

SPECIAL:

Biokunststoffe

[FAHRZEUGBAU] [MEDIZINTECHNIK] [VERPACKUNG] [ELEKTRO&ELEKTRONIK] [BAU] [KONSUMGÜTER] [FREIZEIT&SPORT] [OPTIK]

Wo zerfällt er denn, der Kunststoff?

Polymerüberblick bioabbaubare Kunststoffe

Die Idee hinter bioabbaubaren Kunststoffen ist einleuchtend: Sind Polymere biologisch abbaubar, zersetzen sich in die Umwelt gelangte Kunststoffabfälle dort selbstständig. In der Praxis lässt sich das leider nicht so einfach umsetzen. Viele dieser Kunststoffe sind nur unter speziellen Bedingungen, teilweise nur in industriellen Kompostieranlagen, abbaubar. Ob sich der Einsatz von ihnen lohnt, hängt deshalb immer vom Anforderungsprofil, Einsatzgebiet und verwendeten Polymer ab: Ein Überblick über die unterschiedlichen bioabbaubaren Kunststoffe und deren Eigenschaften.

Unter dem Begriff biologisch abbaubare Kunststoffe sind alle Kunststoffe zusammengefasst, die durch natürlich vorkommende Mikroorganismen oder Pilze in Kohlenstoffdioxid (CO₂), Wasser bzw. Methan, mineralische Salze und Biomasse umgewandelt werden können [1,2]. Die Dauer des biologischen Abbaus hängt von der

molekularen Struktur des Kunststoffs ab und wird zusätzlich durch die Bauteildicke beeinflusst [1,3]. Bedingt durch die starke Abhängigkeit der Abbaubarkeit von den Umgebungsbedingungen existieren für die verschiedenen Habitate Kompost, Boden und wässriges Milieu unterschiedliche, standardisierte Prüfverfahren [1].

Biologisch abbaubare Kunststoffe können sowohl aus nachwachsenden als auch aus fossilen Rohstoffen erzeugt werden. Angesichts der steigenden Müllproblematik und der damit verbundenen Gefährdung von Ökosystemen ist die Substitution konventioneller Kunststoffe durch biologisch abbaubare Polymere in bestimmten Anwendungen, beispielsweise für unterpflügbare Landwirtschaftsfolien oder kosmetische Anwendungen, sinnvoll [2]. In ökologischer Hinsicht bieten biobasierte Kunststoffe aufgrund der Schonung fossiler Ressourcen und der verminderten CO₂-Emissionen Vorteile gegenüber Kunststoffen aus fossilen Rohstoffen. Insbesondere da fossilbasierte, biologisch abbaubare Kunststoffe für die Produktion einen höheren Primärenergieeinsatz benötigen [2].

Nach Angaben des europäischen Biokunststoffverbands European Bioplastics und dem Nova-Institut wurden im Jahr 2020 global 1,23 Mio. t biologisch abbaubarer Kunststoffe produziert [4]. Entsprechend der sehr niedrigen Produktionskapazitäten weisen diese Kunststoffe deutlich längere Lieferzeiten und höhere Preise als konventionelle Kunststoffe auf. Die wirtschaftlich wichtigsten Vertreter der biologisch abbaubaren Kunststoffe sind stärkebasierte Kunststoffe, Polymilchsäure (PLA), Polyhydroxyalkanoate (PHA), Poly-



Bioabbaubare Kunststoffe sind immer wieder im Gespräch für Einwegkunststoffartikel wie Becher und Besteck, die häufig in die Umwelt gelangen © Institut für Naturstofftechnik/BOKU

butylensuccinat (PBS) und Polybutylen-adipat-Terephthalat (PBAT).

Die fünf Arten der Stärkenutzung

Stärke wird im Bereich der Biokunststoffe auf fünf verschiedene Weisen eingesetzt [3,5]. Sie liefert den Rohstoff für andere Biokunststoffe, wird als Füllstoff in Biokunststoffen und für die Herstellung von stärkebasierten Schaumwerkstoffen, thermoplastischer Stärke (TPS) und Stärkeblends verwendet. Stärkeblends werden durch Blenden von TPS oder chemisch modifizierter oder nativer Stärke mit überwiegend fossil basierten und biologisch abbaubaren Polyestern hergestellt. Der Stärkeanteil liegt je nach Produkt und Anwendung meistens zwischen 40–60 % [3].

