue Lackierverfahren beschrieben.

Die wichtigsten und universell anwendbaren industriellen Lackierverfahren gehen von Lösungen oder von Dispersionen eines Polymers aus. Verdampfung und Wiedergewinnung des organischen Lösungsmittels sind dabei unter energetischem Aspekt wichtige Faktoren. Alternative Lackierverfahren^[8,9] verzichten entweder auf ein Lösungsmittel (z. B. Beschichtung mit Polymer-Pulvern oder Strahlenhärtung von flüssigen Monomeren) oder verwenden Wasser als Lösungs- oder als Dispersionsmittel (z. B. elektrophoretische Lackierverfahren).

Die elektrophoretische Lackierung (auch Elektrotacklackierung genannt) wird beispielsweise schon in großem Maße zur Grundierung von Automobilkarosserien angewendet. Das als Polyelektrolyt in wässriger Lösung vorliegende Lackharz wird auf ein eingetauchtes Metallteil durch Anlegen einer Gleichspannung abgeschieden (Anaphorese oder Kataphorese).

3.2.1. Anaphoretische Lackierung

Die anodische Abscheidung erfordert ein wasserlösliches Polyanion als Lackharz, das durch Protonen auf dem als Anode geschalteten Werkstück koagulierte werden kann (Fig. 6). Die Protonen werden durch Elektrolyse des Wassers gebildet.

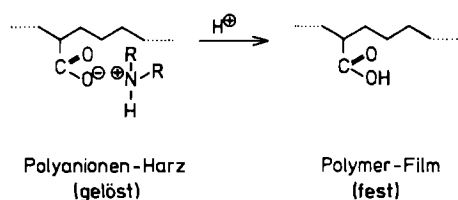


Fig. 6. Filmbildung bei der Anaphorese (schematisch).

Hierfür geeignete Polyanionen sind z. B. niedermolekulare Harze mit Carboxygruppen, die durch Neutralisation mit Basen wasserlöslich gemacht werden. Nach der Abscheidung auf dem Werkstück wird der feste Film (Dicke bis 20 µm) bei höherer Temperatur in Gegenwart von reaktiven Verbindungen vernetzt.

3.2.2. Kataphoretische Lackierung

Die kathodische Abscheidung erfordert ein wasserlösliches Polykation, das durch Hydroxidionen, die bei der Elektrolyse von Wasser entstehen, auf dem als Kathode geschalteten Werkstück koagulierte werden kann (Fig. 7).

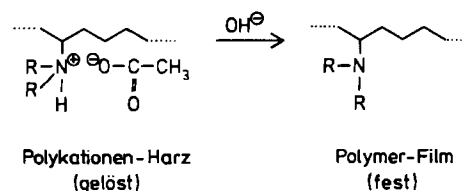


Fig. 7. Filmbildung bei der Kataphorese (schematisch).

Der auf dem Werkstück abgeschiedene feste Film (Dicke bis 20 µm) wird durch Erhitzen auf 180–190°C in Gegenwart von Katalysatoren vernetzt.

Die wesentlichen Vorteile der elektrophoretischen Lackierverfahren sind:

- nur sehr kleine Mengen organischer Lösungsmittel sind erforderlich;
- optimale Ausnutzung des Polyelektrolyten in den Lackierbädern;
- Automatisierbarkeit des gesamten Lackierprozesses;
- einheitliche Lackierung auch von komplizierten Werkstücken und von Hohlräumen;
- merklich verbesserter Korrosionsschutz.

Neben der Anaphorese und der Kataphorese werden zur Zeit zwei weitere Lackierprozesse entwickelt, nämlich die Autophorese und die elektrolytische Pulverbeschichtung, bei denen gleichfalls Wasser als Lösungs- oder Dispersionsmittel fungiert.

