

Biologisch abbaubare Werkstoffe – Natur oder Petrochemie?

Stefan Mecking*

Stichwörter:

Grüne Chemie · Kunststoffe · Petrochemie · Polymere · Umweltchemie

Natürlich vorkommende Polymere werden seit langem als Werkstoffe verwendet, wegen ihrer eingeschränkten thermoplastischen Verarbeitbarkeit jedoch nur begrenzt. In jüngerer Zeit hat die mikrobielle Synthese von Polyestern unmittelbar aus Kohlenhydraten starkes Interesse gefunden. Polymilchsäure wird auf der Basis von durch Fermentation herstellter Milchsäure seit kurzem sogar im großtechnischen Maßstab hergestellt, womit erstmals ein Polyester auf der Basis nachwachsender Rohstoffe als Massenkunststoff zur Verfügung steht. Die biologische Abbaubarkeit eines Materials ist unabhängig von dessen Herkunft, und bioabbaubare Polymere können ebenso auf der Basis fossiler Rohstoffe hergestellt werden. Eine Betrachtung der Kohlendioxid-Emission und des Verbrauchs nichterneuerbarer Ressourcen über den gesamten Lebenszyklus eines Produktes fällt derzeit nicht unbedingt zugunsten von Materialien auf der Basis nachwachsender Rohstoffe aus, denn außer den für die Materialsynthese verwendeten Rohstoffen ist die zur Erzeugung der benötigten Energie herangezogene Rohstoffbasis entscheidend.

Einführung

Die Entstehung und der Erfolg der Chemie als Wirtschaftszweig in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts war eng mit der Einführung fossiler Rohstoffe als Synthesebasis verbunden. Mit synthetischen Farbstoffen auf Kohlebasis anstelle der nur in sehr begrenzter Menge verfügbaren natürlichen Farbstoffen wurden lichtechte, beständige Farben erstmals für breitere Bevölkerungsschichten zugänglich. Heute sind fossile Rohstoffe in Form von Erdöl und Erdgas mit einem Anteil von mehr als 90 % die mit Abstand bedeutendsten Rohstoffe der Chemie. Nach Energiezu-

gung (54 % in den OECD-Ländern) und Transport (35 %) steht die chemische Industrie als Verbraucher mit 12 % an dritter Stelle; zu etwa gleichen Teilen werden Erdöl und Erdgas hier als Rohstoff im engeren Sinne und als Energieträger eingesetzt.^[1] In der chemischen Industrie wird der Rohstoffanteil zu einem Großteil zu Polymeren umgesetzt. Für den Siegeszug synthetischer Massenkunststoffe in den vergangenen 50 Jahren ist, neben der verlässlichen Rohstoffbasis und den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten als Werkstoffe, die thermoplastische Verarbeitbarkeit ein entscheidender Faktor. Die Verarbeitung aus der Schmelze ermöglicht eine kostengünstige und umweltfreundliche Herstellung unterschiedlichster Massenprodukte wie Folien, Hohlkörper oder Formteile.

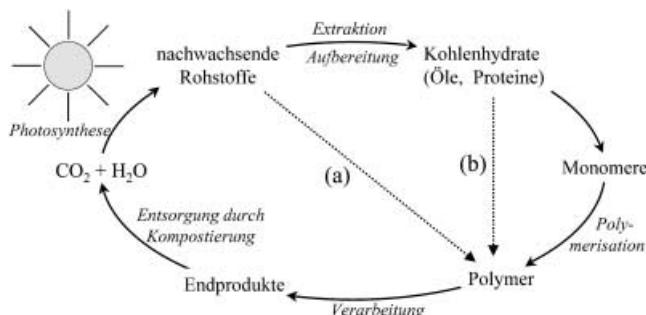
Nach der Ölkrise 1973 wurde die Erschließung anderer Rohstoffquellen wie Biomasse propagiert und intensiv untersucht. Mit dem Absinken der Ölpreise sank auch das öffentliche Interesse wieder. Aufgrund der aktuellen geopolitischen und wirtschaftlichen Entwicklungen sind die Nachteile der Abhängigkeit von Erdöl sowie dessen begrenzte Verfügbarkeit wieder stärker ins Blickfeld gerückt. Die Reichweite der mit konventioneller Technik förderbaren nachgewiesenen Reserven wird derzeit auf 40 Jahre geschätzt.^[2] Zwar waren derartige Schätzungen in der Vergangenheit stets zu niedrig und können als pessimistisch betrachtet werden, es ist jedoch unstrittig, dass die Abhängigkeit von den Erdölreserven im Nahen Osten künftig stark zunehmen wird. Außerdem hat die Entstehung des Treibhausgases CO₂ aus fossilen Rohstoffen schwer abschätzbare,

[*] Priv.-Doz. Dr. S. Mecking^[+]

Institut für Makromolekulare Chemie und
Freiburger Materialforschungszentrum
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Stefan-Meier-Straße 31, 79104 Freiburg (Deutschland)
Fax: (+49) 761-203-6319
E-mail: stefan.mecking@uni-konstanz.de

[+] Neue Adresse: Universität Konstanz
Fachbereich Chemie
78457 Konstanz (Deutschland)

irreversible Folgen für das Weltklima. Bei der Entsorgung von Kunststoffen durch Deponierung wäre aufgrund des sehr langsamem Abbaus der Deponieraum auf unabsehbare Zeit belegt. Ein Kreislauf nach Schema 1 auf Basis nachwachsender Rohstoffe scheint also ideal und entspricht dem gesellschaftlichen Wunsch nach „Natürlichkeit“.



Schema 1. Schematischer Stoffkreislauf für aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellte, biologisch abbaubare Werkstoffe.

Im Folgenden wird zunächst der Begriff der biologischen Abbaubarkeit definiert. Vorgestellt werden die Synthesen und Eigenschaften biologisch abbaubarer Werkstoffe auf Basis natürlich vorkommender Polymere, mikrobiell synthetisierter Polyester, aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellter Milchsäure als Monomer und petrochemischer Monomere. Abschließend werden Werkstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe und auf petrochemischer Basis hinsichtlich ihrer ökologischen Eigenschaften gegenübergestellt.