TPS wird durch Destrukturierung von Stärke mit Wasser und zusätzlichen Weichmachern wie Glycerol oder Sorbitol unter Einwirkung von Hitze und Scherkräften hergestellt. Die Verarbeitungstemperaturen liegen zwischen 150–200 °C. Als Folge der Polarität von Stärkemakromolekülen und den intensiven intermolekularen Wechselwirkungen weist reine TPS neben einer hohen Glasübergangstemperatur von 80 °C ebenfalls eine schwere Extrudierbarkeit, spröde mechanische Eigenschaften und Hydrophilie auf [5]. Um die sehr niedrigen Zugfestigkeiten und die hohe Wasseraufnahme auszugleichen, werden in erster Linie Stärkeblends aus TPS und biologisch abbaubaren Polyestern verwendet. Sie haben sich kommerziell etabliert [6]. Diese Stärkeblends weisen gute mechanische, physikalische und thermischen Eigenschaften auf. Durch Variation von Art und dem Anteil der Copolymere lassen sich die Eigenschaftsprofile der Stärkeblends für unterschiedliche Anwendungen anpassen. TPS erfüllt die Anforderungen der biologischen Abbaubarkeit sowohl im Industriekompost, als auch im Boden, im Süßwasser sowie im Meerwasser und ist ebenfalls unter anaeroben Bedingungen biologisch abbaubar [1].

Die Hauptanwendungen der stärkebasierten Kunststoffe liegen in der Verpackungs- und Cateringindustrie sowie in der Agrarwirtschaft. Stärkeblends mit höheren Stärkeanteilen sind durch die hohe Wasserdampfdurchlässigkeit nur für die Verpackung von trockenen und nicht hygroskopischen Lebensmitteln empfehlenswert. In geringeren Mengen werden stärkebasierte Kunststoffe auch für Hygiene-

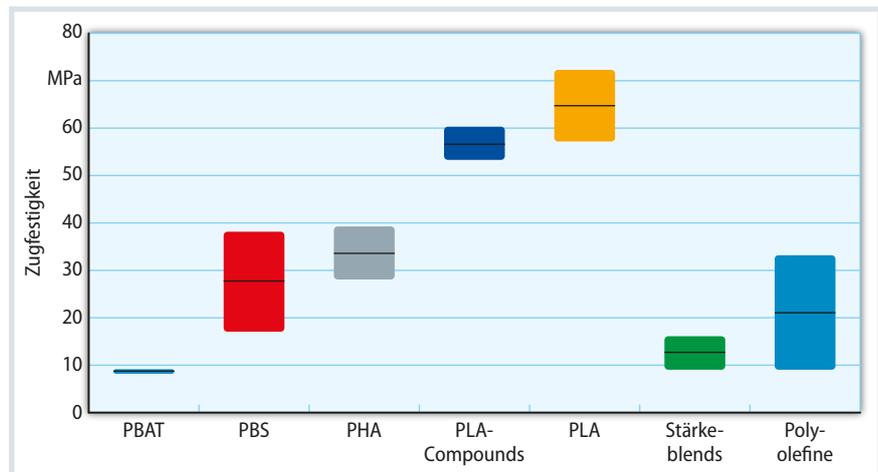


Bild 1. Vergleich der Zugfestigkeit verschiedener bioabbaubarer Kunststoffe mit Polyolefinen: PLA übertrifft alle anderen Polymere Quelle: Institut für Naturstofftechnik/BOKU; Grafik: © Hanser