4. Recycling von Polymeren

Die Hauptprobleme einer Wiederverwertung von Kunststoffen, Folien, Fasern sowie Elastomeren sowohl aus Industrieabfällen als auch aus kommunalen Abfällen liegen in der Sammlung und Trennung der verschiedenen Polymere. Es ist daher verständlich, daß sich zunächst die polymerverarbeitende Industrie mit der Wiederverwertung befaßt hat, da dort das Sammeln und Klassieren relativ einfach organisiert werden kann. So werden in der Thermo-plastverarbeitung seit vielen Jahren die z. B. bei der Folienherstellung als Randschnitte oder bei der Spritzgußfertigung als Angußstücke erhaltenen Abfälle nach Zerkleinerung wieder in den Verarbeitungsprozeß zurückgeführt. Als Folge der veränderten Rohstoffsituation hat man sich in letzter Zeit auch um die Wiederverwertung von Polymeren aus kommunalen Abfällen bemüht. In der Bundesrepublik Deutschland wurde diese komplizierte Aufgabe unter der Federführung des Verbandes der Kunststoffherstellenden Industrie (VKE) und mit Unterstützung des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (BMFT) im Rahmen einer Zusammenarbeit von Gruppen aus Universität und Industrie in Angriff genommen. Ergebnisse des Projekts, das sich sowohl auf die Trennung der Polymere von anderen Abfällen und ihre Klassierung als auch auf die Wiederverwertung erstreckt, wurden bereits publiziert^[10]. Am aussichtsreichsten für das Recycling von Polymeren – nach deren Abtrennung und Klassierung – erscheinen folgende Verfahren:

- direkte Wiederverwendung der Polymere,
- Hydrolyse,
- Pyrolyse.

4.1. Direkte Wiederverwendung von Polymeren

Die direkte Wiederverwendung von Polymeren hängt in hohem Maße davon ab, wie vollständig ihre Trennung von anderen Stoffen und nach einzelnen Polymerklassen gelingt. Dies gilt insbesondere dann, wenn man aus Polymerabfällen durch thermoplastische Verarbeitung wieder hochwertige Gebrauchsgegenstände herstellen will. Diese Voraussetzung wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die weitaus meisten Polymere nicht miteinander mischbar sind und deshalb z. B. schon Anteile von wenigen Prozenten an Polystyrol die Feststoffeigenschaften von Polyethylen deutlich beeinflussen^[1].

Ein interessantes Beispiel, bei dem für die Wiederverwendung eines Polymers aus kommunalen Abfällen technische Lösungen gefunden wurden, ist das Recycling von Flaschen aus Polyethylenterephthalat (PET). Das Verfahren (vgl. Fig. 8) besteht aus einer Folge von Teilschritten^[11]: Die eingesammelten Flaschen werden zuerst gemahlen. Durch selektive Trennprozesse werden danach Papier (aus den Etiketten), Aluminium (aus den Schraubverschlüssen) und Polyethylen (aus den Flaschenständern) entfernt. Das so gesäuberte PET-Granulat kann man nach sorgfältiger Trocknung durch Schmelzspinnen zu Fasern mittlerer Qualität verarbeiten, wenn die Polymerschmelze noch durch Filtration gereinigt wird.

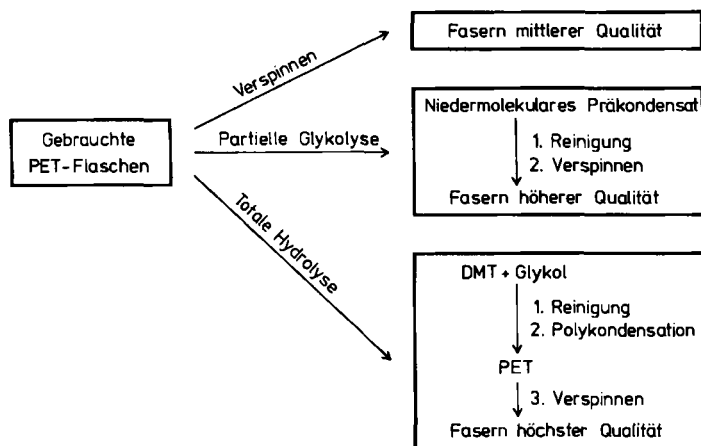


Fig. 8. Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Wiederverwendung von Polyethylenterephthalat (PET). DMT = Dimethylterephthalat.