Biologische Abbaubarkeit

Biologisch abbaubare Werkstoffe (BAWs) wecken derzeit starkes Interesse. Dabei sollten biologische Abbaubarkeit und eine Herstellung auf Basis nachwachsender Rohstoffe auseinander gehalten werden. Zwar sind natürlich vorkom-



Dr. Stefan Mecking, geboren 1966, studierte Chemie an der RWTH Aachen. Er promovierte 1994 in der Arbeitsgruppe von W. Keim. Nach einem Postdoc-Aufenthalt in der Gruppe von M. Brookhart als Feodor-Lynen-Stipendiat trat er in die zentrale Forschung der Hoechst AG in Frankfurt als Laborleiter ein. 1998 wechselte er an das Freiburger Materialforschungszentrum und das Institut für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, wo er 2002 habilitierte. Im Mittelpunkt seiner Forschungsaktivitäten stehen die katalytische

Polymerisation in wässrigen Systemen, katalytisch oder biologisch aktive kolloidale Hybride von Polymeren mit Nanopartikeln sowie die Rückgewinnung löslicher Katalysatoren. Seine Arbeiten wurden kürzlich mit dem BASF Catalysis-Award 2003, dem DECHEMA-Hochschullehrer-Nachwuchspreis, einem Hermann-Schnell-Stipendium, der Otto-Roelen-Medaille und einem Chemiedozenten-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie ausgezeichnet.

mende Polymere, wie Cellulose oder Naturkautschuk, auch bioabbaubar; die Abbaubarkeit eines chemischen Stoffes ist jedoch unabhängig davon, ob dieser aus nachwachsenden Rohstoffen oder petrochemisch synthetisiert wurde.

Zur Definition der biologischen Abbaubarkeit existiert seit 1998 eine Deutsche Industrienorm zur „Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen“ (Abbildung 1).^[3,4] Ne-



Abbildung 1. Zertifizierungssymbol für nach DIN 54900 biologisch abbaubare Kunststoffe.

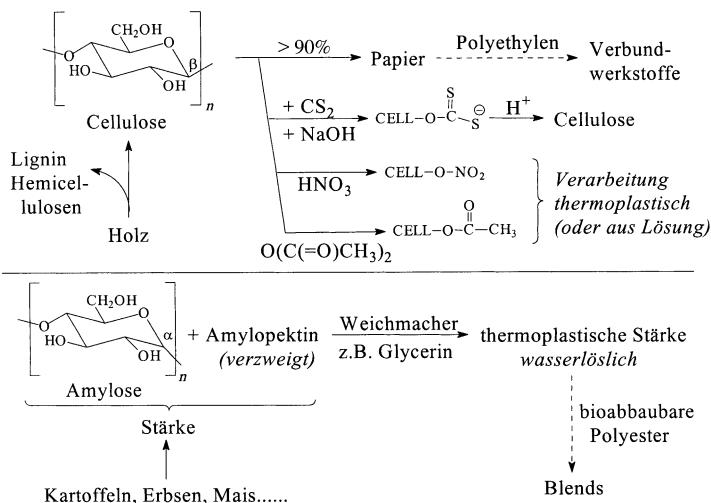
ben der chemischen Prüfung (z. B. auf Schwermetalle) erfolgt eine Prüfung auf vollständige biologische Abbaubarkeit in Laborversuchen, die Prüfung unter praxisrelevanten Bedingungen und Qualität der erhaltenen Komposte sowie die Prüfung der Ökotoxizität der Komposte gegenüber Sommergerste, Regenwurm und Daphnien. Um als biologisch abbaubar zu gelten, müssen im Laborversuch $\geq 60\%$ des organischen Kohlenstoffs in maximal sechs Monaten umgesetzt werden; in einer Praxisanlage der Kompostierung müssen außerdem in drei Monaten mehr als 90 % des Kunststoffes zu Bruchstücken $< 2\text{ mm}$ abgebaut werden.

Neben natürlich vorkommenden Polymeren stehen derzeit mikrobiell oder chemisch synthetisierte Polyester als biologisch abbaubare Werkstoffe im Mittelpunkt des Interesses. Ihr Abbau erfolgt in zwei Stufen: Zunächst erfolgt eine extrazelluläre enzymatische oder chemische Hydrolyse zu niedermolekularen Bruchstücken, teilweise bis zu den Monomeren. Diese können durch Zellen resorbiert und letztlich zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden. Da die Erosion in den amorphen Bereichen des Polymers in der Regel wesentlich schneller erfolgt als in den kristallinen, haben Kristallinität und Kristallitgröße entscheidenden Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit.^[5] Dass sich unter den traditionellen Polyestern und Polyamiden Strukturen mit einer hohen Kristallinität durchgesetzt haben, ist offensichtlich in erster Linie auf deren gute mechanische Eigenschaften zurückzuführen, die beispielsweise den Einsatz in Fasern und Formteilen ermöglichen. Darüber hinaus erscheint es plausibel, dass gerade die schlechte Abbaubarkeit und die damit verbundene Stabilität gegenüber unerwünschten Umwelteinflüssen früh zur Etablierung dieser Strukturen in der Kunststoffindustrie geführt hat.

Natürlich vorkommende Polymere

Jährlich werden durch Photosynthese über 10^{11} t Biomasse erzeugt, überwiegend Cellulose, Stärke, andere Poly-

saccharide und Lignin. Papier ist seit über 2000 Jahren bekannt. Die heutige Jahresproduktion von Papier und Karton übersteigt mit 320×10^6 t weltweit deutlich die Gesamtproduktion aller petrochemischen Kunststoffe (200×10^6 t).^[6] Die Hydrophilie und daraus resultierende Wassersensitivität der mechanischen Eigenschaften schränkt die Anwendungsbreite als Werkstoff jedoch ein – eine durchgeweichte Papiertüte ist von eingeschränktem Nutzen. Darüber hinaus ist Cellulose im Gegensatz zu Massenkunststoffen wie Polyolefinen nicht thermoplastisch verarbeitbar. Cellulosefasern werden für Textilien (Viskose) oder Folien (Cellophän) aus Lösung durch Zersetzung von Cellulose-Xanthogenat hergestellt (Schema 2).^[7,8] Durch Derivatisie-



Schema 2. Werkstoffe auf der Basis von Cellulose und Stärke.

rung können zwar thermoplastisch verarbeitbare Werkstoffe wie Celluloseacetat oder Celluloid (Cellulosenitrat mit Campher als Weichmacher) erhalten werden.^[8,9] Hierzu ist jedoch ein zusätzlicher Syntheseschritt erforderlich, bei dem heute fossile Rohstoffe eingesetzt werden, und diese Derivate sind schlechter abbaubar als unmodifizierte Cellulose.