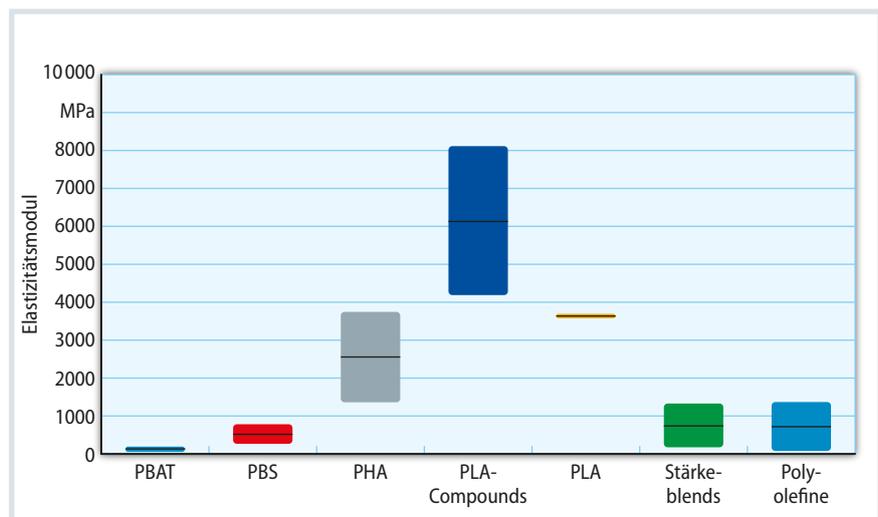


Bild 2. Elastizitätsmodul verschiedener Kunststoffe: PLA und PHA kommen beide auf hohe Werte Quelle: Institut für Naturstofftechnik/BOKU; Grafik: © Hanser

artikel, Textilien und medizinische Produkte eingesetzt. 2020 betrug die Produktionsmenge an auf Stärke basierenden Kunststoffen 394 570 t [4]. Die Preise liegen zwischen 1,5–4,0 €/kg, wobei reine TPS günstiger als Stärkeblends ist. Stärkebasierte Kunststoffe werden u. a. von Agrana Stärke, Rodenburg Biopolymers, Novamont und Biotec hergestellt.

PLA: Gute mechanische Eigenschaften

PLA ist ein nicht natürlich vorkommender, semikristalliner und biokompatibler Polyester. Grundbaustein dieses Kunststoffs ist Milchsäure, die industriell überwiegend mittels Ringöffnungspolymerisation zu PLA polymerisiert wird [5]. Die Eigenschaften der PLA-Copolymere (L- und D-Lactid) variieren je nach stereochemischer Zusammensetzung. Höhere racemische Reinheit

ermöglicht höhere Kristallisationsgrade und in Folge bessere Eigenschaften [5]. Wie bei konventionellen Kunststoffen werden die Eigenschaften zusätzlich durch das Molekulargewicht beeinflusst [5,7]. Eine Zunahme beider Faktoren bewirkt höhere Festigkeiten, Steifigkeiten, Glasübergangs- und Schmelztemperaturen.

Im amorphen Zustand weist PLA, im Gegensatz zu den meisten anderen Biokunststoffen, sehr hohe Transparenz auf, während kristallines PLA trüb erscheint [8]. Generell besitzt PLA eine sehr hohe Zugfestigkeit (**Bild 1**) und einen hohen Elastizitätsmodul (**Bild 2**) aber auch eine sehr niedrige Dehnrage [9]. Einschränkungen in der Anwendung ergeben sich durch die sehr niedrige Wärmeformbeständigkeit von 60 °C. Der Biokunststoff zeichnet sich durch gute Kratzfestigkeit, Biokompatibilität und Beständigkeit gegenüber Fett, »

Wasser und Alkohol aus [10]. PLA benötigt für den biologischen Abbau vergleichsweise hohe Temperaturen und erfüllt daher nur die Anforderungen der industriellen Kompostierbarkeit [1].

PLA wird für die Herstellung von Folien, Verpackungen, Konstruktionselementen, Kfz-Zubehör, als 3D-Druck-Filament sowie in verschiedenen medizinischen Anwendungen eingesetzt. Mengenmäßig ist PLA gemeinsam mit Stärkeblends der wichtigste biobasierte Kunststoff. Nach Angaben von European Bioplastics wurden 2020 ca. 394 570 t PLA produziert. Die Preise liegen je nach Type bei größeren Abnahmemengen zwischen 3,5–7 €/kg. Zurzeit ist aufgrund der hohen Nachfrage mit längeren Lieferzeiten zu rechnen. NatureWorks verfügt über die höchsten

Produktionskapazitäten von PLA. Weitere Hersteller des Polymers sind beispielsweise Total Corbion und Toray.