Zur Herstellung von hochwertigen Fasern oder Folien wird das PET-Granulat jedoch durch partielle Glykolyse in niedrigviskoses PET umgewandelt, das sich einfacher reinigen läßt und an dem durch eine Polykondensation das gewünschte Molekulargewicht eingestellt werden kann. Als dritte Möglichkeit gibt es die totale Methanolyse bzw. Hydrolyse des PET-Granulats zu Ethylenglykol und Dimethylterephthalat bzw. Terephthalsäure, die in üblicher Weise gereinigt und polykondensiert werden können.

[*] Die als Polymerblends oder Polymerlegierungen bekannten Werkstoffe sind zwar auch Mehrphasensysteme; deren günstige Eigenschaften werden aber nur durch eine definierte Phasenmorphologie erreicht, die gezielte Maßnahmen bei der Herstellung sowohl der Einzelkomponenten als auch der entsprechenden Polymermischungen erfordert.

4.2. Hydrolyse von Polymeren

Die Rückbildung der Ausgangsmonomere durch Hydrolyse kann prinzipiell bei mehreren Polymerklassen erreicht werden, z. B. bei Polyestern, Polyamiden, Polycarbonaten und Polyurethanen. Für Polyurethanschäume^[10,12] wurde im Technikumsmaßstab ein Verfahren entwickelt (Fig. 9), bei dem Schaumstoffabfälle in einem Doppelschneckenextruder bei 200–300°C und 15–30 bar in Gegenwart von Wasser während 10–20 min mit 90% Ausbeute zu Polyethern und Diaminen hydrolysiert werden. Als einziges Nebenprodukt entsteht Kohlendioxid. Das Diamin kann mit Phosgen zu dem entsprechenden Diisocyanat umgesetzt werden, das mit dem Polyether wieder zu einem Polyurethanschäum reagiert.

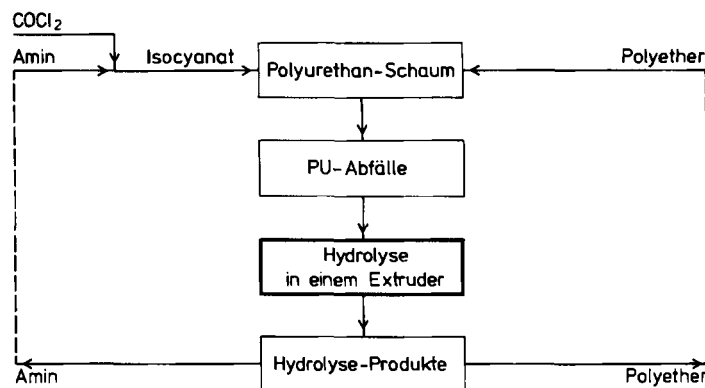


Fig. 9. Schematische Darstellung des Recyclings von Abfällen aus Polyurethanschäumen durch Hydrolyse.

4.3. Pyrolyse von Polymeren

Die Pyrolyse ist eine recht universelle, weil nicht auf bestimmte Strukturen beschränkte Methode zur Wiederverwertung von Polymerabfällen in Form ihrer Pyrolyseprodukte. Als besonders elegantes und variationsfähiges Verfahren hat sich dabei die Pyrolyse in einer Wirbelschicht erwiesen^[13,14].

Kernstück dieses Verfahrens ist ein Wirbelbettreaktor mit Quarzsand als Wirbelschicht. Die Fluidisierung wird durch Einblasen von 400°C heißen Pyrolysegasen erreicht. Die Pyrolysetemperatur von 600 bis 900°C wird mit Heizschlangen eingestellt, die ins Wirbelbett hineinragen und ebenfalls mit Pyrolysegas geheizt werden. Die zu pyrolysierenden Polymere werden in zerkleinerter Form^[1] in das Wirbelbett eingetragen. Die heißen Pyrolysegease werden in einem Cyclon von Staub und Ruß befreit und nach Abkühlung auf 30–50°C durch einen Ölwäscher geleitet, wobei sich flüssige Anteile abtrennen.

Durch die Wahl der wohldefinierten Zersetzungsbedingungen (Temperatur, Korngröße, Verweilzeit, Durchsatzleistung) kann die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte festgelegt werden. Beispiele für die Stoffbilanz zeigt Tabelle 1.

Bis zu 50% der Pyrolyseprodukte sind flüssig und entsprechen einer Mischung aus Leichtbenzin und Teer mit einem sehr hohen Aromatenanteil. Die gasförmigen Produkte (50–60%), hauptsächlich Methan, Ethan, Ethylen und Propen, haben einen Heizwert von 50·10⁶ J/Nm³.