Zellstoff (überwiegend aus Cellulose bestehend) für die Papierherstellung oder als Chemierohstoff wird aus Holz durch Abtrennung von Hemicellulosen und Lignin gewonnen. Die derzeit praktizierten Verfahren zur Zellstoffgewinnung sind mit erheblichen Energieaufwand, Wasserverbrauch und meist auch mit Umweltbelastungen, z.B. durch Schwermetallverbindungen, verbunden.^[10] Dementsprechend weisen etwa Tragetaschen aus Papier hinsichtlich der ökologischen Gesamtauswirkungen keine Vorteile gegenüber Polyethylen-Tragetaschen auf.^[11]

Verbundwerkstoffe können die mechanischen Eigenschaften des kostengünstigen Zellstoffes mit der Wasserbeständigkeit von Polyethylen kombinieren. In Getränkeverpackungen („Tetrapak“) schützt ein dünner beidseitiger Polyethylenfilm den Karton. Beim „Recycling“ wird der Zellstoff herausgelöst und hinsichtlich der Faserqualität weniger anspruchsvollen Anwendungen zugeführt; das Polyethylen wird unter Energiegewinnung verbrannt.^[12]

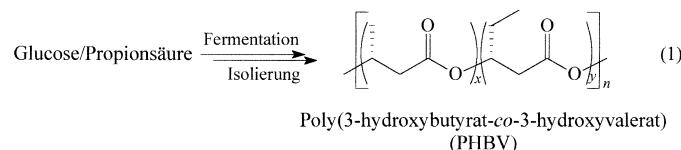
Stärke ist im Gegensatz zu Cellulose auch in unmodifizierter Form bei einem bestimmten Wassergehalt thermoplastisch verarbeitbar. Neben der Wasserempfindlichkeit stellen aber die mechanischen Eigenschaften von Stärke eine Einschränkung dar. Durch Blenden mit thermoplastischen Kunststoffen wie Polyethylen oder Polyester entstehen jedoch diesbezüglich bessere Materialien. Blends mit biologisch abbaubaren Polyestern sind vollständig kompostierbar. Solche Blends werden von der Firma Novamont unter der Bezeichnung „Mater-Bi“ derzeit in der Größenordnung von 20000 t pro Jahr produziert.^[13]

Natürlich vorkommende Polymere üben in lebenden Organismen vielseitige Funktionen aus und sind hochattraktive Werkstoffe. Ihre Verwendung als Werkstoffe ist im Sinne von Schema 1 eine günstige „Abkürzung“ (Weg a). Die Notwendigkeit der Isolierung aus Biomasse und ihre begrenzte Verarbeitbarkeit sind jedoch nachteilig. Daher haben auch andere – mikrobiell oder chemisch hergestellte – thermoplastische BAWs (meist Polyester) in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen.^[14,15,16]

Mikrobiell synthetisierte Polyester

Poly(3-hydroxybutyrat) (PHB) wird von verschiedenen Bakterien durch Fermentation von Kohlenhydraten bei kontrollierter Nährstoffzufuhr gebildet. Es dient als Energiespeicher – wie auch Stärke oder Glycogen in anderen Organismen – und findet sich im Cytoplasma in Form von etwa 0.5 µm großen Körnchen. Unter bestimmten Fermentationsbedingungen können bis zu 90 % Polymer bezogen auf die Bakterien-Trockenmasse akkumuliert werden. Zur Isolierung des PHB müssen die Zellwände durch Scherung oder enzymatische Verdauung aufgebrochen und das Polymer extrahiert werden. Diese Extraktion kann durch Waschen in Zentrifugen oder mit organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan erfolgen.^[17]

Bereits in den 1960er Jahren wurde PHB zeitweise in Kilogramm-Mengen produziert, schon damals im Hinblick auf seine kommerzielle Verwertung als biologisch abbaubarer, aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellter Kunststoff.^[18] In Folge der Ölkrise 1973 wurde PHB wieder intensiver untersucht, und es gelang, Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerat) (PHBV) fermentativ herzustellen [Gl. (1)].^[19] Während stereoreguläres PHB bei 180°C



schmilzt, liegt der Schmelzpunkt von PHBV mit 25 Mol-% Hydroxyvalerat-Einheiten bei nur 137°C. Dadurch ist eine thermoplastische Verarbeitung leichter möglich. Zudem wird die mechanische Stabilität (Schlagzähigkeit) um eine Größenordnung erhöht. Die Eigenschaften sind mit denen von Polypropylen vergleichbar. Mit der Stabilisierung der Ölpreise sank das Interesse an der kommerziellen Verwertung

zunächst wieder, Ende der 1980er Jahre wurde PHBV jedoch unter dem Handelsnamen Biopol durch ICI kommerzialisiert. In Deutschland wurde eine blasenförmige Shampooflasche auf den Markt gebracht. Eine mögliche weitere Anwendung ist die Herstellung von Fischernetzen, die bei Verlust auf den Meeresboden absinken und dort abgebaut werden. 1996 wurde die Biopol-Technologie von Monsanto übernommen; dort wurde die direkte Synthese von Polyhydroxyalkanoaten in transgenen Pflanzen intensiv untersucht. Die Produktion durch Monsanto wurde 1998 eingestellt.^[20,17c] Von der Firma Biomer in München wird PHB mit eigenen Bakterienstämmen seit 1994 produziert, derzeit im Tonnenmaßstab. Der Preis liegt bei 15 bis 20 € pro kg. Eine Anwendung ist der Bau von abbaubaren Feuerwerksraketen-Teilen.^[21]

Die direkte Synthese von PHB aus Kohlenhydraten ist im Sinne von Schema 1 wiederum eine „Abkürzung“ (Weg b). Nachteile der bisherigen Synthesen von Polyhydroxybutyraaten sind die aufwändige Isolierung des Polymers sowie der notwendige Einsatz von Glucose als relativ teures Substrat, das mit recht niedriger Ausbeute zu PHBV umgesetzt wird (ca. 40%). Maßgeschneiderte, hinsichtlich des Substrats anspruchslosere Bakterien oder eine direkte Produktion von PHB in genetisch veränderten Pflanzen wären künftig mögliche Alternativen.^[22]