PHA: hohe Variabilität, gute Abbaubarkeit

PHA wird von Mikroorganismen, aber auch von (genmodifizierten) Pflanzen, bei Mangel wichtiger Nährstoffe als Reservestoff gebildet und kann zu bis zu 80 % in den Zellen vorliegen. PHA sind semikristalline, aliphatische Polyester mit sehr unterschiedlichen Eigenschaftsprofilen [3]. Neben reinen Homopolymeren werden von den Mikroorganismen auch Copolymere synthetisiert [11, 12, 13]. Die hohe Variabilität in den physikalischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften ergibt sich aus unterschiedlichen Polymerisationsgraden, der Vielfalt der Monomer-Einheiten und deren Zusammensetzung und verschiedenen Strukturisomeren [5, 14].

Das bekannteste PHA ist Polyhydroxybutyrat (PHB). PHB-Homopolymere sind durch hohe Kristallisationsgrade und Steifigkeiten aber auch sehr sprödes Bruchverhalten gekennzeichnet. Nachteile in der Anwendung und in der thermischen Verarbeitung ergeben sich durch die Sprödigkeit des Materials, die langsame Kristallisationsrate und die geringe Differenz zwischen Schmelzbereich und Zersetzungstemperatur. Diese negativen Aspekte von PHB werden durch chemisch-physikalische Modifizierung, Blenden mit anderen Biopolymeren oder Copolymerisation mit PHA-Monomeren minimiert. Eine zunehmende Länge der Seitenkette des PHA bzw. PHA-Copolymers führt zu einer Abnahme der Kristallinität, der Glasübergangs- und Schmelztemperatur sowie zu deutlich zäheren Werkstoffeigenschaften [15, 16].

Im Vergleich zu anderen biobasierten und biologisch abbaubaren Kunststoffen bieten PHA neben der Biokompatibilität den Vorteil höherer Wärmeformbeständigkeiten. Sie weisen sehr gute industrielle Kompostierbarkeit auf und erfüllen die Anforderungen der biologischen Abbaubarkeit im Boden, Süß- und Meerwasser [1].

PHA werden in der Medizintechnik, Landwirtschaft, dem Kosmetik- und Hygienebereich und bei technischen Anwendungen eingesetzt. Die Preise betragen je nach Polymertyp, Qualität und Abnahmemenge zwischen 10–25 €/kg. Die im Vergleich zu anderen Biokunststoffen deutlich höheren Preise liegen an den hohen Kos-

ten der Rohstoffe, den Fermentationsprozessen und der Aufreinigung von PHA und Biomasse. Zusätzlich stiegen die Preise in den letzten Jahren aufgrund erhöhter Nachfrage bzw. zu geringer Produktionskapazitäten massiv an. Den Marktdaten von European Bioplastics zufolge wurden 2020 ca. 35 900 t produziert [4]. Als Hersteller von PHA sind primär TianAn Biopolymer, Kaneka Belgium und Biomer aktiv.

PBS ist ein aliphatischer Polyester der aus den Monomeren Bernsteinsäure und 1,4-Butandiol in einem zweistufigen Polykondensationsverfahren synthetisiert wird [17]. Durch Zugabe geringer Mengen an Isocyanaten kann die Bruchdehnung von PBS die Dehnwerte von Polyolefinen erreichen [17]. Sowohl Bernsteinsäure als auch 1,4-Butandiol können mittlerweile aus nachwachsenden Rohstoffen synthetisiert werden [5]. Kommerziell sind bislang nur 50 % biobasierte PBS-Typen, beruhend auf biobasierter Bernsteinsäure, erhältlich.