[*] Versuche mit z. B. unzerkleinerten Autoreifen sind ebenfalls positiv verlaufen.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte von Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) sowie einer Mischung (3 : 1 : 1) von PE, PP und Polystyrol (PS) aus einem Wirbelbettreaktor; Pyrolysetemperatur: 740 °C.

Pyrolyseprodukte [Gew.-%]	PE	Ausgangsstoff PP	PE/PP/PS
Wasserstoff	0.75	0.63	0.62
Aliphaten	59.52	52.04	52.01
davon Methan	23.58	20.60	20.46
Ethylen	19.84	13.32	17.49
Propen	5.52	7.09	4.57
Aromaten	35.35	44.60	47.43
davon Benzol	19.07	18.12	14.80
Toluol	3.86	6.67	6.41
Teer	2.76	5.87	5.91
Summe Gase (H ₂ , C ₁ -C ₄)	58.56	49.62	50.69
Summe Öle (> C ₄)	38.88	46.94	46.59
Ruß	1.75	1.61	1.40

Weniger als die Hälfte dieses Gasgemisches reicht zur Beheizung der Anlage aus. Die Technikumsversuche an der Universität Hamburg sind vielversprechend, so daß im Augenblick eine 8000-Jahrestonnen-Anlage zur Pyrolyse von Altreifen errichtet wird. Auch diese wird energieautark sein, d.h. die entstehenden Pyrolysegase genügen, um den Reaktor zu beheizen.

5. Rohstoff- und energiesparende Technologien mit Hilfe von Polymeren

Das enorme Wachstum der synthetischen Polymere in den letzten drei Jahrzehnten kann vor allem auf folgende Gründe zurückgeführt werden:

- die synthetischen Polymere haben häufig Eigenschaften oder Eigenschaftskombinationen, die mit den bekannten natürlichen Polymeren nicht oder nur schwierig erreichbar sind,
- die Eigenschaften synthetischer Polymere lassen sich durch gezielte Maßnahmen während der Synthese beeinflussen („maßschneidern“),
- viele der synthetischen Polymere sind thermoplastisch und lassen sich daher wesentlich einfacher und energiesparender zu Fertigprodukten verarbeiten.

Synthetische Polymere sind deshalb eine willkommene Ergänzung zu den natürlichen Polymeren und erweitern so die Palette organischer Werkstoffe.

Zweifelloos werden auch in Zukunft synthetische Polymere wesentlich zu Innovationen beitragen, insbesondere durch neue Werkstoffklassen. Hochtemperaturbeständige Polymere^[15], Hochmodul/Hochfest-Polymere^[15], hochwertige Polymer-Legierungen^[16] und Polymer-Verbundwerkstoffe (Polymer Composites)^[16] ermöglichen z.B. die Leichtbauweise im Automobil- und Flugzeugbau^[17] und somit eine erhebliche Verringerung des Treibstoffverbrauchs. Neben „klassischen“ Anwendungen in Fahrzeug- und Gerätebau, Bauwesen, Verpackung, Bekleidung etc. gewinnen aber Anwendungen in neuen rohstoff- und energiesparenden Technologien an Bedeutung. Dazu gehören unter anderem:

- Tertiärförderung von Erdöl,
- Informations- und Kommunikationssysteme,
- Biotechnologie.

Hierbei ist der Mengenanteil der Polymere zwar relativ klein, doch sind sie essentieller Bestandteil von Systemen, die ohne Polymere nicht funktionieren würden.