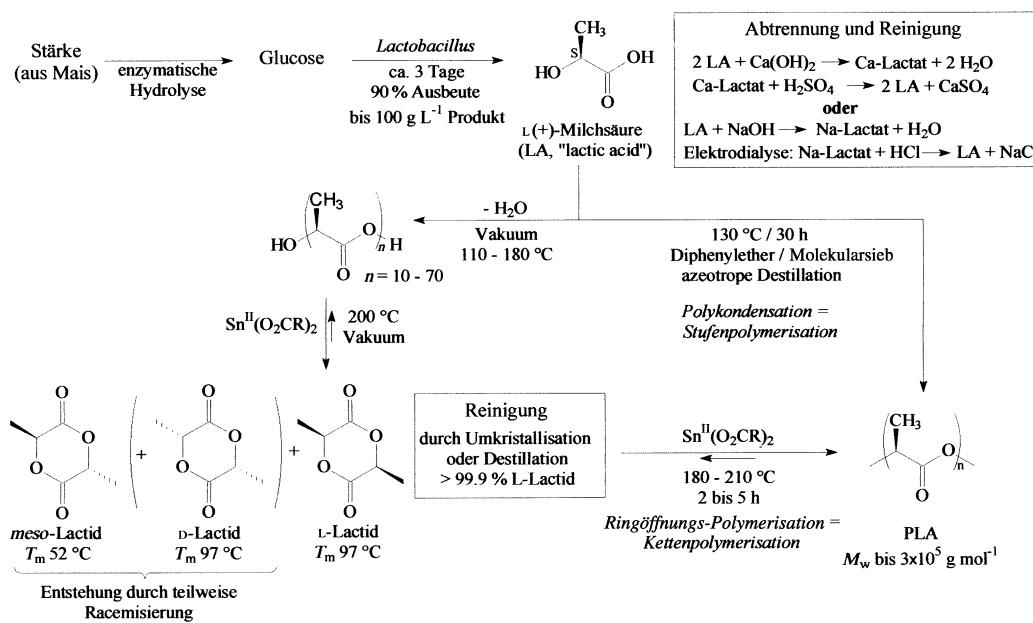
Polymilchsäure

Die Synthese höhermolekularer Polymilchsäure (PLA) wurde bereits 1932 von Carothers et al. beschrieben.^[23] Seit den 1970er Jahren werden von Milchsäure und Glycolsäure abgeleitete Copolymeren im medizinischen Bereich eingesetzt, z.B. als abbaubare Matrizes für die langsame Abgabe von Wirkstoffen.^[24] Eine breitere Anwendung als biologisch abbaubarer Werkstoff wurde jedoch erst in jüngster Zeit realisiert.

Gegenüber chemischen Synthesen von Milchsäure dominiert die biotechnologische Herstellung durch Fermentation von Kohlenhydraten, die beide Enantiomere mit hoher Stereoselektivität liefert. Die Abtrennung der Milchsäure erfolgt dabei in herkömmlichen Verfahren durch Fällung als Calciumsalz mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und anschließendes Lösen mit H_2SO_4 . Dabei fällt je Kilogramm Milchsäure etwa ein Kilogramm Gips an. Umweltfreundlicher sind Membranverfahren wie die Elektrodialyse.^[25]

Die direkte Synthese von PLA durch Polykondensation von Milchsäure ist mit den für Stufenpolymerisationen typischen Einschränkungen behaftet:^[26] Aufgrund des Zusammenhangs $DP_n = 1/(1-p)$ zwischen Polymerisationsgrad DP_n und Umsatz p werden hohe Molekulargewichte erst bei sehr hohen Umsätzen erreicht (> 99 % Umsatz für einen Polymerisationsgrad von 100); monofunktionelle Verunreinigungen wie Ethanol oder Essigsäure aus der Fermentation schränken die erreichbaren Molekulargewichte ein.^[27] Durch Einsatz hochreiner Milchsäure und azeotrope Entfernung des gebildeten Wassers wird jedoch hochmolekulare PLA ($M_w = 3 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) erhalten. Die Verwendung von Lösungsmitteln wie Diphenylether ist nachteilig gegenüber lösungsmittelfreien Verfahren. Bei Mitsui wurde ein derartiges Verfahren zur technischen Reife entwickelt.^[28]

Die 1997 durch Dow Chemical und das Agrarunternehmen Cargill begründete CargillDow stellt PLA durch Ringöffnungs-Polymerisation des dimeren Lactids her. Letzteres wird in Gegenwart von Sn^{II} -Carboxylaten oder -Alkoxyaten über die Zwischenstufen linearer Oligomere erhalten (Schema 3). Durch Destillation oder Kristallisation können aus L-Lactid geringe Verunreinigungen des meso-Lactids abgetrennt werden, dessen Entstehung auf teilweise Racemisierung während der Oligomersynthese und Cyclisierung zurückzuführen ist. Dies ist von Bedeutung, da die Polymer-eigenschaften stark von der Stereostruktur abhängen. Durch kontinuierliche Destillation kann reines L-Lactid mit über



Schema 3. Herstellung von Polymilchsäure (PLA).

99.9 % Reinheit in großem Maßstab erhalten werden. Die Ringöffnungs-Polymerisation führt als Kettenpolymerisation schnell zu hochmolekularen Polymeren. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, existiert nur ein kleines Temperaturfenster für ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit und ein möglichst vollständig auf Seite des Polymers liegendes Gleichgewicht. Ein kleiner Anteil Lactid verbleibt daher meist im Polymer. Die Polymerisation kann anionisch, kationisch oder nach einem Koordinations-Mechanismus erfolgen. Die Koordinations-Polymerisation in Gegenwart von Sn^{II} -Octanoat erfolgt schnell und mit geringer Racemisierung.^[29] Toxikologisch gelten Spuren von Sn^{II} -Octanoat für die meisten Kunststoff-Anwendungen als unbedenklich. Technisch erfolgt die Polymerisation in der Schmelze oder auch im Festkörper.

PLA ist ein transparenter, steifer Thermoplast mit einer Glasübergangstemperatur um 60 °C und einem Schmelzbe- reich von 170 bis 180 °C. Der hohe Modul ist dem von PET oder Cellophan vergleichbar. Durch gezielten Einbau von *meso*-Lactid kann die Stereoregularität erniedrigt werden, um ein weicheres Material zu erhalten. Die in einem breiten Bereich variierbare Schmelzviskosität erlaubt beispielsweise Spritzguss-Verarbeitung, Schmelzspinnen, Foliengießen und Thermoformen. Unter den zahlreichen möglichen Anwendungen (Abbildung 2) werden steife Verpackungen und



Abbildung 2. Beispiele für Anwendungen von Polymilchsäure. Links: Schalen für Lebensmittelverpackungen; rechts: Kissenbezüge. Fotos: CargillDow.

Faseranwendungen besonders intensiv erforscht. Kleidungsstücke aus PLA sollen einen höheren Tragekomfort und eine bessere Formbeständigkeit als PET oder Baumwolle aufweisen.^[30,32]

CargillDow hat im April 2002 in Blair, Nebraska, eine PLA-Anlage mit 140000 t Jahreskapazität in Betrieb genommen (Handelsname NatureWorks).^[31] Als Rohstoff dient Stärke aus Mais, die zu Glucose hydrolysiert wird.^[32] Mitsui vertreibt in Japan PLA unter dem Handelsnamen LACEA.^[28,33]