PBS: Mechanische Eigenschaften wie PE

PBS ist ein semikristalliner Kunststoff mit maximalen Kristallisationsgraden von 45 % [17]. Die mechanischen Kennwerte von PBS sind mit jenen von Polyethylen (PE) vergleichbar (**Bild 1, 2 und 3**) [18]. Die Glasübergangstemperatur liegt bei ca. -30 °C, die Schmelztemperatur zwischen 110–120 °C. PBS erfüllt die Kriterien der industriellen Kompostierung. Der Abbau im wässrigen Milieu erfolgt nur sehr langsam [1]. Unter anaeroben Bedingungen wird PBS nicht abgebaut.

PBS wird hauptsächlich als Mulchfolien, Verpackungen sowie für Textilien und Catering-Produkte eingesetzt und findet in den letzten Jahren zunehmend Verwendung in medizinischen Anwendungen [17]. Die Produktionsmengen beliefen sich 2020 auf 86 500 t [4]. Die Preise variieren je nach Type und Abnahmemenge und bewegen sich zwischen 6–11 €/kg. Größere Produzenten sind vorrangig Mitsubishi Chemical Europe und Tunhe.

PBAT: PE-Ersatz mit hoher Flexibilität

PBAT ist ein aliphatisch-aromatischer Polyester, der aus den Monomeren Adipinsäure, Butandiol und Terephthalsäure hergestellt wird. Die Polymerisationsprozesse entsprechen denen der petrochemischen Ester wie Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT) [5]. Für

Die Autoren

Dipl.-Ing. Eva Sykacek ist seit 2006 als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Naturstofftechnik der Universität für Bodenkultur Wien (BOKU) tätig; eva.sykacek@boku.ac.at

Dipl.-Ing. Thomas Auinger ist Kunststofftechniker mit fundierten Kenntnissen in den Bereichen polymere Werkstoffe, Verfahrenstechnik und Anwendungsentwicklung und Geschäftsführer der Polymerwerkstatt GmbH; ta@polymerwerkstatt.at

Prof. Norbert Mundigler ist Gründer und Leiter des Instituts für Naturstofftechnik.

Dank

Die Autoren danken dem Technologie- und Innovationspartner (TIP) Wirtschaftskammer Niederösterreich (WKONÖ) für die Unterstützung des Projekts bei der Erarbeitung von Prozessinnovationen und neuen Technologieanwendungen. Der gemeinsame Innovationsservice der Wirtschaftskammer Niederösterreich und des Bundeslandes Niederösterreich ist langjähriger Partner der Polymerwerkstatt und war bei Anliegen rund um Schutzrechte und CE-Kennzeichnungen eine verlässliche Anlaufstelle.

Service

Literatur & Digitalversion

» Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/onlinearchiv

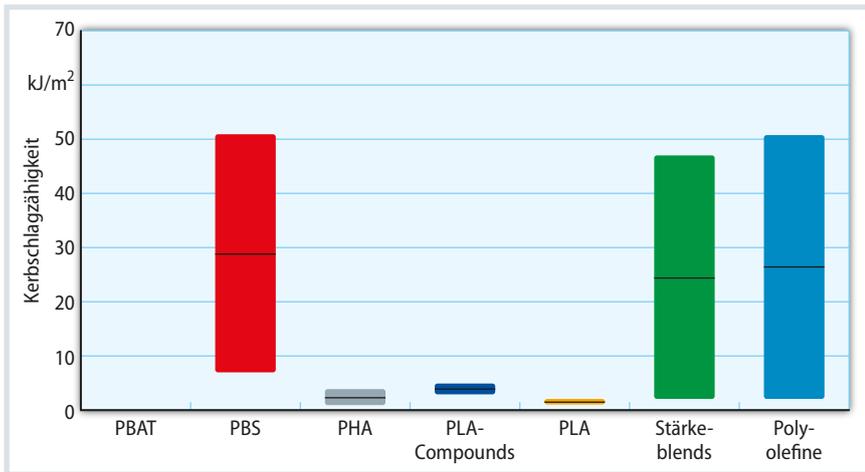


Bild 3. Kerbschlagzähigkeit von bioabbaubaren Kunststoffen im Vergleich zu Polyolefinen: PBS und Stärkeblends weisen genau wie Polyolefine einen großen Wertebereich auf

Quelle: Institut für Naturstofftechnik/BOKU; Grafik: © Hanser

die Synthese von PBAT werden petrochemische Rohstoffe verwendet. Seit 2009 vertreibt BASF daneben auch ein teilweise biobasiertes, biologisch abbaubares Produkt auf Basis von PBAT und PLA.

