

# Systematische Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von Verpackungsmaterial, 3. Mitt. Neue Polyvinylalkohol-Stärke-Acetal-Folien

Heinz Haschke<sup>1,\*</sup>, Ivan Tomka<sup>2</sup> und Andreas Keilbach<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Wissenschaftlicher Beirat der CONSTANTIA-Gruppe, A-1010 Wien, Opernring 19, Austria

<sup>2</sup> Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Institut für Polymere, CH-8092 Zürich, Switzerland

**Zusammenfassung.** Ausgehend von früheren Untersuchungen [1–3] über die biologische Abbaubarkeit von Polyvinylalkoholen (*PVAL*) und sogenannter bioabbaubarer Verpackungsfolien [4, 5] wurden durch Umsetzung bestimmter besonders niedermolekularer *PVALs* mit Stärkederivaten neuartige Acetalfolien hergestellt. Die Reaktionsprodukte wurden auf ihre biologische Abbaubarkeit untersucht. Bei der Acetalisierung wurden in wässriger Lösung Ausbeuten bis zu 50% der Theorie erreicht, unter wasserarmen Bedingungen bei Einsatz der Reaktionsextrusion bis zu 93%.

Niedermolekulare *PVALs* sind zur Herstellung von Verpackungsfilmen wegen zu geringer Reißfestigkeit der Produkte nicht geeignet. Sie zeigen jedoch wesentlich bessere biologische Abbaubarkeit als ihre höhermolekularen Homologen, vermutlich weil bei niedrigen Polymerisationsgraden ein der  $\beta$ -Oxidation der Fettsäuren ähnlicher Abbaumechanismus signifikant wird [3]. Die Acetale derartiger *PVALs* mit Stärkederivaten zeigen als Filme brauchbare Reißfestigkeiten bei wesentlich verbesserter biologischer Abbaubarkeit im Vergleich zu herkömmlichen Produkten ähnlicher mechanischer Eigenschaften.

## Systematic Investigations on the Biological Degradability of Packing Material III. New Polyvinylalcohol-Starch-Acetal Films

**Summary.** Based upon earlier investigations [1–3] on the biodegradability of polyvinylalcohols (*PVAL*) and so-called biodegradable films [4, 5], new acetals of selected *PVALs* of low molecular weight with starch derivatives have been synthesized and tested with respect to their biodegradation. Acetalization of *PVAL* with starch and starch derivatives has been performed in aqueous solution and by reaction extrusion at low water contents, affording up to 50% of the theoretical possible degree of acetalization in the former case and up to 93% in the latter one. Low molecular weight *PVALs* are not suitable for the manufacturing of films of sufficient tensile strength for practical use as packing material. Nevertheless, they show improved biodegradability, probably due to a mechanism similar to the  $\beta$ -oxidation of fatty acids which mechanism becomes significant at very low degrees of polymerization [3]. The acetals of such *PVALs* with starch derivatives show acceptable tensile strengths and significantly improved biodegradability compared to conventional films of similar mechanical properties.

---

\* Corresponding author

**Keywords.** Biodegradability; Polyvinylalcohol-starch acetals.

## Einleitung

Verpackungsmaterialien für Agrarchemikalien, Detergentien und Reinigungsmittel *etc.* werden oft nicht durch Recycling oder durch Verbrennung, sondern – insbesondere, wenn sie wasserlöslich sind (wie beispielsweise Folien aus Polyvinylalkohol (*PVAL*)) – gelöst über das Abwasser oder direkt nach dem Kontakt mit Niederschlagswasser ins Grundwasser entsorgt. Für solche Materialien sind dementsprechend hohe Anforderungen an deren biologische Abbaubarkeit zu stellen.

Die biologische Abbaubarkeit von *PVAL* ist zwar grundsätzlich gegeben [1, 2, 5, 6]. Bei *PVAL*-Typen, wie sie üblicherweise zur Herstellung ausreichend reißfester Verpackungsfolien oder Textilschlichtemittel verwendet werden (mittlere Polymerisationsgrade zwischen 2700 und 1400, Verseifungsgrade von 88–98 mol%; z.B. MOWIOL<sup>R</sup> 8–88, 18–88 und 20–98 [7]), verläuft der biologische Abbau unter gewissen Bedingungen sogar so vollständig und so schnell, daß derartige Produkte nach den Ergebnissen seriöser Abbaubarkeitstests (wie dem AD-Test [8], dem modifizierten *Sturm*-Test [9] oder dem GF-Test [10]) berechtigt als „gut biologisch abbaubar“ oder sogar als „ökologisch verträglich“ klassifiziert werden können. Die dafür notwendigen Bedingungen sind:

- 1) das Vorhandensein adaptierter Mikroorganismen (Belebtschlamm oder Mikroorganismen, welche im Kontakt mit *PVAL* bereits die für den ausreichend schnellen Abbau solcher Makromoleküle notwendigen speziellen biochemischen Mechanismen erlernt haben; unadaptierter Belebtschlamm baut diese mittel- bis hochmolekularen *PVALs* praktisch nicht ab [11, 12, 26]), und
- 2) Temperaturen über 18°C [13].