Aliphatische Polyester und Polyesteramide

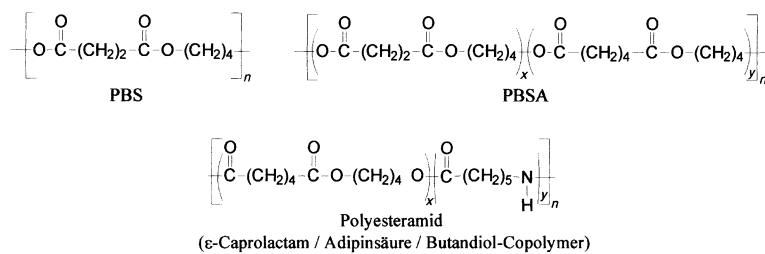
Polyester aus Terephthalsäure und Ethylenglycol (PET) oder 1,4-Butandiol (PBT) finden als petrochemische Massenkunststoffe breite Anwendung.^[34] Sie sind nicht biologisch

abbaubar. Rein aliphatische Polyester dagegen sind bioabbaubar, wie seit den 1960er Jahren bekannt ist.^[35]

Für die Auswahl der bei der Synthese solcher rein aliphatischen Polyester eingesetzten Dicarbonsäuren und Diole (oder Lactone) sind neben deren Verfügbarkeit der Schmelzpunkt der Polyester, der für die meisten Anwendungen deutlich oberhalb von Raumtemperatur liegen sollte ($\gtrsim 80^{\circ}\text{C}$), sowie die Kristallisationstemperatur einschränkende Kriterien. Poly(butylen-succinat) (PBS) weist einen Schmelzpunkt von 114 °C auf und kristallisiert bei etwa 75 °C. Geblasene Folien haben ähnliche mechanische Eigenschaften wie die weit verbreiteten Folien aus Hochdruck-Polyethylen (LDPE). Der Einbau von Adipinsäure in Poly(butylensuccinat-*co*-butylenadipat) (PBSA) erhöht die Abbaugeschwindigkeit durch Verringerung der Kristallinität, allerdings können die niedrigen Kristallisationstemperaturen von Nachteil sein. PBS und PBSA werden von Showa Denko unter der Bezeichnung Bionolle angeboten.

Polyamide wie Nylon-6 und Nylon-6,6 werden im großen Maßstab hergestellt. Wie PET sind diese teilkristallinen Polyamide biologisch nur sehr langsam abbaubar. Aliphatische Polyesteramide sind dagegen bei ausreichendem Estergehalt und einer statistischen Verteilung der Amid- und Esterfunktionen biologisch abbaubar. Copolymere aus ϵ -Caprolactam (ca. 60 Gew.-%), Adipinsäure und Butandiol weisen ähnliche mechanische Eigenschaften und Schmelzpunkte wie LDPE auf und sind für Folienanwendungen geeignet. Copolymere aus Hexamethylendiamin, Adipinsäure, Butandiol und Diethylenglycol (Amidgehalt 40 Gew.-%) kommen dagegen aufgrund ihrer höheren Festigkeit für Spritzgussartikel, wie Blumentöpfe oder Einwegbestecke, sowie für Fasern in Betracht. Wie PBS und PBSA werden auch die aliphatischen Polyesteramide auf petrochemischer Basis hergestellt. Die Polymere sind gemäß der vorgenannten DIN V 54900 biologisch abbaubar.

Polyesteramide wurden von Bayer von 1997 bis 2001 unter dem Namen BAK verkauft.^[36] Als Grund für die Einstellung des Geschäfts wurde, in Kombination mit den stets hohen Kosten für die Etablierung eines neuen Kunststoffes am Markt, die Benachteiligung von biologisch abbaubaren



Werkstoffen auf petrochemischer Basis gegenüber solchen aus nachwachsenden Rohstoffen seitens des Gesetzgebers genannt.^[37]

Aliphatisch-aromatische Polyester

Von unterschiedlichen Firmen werden derzeit Copolyester von Adipinsäure und Terephthalsäure mit Butandiol

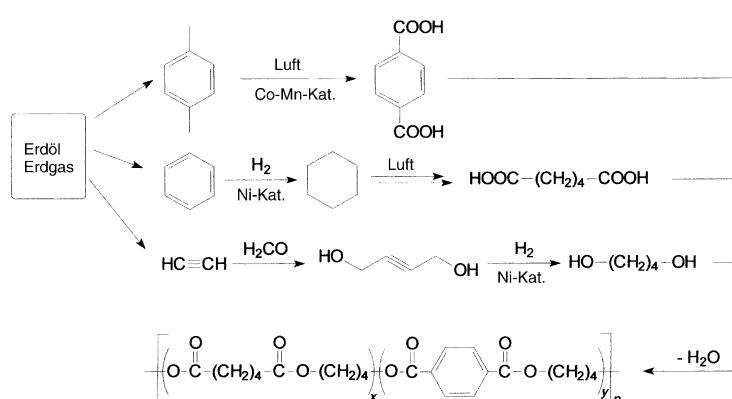
vermarktet (BASF: Handelsname Ecoflex; DuPont: Biomax; Eastman Chemical: Eastar Bio).^[38] Im Gegensatz zu herkömmlichen Terephthalsäure-Copolymeren (PET und PBT) sind diese biologisch abbaubar, die Kettensteifigkeit wird aber durch den Terephthalsäure-Anteil gegenüber dem der im vorhergehenden Abschnitt diskutierten rein aliphatischen Polyester erhöht.^[39] Die Monomere werden petrochemisch hergestellt (Schema 4).^[40]

Bei Ecoflex handelt es sich um ein statistisches Copolymer, das etwa gleiche Anteile Adipinsäure und Terephthalsäure enthält. Der Glasübergang erfolgt bei -30°C , der Schmelzbereich liegt bei $110\text{--}115^{\circ}\text{C}$. Als weicher Kunststoff ähnelt es in seinen physikalischen und mechanischen Eigenschaften LDPE und kann auf konventionellen Maschinen für LDPE verarbeitet werden (Abbildung 3).

Das Material wird für kompostierbare Verpackungsfolien, Landwirtschaftsfolien, hydrophobe Schutzbeschichtung für Lebensmittelverpackungen aus Stärkeschaum oder Papier sowie für Stärke-Blends vermarktet (Abbildung 4).^[41] Copo-



Abbildung 4. Beispiele für Anwendungen von aliphatisch-aromatischen Copolyestern. a) Folie aus Ecoflex. b) Beschichteter Papierbecher. c) Als Müllbeutel verwendbare Einkaufstasche aus Mater-Bi (Stärke-Blend). Fotos: BASF AG (a,b) und Novamont (c).