5.1. Polymere für die Tertiärförderung von Erdöl

Bei der Erdölförderung finden synthetische Polymere schon seit langem Verwendung, z.B. als Bohrspülhilfsmittel und als Verdicker bei der sogenannten Primär- und Sekundärförderung. Trotz aller Verbesserungen dieser beiden Fördertechniken bleiben aber noch immer etwa 70% des Erdöls im Bohrloch zurück. Es werden deshalb erhebliche Anstrengungen unternommen, um den in den Gesteinskapillaren zurückgehaltenen Anteil zu verringern (eine Verbesserung der Entölung um nur 1% entspräche bei der heutigen Weltförderung etwa 3 Milliarden Tonnen an zusätzlichem Öl!). Von den unter dem Oberbegriff Tertiärförderung zusammengefaßten Fördertechniken hat das Tensid- und Polymerfluten^[18] sehr gute Chancen. Es erfordert wasserlösliche Polymere mit extrem hohen Molmassen (einige 10⁶ g/mol), die aber dennoch unter Scherung oder durch Hydrolyse auch bei höheren Temperaturen nicht abgebaut werden, und deren Lösungsviskositäten nur wenig vom Salzgehalt und vom pH-Wert abhängen, um nur einige Anforderungsmerkmale zu nennen.

5.2. Polymere für Informations- und Kommunikationssysteme

Bekanntlich haben photoreaktive Polymere entscheidend zur Entwicklung neuer Druck- und Kopierverfahren^[19] beigetragen. Aber auch die stürmische Entwicklung der Elektronik und Mikroelektronik wäre ohne essentielle Beiträge der Polymere nicht möglich gewesen^[20]. Hier wird der Trend zu immer kürzeren Schaltzeiten (<0.05 µs) und immer höheren Speicherdichten zu einer neuen Herausforderung für die Photolithographie und damit auch für die Polymerchemie.

Noch kaum abzuschätzen ist das Anwendungspotential von flüssigkristallinen Polymeren^[21,22], das zumindest von den für niedermolekulare Flüssigkristalle bekannten Anwendungen (z.B. in Displays) bis hin zur Informationsspeicherung reicht.

Ebenfalls noch am Anfang ihrer Möglichkeiten sind Polymere mit besonderen optischen oder elektronischen Eigenschaften^[23], für die sich z.B. Anwendungen als Lichtleiter, als Stromleiter oder als Bausteine neuartiger Speichermedien eröffnen.

5.3. Polymere für biotechnologische Anwendungen

Auch im weitgespannten Gebiet der Biotechnologie wendet man zur Optimierung der Biokatalysatoren und der Verfahren in zunehmendem Maße Methoden der Polymerchemie an. Hier ist vor allem die Immobilisierung^[24,25] von Enzymen, von Cofaktoren und von ganzen Zellen zu erwähnen. Für die Immobilisierung werden im allgemeinen zwei Techniken benutzt:

- die adsorptive oder kovalente Bindung von Enzymen an der Oberfläche von polymeren Trägern,
- der Einschluß von Enzymen, von Zellen oder von Mikroorganismen in Polymernetzwerke oder in Mikrokapselfen.

Die wichtigsten Vorteile der immobilisierten Biokatalysatoren sind:

- leichte Abtrennbarkeit des festen Katalysators vom flüssigen Reaktionsmedium,
- mehrfache Wiederverwendung,
- keine Kontamination der Reaktionsprodukte mit dem Biokatalysator,
- Möglichkeit zum Maßschneiden des Systems Polymerträger/Biokatalysator und damit zur gezielten Optimierung des gesamten Verfahrens.

Immobilisierte Biokatalysatoren haben bereits zahlreiche Anwendungen in technischen Prozessen gefunden, z. B. bei der Isomerisierung von Glucose zu Fructose, bei der Herstellung von L-Aminosäuren durch selektive Spaltung von N-Acyl-DL-aminosäuren mit immobilisierter L-Aminoacylase oder bei der Herstellung von 6-Aminopenicillansäure aus Penicillin G mit immobilisierter Penicillinamidase.

Mit zunehmender Kenntnis der sehr komplexen Anforderungen an immobilisierte Biokatalysatoren und der von solchen Katalysatoren eingeleiteten chemischen Reaktionen wird dieses Arbeitsgebiet sicherlich noch wesentliche Impulse erhalten.

6. Ausblick

Zur Änderung der gegenwärtig unbefriedigenden wirtschaftlichen Situation der Polymerindustrie reicht die Innovationskraft der Polymerforschung allein sicherlich nicht aus, aber sie ist eine entscheidende Voraussetzung hierzu.