Bedingung 1) ist in Kläranlagen, die regelmäßig und ohne allzulange Unterbrechungen mit signifikanten Mengen *PVAL* belastet werden, in der Regel erfüllt. Sie ist allerdings kaum gegeben, wenn das Produkt nicht über das Abwasser entsorgt wird, sondern – wie bei Verpackungen von Agrarchemikalien oft der Fall – über das Grundwasser und/oder direkt in den Vorfluter. Bedingung 2) ist in Mitteleuropa nur etwa während einer Jahreshälfte erfüllt. Bei Nichterfüllung einer der beiden Bedingungen ergibt sich bei Anwendung derartiger Materialien ein ökologisches Problem.

Sehr niedermolekulare *PVAL*-Typen (d.h. mit mittleren Polymerisationsgraden unter 1400, vorzugsweise unter 700) erreichen im Verlauf ihres biologischen Abbaus bald derartig kurze Kettenlängen, daß ein zweiter, vom Kettenende her angreifender Abbaumechanismus signifikant werden kann [3]. Dieser zweite Abbaumechanismus kann nach einer Endgruppenoxidation und Ausnutzung der Hydroxylstruktur des *PVAL* analog zur  $\beta$ -Oxidation der Fettsäuren ablaufen und benötigt keine adaptierten Mikroorganismen bzw. Induktions/Adaptationsperioden. Er tritt zusätzlich zum normalen *PVAL*-Abbau auf und zeigt eine geringere Temperaturabhängigkeit. Produkte auf Basis derartiger *PVALs* bringen somit Vorteile gegenüber den herkömmlichen. Ihr Nachteil liegt allerdings darin, daß sie – wegen ihrer vergleichsweise geringen Polymerisationsgrade – für praktische

Anwendungen, also Verpackungsmaterialien, keine brauchbaren Reißfestigkeiten aufweisen.

Acetalisierung ist eine in der Regel säurekatalysiert verlaufende Reaktion zwischen Alkoholen und Carbonylverbindungen. Trotz der bei der Synthese von Acetalen aus monomeren Alkoholen und Aldehyden oder Ketonen störenden Anwesenheit von Wasser fanden *Takayuki et al.*, daß Benzaldehydsulfonsäure und deren Salze in wäßriger Lösung mit Polyvinylalkoholen unter Acetalisierung reagieren [14]. Ähnliche Acetalisierungsreaktionen von Polyvinylalkohol mit verschiedenen Aldehyden (wie Acetaldehyd, Önanthaldehyd und Furfural) in Gegenwart von HCl (bei *pH*-Werten zwischen 1.2 und 3.7) oder *p*-Toluolsulfonsäure (bei *pH*-Werten zwischen 2.0 und 4.2) als Katalysatoren wurden von *Eryshev et al.* beschrieben [15]. Die Autoren fanden, daß der Acetalisierungsgrad mit der Kettenlänge des eingesetzten Aldehyds steigt (bei *pH*-Werten  $< 2$  linear, bei *pH*-Werten  $> 2$  von der Linearität in Richtung geringerer Acetalisierungsgrade abweichend). Dieselben Autoren berichten außerdem, daß organische Sulfonsäuren wie *p*-Toluolsulfonsäure oder *p*-Aminosulfonsäure für derartige Umsetzungen gute Katalysatoren sind [16]; besondere Eignung zeigen organische Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Furandicarbonsäure [17].

Erschwert wird die Acetalisierungsreaktion, wenn die Carbonylverbindung nicht frei vorliegt, sondern – wie im Fall der Saccharide – bereits als Halbacetal. Bei der Herstellung von Acetalen von Zuckern müssen diese sehr stabilen Verbindungen erst in einer Umacetalisierung aufgespalten werden.