Schema 4. Herstellung aliphatisch-aromatischer Polyester aus fossilen Rohstoffen.

lyester mit höheren Terephthalsäure-Anteilen sollen auch für Faseranwendungen geeignet sein.^[38c] Ecoflex wird derzeit in einer Pilotanlage mit einer Kapazität von 8000 t pro Jahr



Abbildung 3. Folienblasen aus aliphatisch-aromatischem Copolyester (Ecoflex). Foto: BASF AG.

hergestellt. Auch dieser aliphatisch-aromatische Polyester ist gemäß DIN V 54900 biologisch abbaubar. Dabei wird eine vollständige Hydrolyse zu den Monomeren beobachtet, die weiter zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden.^[42]

Rieger et al. berichteten 2002 über eine Synthese von bioabbaubaren Polyhydroxybutyrat (PHB) durch Cobalt-katalysierte alternierende Copolymerisation von Kohlenmonoxid mit Propylenoxid.^[43a] Zwar sind die bislang erreichbaren Molekulargewichte mit maximal $5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ^[43b] relativ niedrig, und die Synthese im technischen Maßstab steht noch aus (im Unterschied zu den anderen vorgestellten Polymeren), es handelt sich jedoch zweifellos um eine interessante Alternative auf Basis klassischer petrochemischer Grundchemikalien zur bereits diskutierten mikrobiellen Synthese von PHB.

Natur oder Petrochemie?

Hinsichtlich der Rohstoffquelle können biologisch abbaubare Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe wie auch auf petrochemischer Basis hergestellt werden. Für die Durchsetzung am Markt ist in erster Linie der Preis entscheidend. Der Verbraucher mag zwar bereit sein für eine bioabbaubare Verpackung einen geringfügig mehr zu zahlen, diese Bereitschaft hält sich aber in Grenzen. Die Tatsache, dass heute eine unüberschaubare Vielfalt von Konsumgütern mit – tatsächlichen oder vermeintlichen – ökologischen Meriten wirbt, trägt sicherlich dazu bei. Auch wenn Preisangaben aufgrund variabler Rohstoffkosten, der Abhängigkeit der Gestaltungskosten von der Anlagengröße, Marketingstrategien usw. immer nur Momentaufnahmen sind, ist die aktuelle Situation dennoch aufschlussreich. Ecoflex, das von der BASF in einer Pilotanlage mit einer Kapazität von 8000 t pro Jahr hergestellt wird, liegt mit 3.10 € pro kg preislich im Bereich technischer Kunststoffe.^[44] Die großtechnisch hergestellte PLA ist von CargillDow derzeit für unter 2.20 € pro kg

erhältlich.^[45] Zum Vergleich schwankte der Preis von PET in den letzten Jahren zwischen 1 und 1.50 € pro kg, Polyethylen kostet zurzeit etwa 0.80 € pro kg.^[52] Damit rückt ein biologisch abbaubarer Werkstoff auf Basis nachwachsender Rohstoffe erstmals in den Preisbereich von Massenkunststoffen. In Deutschland könnten geringere vorgeschriebene Gebühren für die Entsorgung über den Bioabfall einen Kostenvorteil für biologisch abbaubare Werkstoffe gegenüber herkömmlichen Kunststoffen ergeben.^[46] Ein Modellversuch in Kassel von Mai 2001 bis Ende 2002 gab unter anderem Aufschluss über die Zuverlässigkeit der Trennung bioabbaubarer Kunststoffe von herkömmlichen Materialien durch den Verbraucher.^[47] An dieser Stelle sei als Beispiel für den Einfluss gesetzlicher Regularien erwähnt, dass es in Deutschland derzeit nur erlaubt ist bioabbaubare Kunststoffe über die Bioabfallsammlung zu entsorgen, wenn diese ausschließlich aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt wurden – obwohl deren ökologische Vorteile strittig sind, wie der folgende Absatz aufzeigt.

Die Herstellung von Polymilchsäure als Beispiel ist hinsichtlich der Rohstoffbasis in erster Näherung ein vollständiger Kreislauf nach Schema 1. Vernachlässigt ist hierbei jedoch vor allem die für die Herstellung von Dünger und Pestiziden, Transporte von Rohstoffen und Zwischenprodukten sowie die für die Kunststoffproduktion aufgewendete Energie, die derzeit überwiegend aus fossilen Brennstoffen gewonnen wird. Nach Angaben von CargillDow^[32,48] werden für die Herstellung von 1 kg PLA-Granulat (Schema 5; Schritte von CO₂ bis Polymer in Schema 1) derzeit 57 MJ Energie aus fossilen Brennstoffen verbraucht. Zum Vergleich erfordert 1 kg PET oder auch 1 kg LDPE 80 MJ Energieäquivalent.^[49] Letzteres entspricht 2 kg Erdöl, wobei etwa die Hälfte nicht zur Energiegewinnung verbrannt, sondern als chemischer Rohstoff für die Polymersynthese dient. Die bei der PLA-Synthese vergleichsweise höhere Menge an freigesetztem CO₂ aus fossilen Brennstoffen wird durch den Verbrauch von CO₂ bei der Photosynthese der als Rohstoff eingesetzten Biomasse in etwa kompensiert.^[48,49] Die Bilanz für das mikrobiell hergestellte Polymer PHB ist bei Produktion nach dem Stand der Technik nicht besser.^[50]

Betrachtet man den weiteren Lebensweg der Polymere, so ist die häufig propagierte Entsorgung durch Kompostierung nicht notwendigerweise das günstigste Szenario: Bei der Verbrennung wird gegenüber der Kompostierung bei etwa gleicher CO₂-Freisetzung Energie gewonnen, bei der Deponierung von nichtabbaubaren Kunststoffen wird immerhin kein CO₂ freigesetzt (die Vergärung organischer Abfälle zu Methan, das zur Energiegewinnung eingesetzt wird, weist eine bessere Energiebilanz als die Kompostierung auf, sie wird bislang nur vereinzelt betrieben). Interessant ist in diesem Zusammenhang der provokative Vorschlag, Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe, die trotz ihrer prinzipiellen biologisch Abbaubarkeit unter typischen Deponiebedingungen sehr stabil sein können, nach ihrer Verwendung durch Deponierung zu entsorgen und damit eine günstigere CO₂-Bilanz zu bewirken.^[51]

Biologisch abbaubare Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen sind also nicht per se so „grün“, wie es auf den ersten Blick vielleicht erscheinen mag. Prinzipiell ökologisch unsinnig sind sie aber sicherlich nicht. Wesentlicher als die Rohstoffquelle für die Synthese des Polymers ist die Quelle der zur Herstellung benötigten Energie. Bei überwiegender Verwendung nichtfossiler Energiequellen wie Wasserkraft, Windkraft und Solarenergie (oder Kernenergie, die aber bekanntlich aus anderen Gründen umstritten ist) zur Deckung des Gesamtenergiebedarfs könnten Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen eine deutlich günstigere Bilanz aufweisen als petrochemische Produkte, die auf fossilen Rohstoffen basieren. CargillDow hat angekündigt, bei der Herstellung von Polymilchsäure künftig Windenergie nutzen sowie die ökologische und ökonomische Bilanz durch Einsatz von Pflanzenabfällen wie Stängeln und Blättern anstelle von Mais zu verbessern. Dabei sollen die Cellulose und Hemicellulose als Rohstoffbasis dienen und das Lignin zur Energieerzeugung verbrannt werden.^[48]