PBAT ähnelt aufgrund der sehr hohen Flexibilität und der geringen Steifigkeit in den Eigenschaften PE-LD (PE Low Density). Die Schmelztemperatur des Kunststoffs liegt bei 115 °C, die thermische Beständigkeit beträgt ca. 230 °C. PBAT weist gute industrielle Kompostierbarkeit und Abbaubarkeit im Boden auf. In Meer- und Süßwasser baut sich das Polymer nur langsam ab. Eine den Standards entsprechende Abbaubarkeit in diesen Milieus ist somit

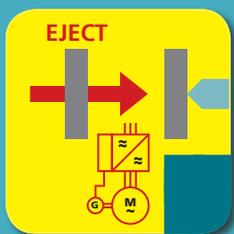
nicht gegeben. PBAT wird hauptsächlich als Mulchfolien, Verpackungen, Ersatz von PE in kurzlebigen Anwendungen und für die Herstellung verschiedener Biokunststoffblends eingesetzt. 2020 wurden ca. 285 000 t PBAT produziert. Die Preise für PBAT liegen zwischen 3,5 – 5,5 €/kg. Bekannte Hersteller von PBAT sind BASF und Jinhui Zhaolong High Technology.

Fazit

Kommerziell erhältliche bioabbaubare Kunststoffe weisen grundsätzlich in den traditionellen Verarbeitungsverfahren vergleichbare Verarbeitbarkeit wie konventio-

nelle Kunststoffe auf. Es sind jedoch einige Faktoren zu berücksichtigen. Bei den beschriebenen Kunststoffen handelt es sich hauptsächlich um Polyester bzw. Polyesterblends, die zur Vermeidung von Hydrolyse eine Vortrocknung und in der Compoundierung eine aktive Entgasung benötigen. Um eine thermische Schädigung der Polymere zu verhindern, sollten die Temperaturprofile nach Herstellerangaben gewählt werden. Weitere Schädigungen der Polymerketten können durch hohe Scherkräfte verursacht werden. Das kommt z. B. bei PHB und PBS vor [18]. Bei der Werkzeugauslegung sind teilweise höhere Schwindmaße bis 2 % zu berücksichtigen. Sie können durch Verstärkung mit natürlichen Füllstoffen deutlich reduziert werden [19].

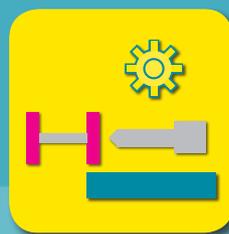
Bioabbaubare Kunststoffe decken hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften die Spannweite von Polyolefinen ab. PBS und PBAT entsprechen dabei Polypropylen (PP) und PE am stärksten. Die teils sehr unterschiedlichen Eigenschaftsprofile hinsichtlich Steifigkeit bzw. Flexibilität erleichtern die Einstellung gewünschter Eigenschaften durch Verblenden. Im Vergleich zu konventionellen Kunststoffen sind bioabbaubare Polymere durch knappere Verfügbarkeit und höhere Preise gekennzeichnet, die vor allem in den letzten Jahren deutlich gestiegen sind. Der Einsatz von ihnen ist in einigen Anwendungen sinnvoll. Zu berücksichtigen ist dabei ihre unterschiedliche Abbaubarkeit in Kompost, Boden, Süß- und Meerwasser. ■



E – Auswerfer



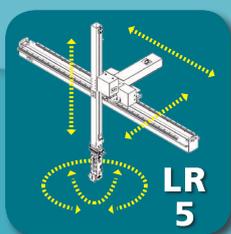
Smart Control



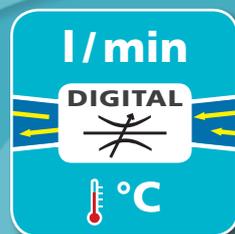
Moulding Assist

BOY[®]

Spritzgiessautomaten



Montageautomation



Durchflussmesser

**Testen Sie
unsere
Messe-
Neuheiten**