Allerdings hat die industrielle Polymerforschung – und das ist vor diesem wirtschaftlichen Hintergrund verständlich – im Augenblick ihre Kräfte vornehmlich auf die Lösung kurz- und mittelfristiger Probleme konzentriert, wie etwa auf die Optimierung der Herstellungsprozesse und der Verarbeitungsverfahren sowie die Modifizierung bekannter Polymere. Die Erforschung gänzlich neuer Gebiete, die einen großen Zeit- und Kostenaufwand erfordert und mit einem hohen Erfolgsrisiko einhergeht, kommt dadurch notgedrungen zu kurz. Um hierfür wieder genügend

Freiraum zu schaffen, bedarf es gemeinsamer Anstrengungen von verschiedenen Seiten: Neben der schon im Gange befindlichen Neuorientierung der industriellen Forschung und Entwicklung muß die Polymer-Grundlagenforschung an den Universitäten schwerpunktmäßig gefördert und verstärkt werden. Außerdem ist eine noch engere Symbiose von universitärer Grundlagenforschung und anwendungsnaher Forschung in den Industrielaboratorien anzustreben.

Unter Nutzung aller Kräfte in reiner und angewandter Forschung im Sinne einer interdisziplinären Kooperation sollte es möglich sein, der neuen Herausforderung an die Polymerforschung auch auf lange Sicht erfolgreich zu begegnen.

Eingegangen am 13. April 1983 [A 470]

- [1] a) K. Weissert, W. H. Müller, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* 33 (1981) 773; b) vgl. auch K. Weissert, *Angew. Chem.* 92 (1980) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 79.
- [2] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* 67 (1955) 426, 541.
- [3] Vgl. dazu Referate einer Vortragsstagung der GDCh-Fachgruppe Makromolekulare Chemie in *Angew. Makromol. Chem.* 94 (1981) 1-213.
- [4] L. L. Böhm, *Angew. Makromol. Chem.* 89 (1980) 1.
- [5] P. Galli, L. Luciani, G. Cecchin, *Angew. Makromol. Chem.* 94 (1981) 63.
- [6] B. Diedrich in K. Winnacker, L. Küchler: *Chemische Technologie*, 4. Aufl., Hanser, München 1982, Bd. 6, S. 353.
- [7] H. Beuschel in K. Winnacker, L. Küchler: *Chemische Technologie*, 4. Aufl., Hanser, München 1982, Bd. 6, S. 455.
- [8] R. Zimmermann, *FATIEC-Handb.* 2 (1982) 43.
- [9] H. J. König in K. Winnacker, L. Küchler: *Chemische Technologie*, 4. Aufl., Hanser, München 1982, Bd. 6, S. 792.
- [10] *Ergebnisberichte VKE-Forschungsprogramm „Wiederverwertung von Kunststoffabfällen“*, Verband Kunststoffherzeugende Industrie, Frankfurt am Main 1981.
- [11] P. Klein, *Reprints 2nd Int. Seminar „PET-Bottles“*, Society of Plastics Engineers, Antwerpen 1981.
- [12] E. Grigat, *Kunststoffe* 68 (1978) 5.
- [13] H. Sinn, W. Kaminsky, J. Janning, *Angew. Chem.* 88 (1976) 737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 660.
- [14] W. Kaminsky, H. Sinn, *DECHEMA-Monogr.* 86 (1980) 181.
- [15] Vgl. dazu Referate einer Vortragsstagung der GDCh-Fachgruppe Makromolekulare Chemie in *Angew. Makromol. Chem.* 109/110 (1982) 1-295.
- [16] Vgl. Übersichtsreferate in *Kunststoffe* 73 (1983), im Druck.
- [17] Tagungsbericht in *Kunststoffe* 72 (1982) 7.
- [18] V. Martin, J. Klein, *Erdoel Erdgas Z.* 95 (1979) 164.
- [19] H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 99.
- [20] H. Steppan, G. Buhr, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 455.
- [21] H. Ringsdorf, H. Schneller, *Br. Polym. J.* 13 (1981) 43.
- [22] H. Finkelmann, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1 (1980) 31.
- [23] G. Wegner, *Angew. Chem.* 93 (1981) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 361.
- [24] G. Manecke, W. Storck, *Angew. Chem.* 90 (1978) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 657.
- [25] B. P. Sharma, L. F. Bailey, R. A. Messing, *Angew. Chem.* 94 (1982) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 837.