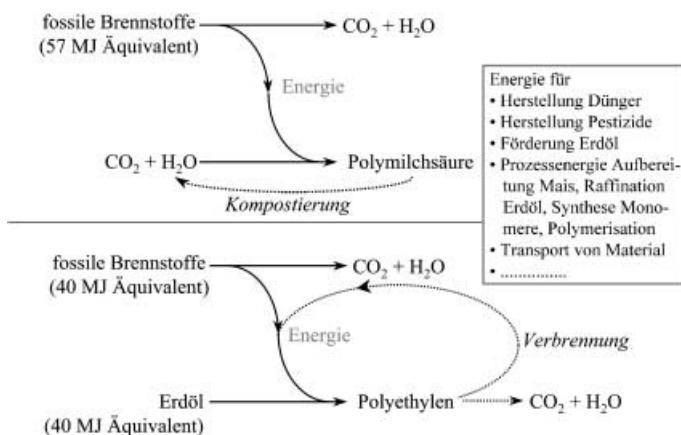
Darüber hinaus muss die Gesellschaft weiterhin in möglichst rationaler Diskussion solch unterschiedliche Faktoren gegeneinander abwägen wie die Emission von Treibhausgasen, die Umweltbelastung durch Pestizide oder auch die Ölgewinnung, die Freisetzung von Schadstoffen aus Kompost oder aus Deponien, den Flächenverbrauch für die Landwirtschaft oder die Bereitschaft, geringfügig höhere Preise zu zahlen. Teilweise schaffen bereits landesspezifische, komplexe gesetzliche Regularien enge Vorgaben, wie etwa in der EU.

Unabhängig von diesen Betrachtungen ermöglichen die in den vergangenen zehn Jahren entwickelten biologisch abbaubaren Werkstoffe Nischenanwendungen, die Abbaubarkeit zwingend erfordern. Darüber hinaus sind, jenseits von Abbaubarkeit und Rohstoffquelle, neu verfügbare Polymere wie Polymilchsäure und aliphatisch-aromatische Copolyester auch wegen ihres Eigenschaftsprofils interessante Werkstoffe.

Eingegangen am 9. April 2003 [M1655]

[1] International Energy Agency: *Energy Balances of OECD Countries 1999–2000*, 2002.

[2] BP Statistical Review of World Energy, 51. Ausgabe, 2002.



Schema 5. Derzeitige Rohstoff- und CO₂-Bilanz für Polymilchsäure und Polyethylen bei Entsorgung der Polymilchsäure durch Kompostierung und des Polyethylens durch Verbrennung.

- [3] DIN V 54900 „Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen“.
- [4] Zur Diskussion des Begriffes „Bioabbaubar“ anhand von Verpackungsfolien: a) H. Haschke, I. Tomka, A. Keilbach, *Monatsh. Chem.* **1998**, *129*, 253–279; Übersicht der Prüfmethoden: b) A. Calmon-Decriaud, V. Bellon-Maurel, F. Silvestre, *Adv. Polym. Sci.* **1998**, *135*, 207–226; Schulversuche: c) J. Storrer, S. Rohrmann, *Biol. Unserer Zeit* **2001**, *31*, 116–122.
- [5] a) Y. Doi, S. Kitamura, H. Abe, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4822–4828; b) H. Abe, Y. Doi, H. Aoki, T. Akehata, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1791–1797.
- [6] Verband deutscher Papierfabriken e. V.: *Papier 2002 – Ein Leistungsbericht*, **2002**.
- [7] H. Krässig, J. Schurz, R. G. Steadman, K. Schliefer, W. Albrecht in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A5 (Hrsg.: W. Gerhartz, B. Elvers), Wiley-VCH, Weinheim, **1992**, S. 375–418.
- [8] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry* (zwei Bände), Wiley-VCH, **1998**.
- [9] a) K. Balser, L. Hoppe, T. Eicher, M. Wandel, H.-J. Astheimer, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A5 (Hrsg.: W. Gerhartz, B. Elvers), Wiley-VCH, Weinheim, **1992**, S. 419–459; b) L. Brandt, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A5 (Hrsg.: W. Gerhartz, B. Elvers), Wiley-VCH, Weinheim, **1992**, S. 461–488.
- [10] R. Patt, O. Kordsachia, R. Süttinger, Y. Ohtani, J. F. Hoesch, P. Ehrler, R. Eichinger, H. Holik, U. Hamm, M. E. Rohmann, P. Mummenhoff, E. Petermann, R. F. Miller, D. Frank, R. Wilken, H. L. Baumgarten, G.-H. Rentrop in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A18 (Hrsg.: W. Gerhartz, B. Elvers), Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, S. 545–691.
- [11] Umweltbundesamt: Vergleich der Umweltauswirkungen von Polyethylen- und Papiertragetaschen, **1988**.
- [12] Informationsbroschüre TetraPak GmbH.
- [13] a) R. F. T. Stepto, I. Tomka, *Chimia* **1987**, *41*, 76–81; b) Auskunft der Firma Novamont (siehe auch www.novamont.com).
- [14] a) *Biopolymers from Renewable Resources* (Hrsg.: D. L. Kaplan), Springer, Berlin, **1998**; b) W. Tänzer, *Biologisch abbaubare Polymere*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie/Wiley-VCH, Stuttgart, **2000**; Nachwachsende Rohstoffe allgemein: c) R. Mülhaupt, *Chimia* **1996**, *50*, 191–198.
- [15] *Biopolymers* (Hrsg.: A. Steinbüchel, Y. Doi), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; a) „Polyesters I: Biological Systems and Biotechnological Production“: *Biopolymers*, Bd. 3a (Hrsg.: A. Steinbüchel, Y. Doi), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; b) „Polyesters II: Properties and Chemical Synthesis“: *Biopolymers*, Bd. 3b (Hrsg.: A. Steinbüchel, Y. Doi), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; c) „Polyesters III: Applications and Commercial Products“: *Biopolymers*, Bd. 4 (Hrsg.: A. Steinbüchel, Y. Doi), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [16] J. Schroeter, *Kunststoffe* **2000**, *90*, 64–70.
- [17] a) Y. Doi, *Microbial Polyesters*, VCH, Weinheim, **1990**; b) P. J. Hocking, R. H. Marchessault in *Biopolymers from Renewable Resources* (Hrsg.: D. L. Kaplan), Springer, Berlin, **1998**, S. 220–248; c) J. Asrar, K. J. Gruys in *Biopolymers*, Bd. 4 (Hrsg.: A. Steinbüchel, Y. Doi), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 53–90.
- [18] J. N. Baptist, F. X. Werber, *SPE Trans* **1964**, *4*, 245–250.
- [19] P. P. King, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1982**, *32*, 2–8.
- [20] W. Tänzer, *Biologisch abbaubare Polymere*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie/Wiley-VCH, Stuttgart, **2000**, S. 88.
- [21] Auskunft Fa. Biomer (München; www.biomer.de).
- [22] a) A. Steinbüchel, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* **1996**, *49*, 120–124; b) Y. Poirier, *Curr. Opin. Biotechnol.* **1999**, *10*, 181–185; c) C. Jung, A. Steinbüchel, *Biol. Unserer Zeit* **2001**, *31*, 250–258.
- [23] W. H. Carothers, G. L. Dorough, F. J. van Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 761–772.
- [24] M. Vert in *Biopolymers*, Bd. 4 (Hrsg.: A. Steinbüchel, Y. Doi), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 179–202.
- [25] a) M. Hongo, Y. Nomura, M. Iwahara, *Appl. Environ. Microbiol.* **1986**, *52*, 314–319; b) C. J. Wang, R. K. Bajpai, E. L. Iannotti, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1991**, *28*–*29*, 589–603; c) N. Boniardi, R. Rota, G. Nano, B. Mazza, *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27*, 125–133; d) K. Hofvendahl, B. Hahn-Hägerdal, *Enzyme Microb. Technol.* **2000**, *26*, 87–107.
- [26] a) W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 39–52; b) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1953**.
- [27] M. H. Hartmann in *Biopolymers from Renewable Resources* (Hrsg.: D. L. Kaplan), Springer, Berlin, **1998**, S. 367–411.
- [28] N. Kawashima, S. Ogawa, S. Obuchi, M. Matsuo, T. Yagi in *Biopolymers*, Bd. 4 (Hrsg.: A. Steinbüchel, Y. Doi), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 251–274.
- [29] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Boettcher, *Polymer* **1995**, *36*, 1253–1259.
- [30] *Chem. Eng. News* **2003**, *81*(13), 11.
- [31] a) *Chem. Eng. News* **2002**, *80*(14), 13; b) S. K. Ritter, *Chem. Eng. News* **2002**, *80*(47), 19–23.
- [32] P. Gruber, M. O'Brien in *Biopolymers*, Bd. 4 (Hrsg.: A. Steinbüchel, Y. Doi), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 235–250. Siehe auch www.cargilldow.com
- [33] Das Unternehmen Mitsui hat PLA als Eigenentwicklung betrieben und in Pilotanlagen hergestellt. Aufgrund eines 2001 geschlossenen Abkommens wird Mitsui von CargillDow mit PLA für den japanischen Markt versorgt: Presseerklärung von CargillDow und Mitsui vom 26. September 2001.
- [34] Weltweite Kapazität für PET (2001) 8×10^6 t. Angabe der Association of Plastics Manufacturers Europe.
- [35] R. T. Darby, A. M. Kaplan, *Appl. Microbiol.* **1968**, *16*, 900–905.
- [36] R. Timmermann in *Biopolymers*, Bd. 4 (Hrsg.: A. Steinbüchel, Y. Doi), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 315–327.
- [37] Presseerklärung der Bayer AG vom 9. Februar 2001.
- [38] a) BASF AG: Produktbroschüre Ecoflex (siehe auch www.basf.de/eco flex); b) DuPont: Datenblatt Biomax; c) Eastman Chemical: Datenblatt Eastar Bio.
- [39] K. Kuwabara, Z. Gan, T. Nakamura, H. Abe, Y. Doi, *Bio-macromolecules* **2002**, *3*, 390–396.
- [40] a) R. J. Sheehan, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A26 (Hrsg.: W. Gerhartz, B. Elvers), Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, S. 193–203; b) D. D. Davis, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A1 (Hrsg.: W. Gerhartz, B. Elvers), Wiley-VCH, Weinheim, **1992**, S. 269–278; c) H. Gräfe, W. Körnig, H.-M. Weitz, W. Reiß, G. Steffan, H. Diehl, H. Bosche, K. Schneider, H. Kieczka, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A4 (Hrsg.: W. Gerhartz, B. Elvers), Wiley-VCH, Weinheim, **1992**, S. 455–462.
- [41] a) D. Stärke, G. Skupin, *Kunststoffe* **2001**, *91*, 100–104; b) M. Yamamoto, U. Witt, G. Skupin, D. Beimborn, R.-J. Müller in *Biopolymers*, Bd. 4 (Hrsg.: A. Steinbüchel, Y. Doi), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 299–311; c) s. a. *Chem. Eng. News* **2002**, *80*(31), 13.
- [42] a) U. Witt, M. Yamamoto, U. Seeliger, R.-J. Müller, V. Warzelhan, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1540–1544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1438–1442; b) U. Witt, T. Einig, M. Yamamoto, I. Kleeberg, W.-D. Deckwer, R.-J. Müller, *Chemosphere* **2001**, *44*, 289–299.
- [43] a) M. Allmendinger, R. Eberhardt, G. Luinstra, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5646–5647; b) B. Rieger, persönliche Mitteilung.
- [44] Auskunft BASF AG (Preis bei Abnahme von 20 t).
- [45] Auskunft CargillDow Europe (Preis bei Abnahme von 20 t).

- [46] Entsorgungsgebühren für Kunststoffe im DSD 1.50 € pro kg; bei Kompostierung ca. 0.35 € pro kg.
- [47] a) Auskunft der Interessengemeinschaft biologisch abbaubare Werkstoffe (siehe auch www.ibaw.org); b) Informationsbroschüre zum Modellprojekt Kassel (siehe auch www.modellprojekt-kassel.de).
- [48] E. T. H. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, P. R. Gruber, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80*, 403–419.
- [49] Angaben für PET und LDPE von der Association of Plastics Manufacturers Europe (www.apme.org) aufgrund detaillierter Ökoprofile. Diese Daten werden beispielsweise vom Umweltbundesamt empfohlen.
- [50] T. Gerngross, *Nat. Biotechnol.* **1999**, *17*, 541–544.
- [51] T. U. Gerngross, S. C. Slater, *Sci. Am.* **2000**, *280*, August, 36–41; *Spektrum der Wissenschaft* **2000**, Dezember, 58–63.
- [52] Preisangaben der Kunststoff Information (www.kiweb.de).

Information:
> Shop
> Service

Resources for:
> Authors
> Librarians
> Booksellers
> Journalists

Choose your area of interest:
> Accounting
> Architecture
> Business
> Chemistry
> Civil Engineering
> Computer-
& Earth Sciences

7280110D_ba

» Just one click ...

www.wiley-vch.de

Browse our products:
> Books
> Journals
> Electronic Media

*A passion
for publishing*

 **WILEY-VCH**