## Ergebnisse und Diskussion

### *Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit Stärke und ihren Derivaten in wasserfreiem Medium*

Native Kartoffelstärke und verschiedene Stärkederivate wurden mit Polyvinylalkohol unter Säurekatalyse in Dimethylsulfoxid (*DMSO*) umgesetzt (s. Experimentelles). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1.** Acetalisierung von PVAL (4–88: 8–88 = 1:3) in *DMSO*

Stärkederivat	Reaktions-temperatur (°C)	Reaktionszeit (h)	Umsetzungs-grad (% d. Th. <sup>a</sup> )
A	70	4	95
B	70	4	98
C	70	4	ca. 100%
D	70	4	79%

<sup>a</sup> 100% d. Th. = vollständiger Umsatz der carbonylischen, im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum identifizierbaren C<sup>1</sup> der Gesamtmenge der im Reaktionsansatz eingesetzten Stärkemoleküle und – sofern während der Acetalisierungsreaktion weiterer Abbau der Stärke eintritt – der dabei neu entstandenen C<sup>1</sup>; A: sauer (HCl) abgebaute Kartoffelstärke ( $M_{\text{visk}} = 9600$ ,  $M_{\text{co}} = 10400$ ); B: stark sauer abgebaute Kartoffelstärke ( $M_{\text{visk}} = 2700\text{--}3000$ ,  $M_{\text{co}} = 2750$ ); C: Schwach sauer abgebaute Kartoffelstärke ( $M_{\text{visk}} = 7000\text{--}8000$ ,  $M_{\text{co}} = 7800$ ); D: schwach oxidativ abgebaute Kartoffelstärke, propoxyliert (10 mol% der theoretisch maximal möglichen Propoxylierung;  $M_{\text{visk}} = 200000\text{--}215000$ ;  $M_{\text{co}} = 200000$ )

**Tabelle 2.** Acetalisierung von *PVAL* in wäßriger Lösung

Stärkederivat	Reaktionstemperatur (°C)	Reaktionszeit (h)	Umsetzungsgrad (% d. Th.)
B	70	4	17
C	70	4	50
D	70	4	32

*Acetalisierung in wäßriger Lösung*

Nach den ermutigenden Ergebnissen in wasserfreiem Medium wurden analoge Umsetzungen in wäßriger Lösung durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

*Acetalisierung im Knetter bzw. Reaktionsextruder*

Nachdem sogar in wäßriger Lösung Umsetzungen zu *PVAL*-Stärkederivat-Acetalen festgestellt werden konnten, wurde versucht, die Reaktion im Knetter bzw. Reaktionsextruder zu realisieren. Da in diesem Fall trotz wesentlich geringerer Wassermengen immer noch eine gute Durchmischung des Reaktionsansatzes möglich ist und weil unter den starken Scherungskräften ein besserer Kontakt der reaktiven funktionellen Gruppen der beiden polymeren Reaktanden gewährleistet ist, sollte die Reaktion unter diesen Bedingungen günstiger verlaufen. Der Reaktionsextruder hat den Nachteil, daß damit nur relativ kurze Reaktionszeiten (nur wenige Minuten) realisiert werden können, sodaß eventuell zu langsam ablaufende Reaktionen entsprechend katalysiert werden müssen (s.a. Lit. [17]). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

*Stärkeabbau während der Acetalisierungsreaktion*

Nachdem die Acetalisierung säurekatalysiert verläuft, war anzunehmen, daß unter diesen Bedingungen – insbesondere, wenn nicht wasserfrei gearbeitet werden

**Tabelle 3.** Acetalisierung von *PVAL* im Knetter (a) bzw. im Reaktions-Extruder (b)

Stärkederivat	Reaktionstemperatur (°C)	Reaktionszeit (min)	Umsetzungsgrad (% d. Th.)
C (a)	105	10	18
	105	15	23
	105	20	28
	105	30	52
	105	45	58
	105	60	77
	105	60	77
C (b)	100–190 (Temperatur-Profil)	3–5 (Verweilzeit im Extruder (Farb- stoff-Bestimmung))	85–93

**Tabelle 4.** Stärkeabbau im Kammerknetzer bei 140 °C unter sauren Bedingungen

Reaktionszeit (min)	Grenzviskosität (cm <sup>3</sup> /g)	$M_n$
0	239.5	485000
6	21.0	32800
9	18.7	21800
12	17.3	16500
15	16.5	14000
20	14.3	8500
30	11.8	4400

konnte – auch ein Abbau der als Carbonylkomponente eingesetzte Stärke bzw. Stärkederivate eintritt. Dieser Effekt wurde modellhaft im Kammerknetzer an destruktuierter, plastifizierter, sogenannter thermoplastischer Stärke [18] von einem viskosimetrisch bestimmten Ausgangsmolekulargewicht von 485000 im Gegenwart von 0.5 molarer Schwefelsäure (5 ml/46 g Stärke) untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, daß während der Bedingungen für hohe Acetalisierung von Stärke(derivaten) mit *PVAL* ein erheblicher Abbau der Stärke(derivat)-Moleküle stattfindet. Dies bedeutet, daß – weitgehend unabhängig davon, wie hochmolekular das für die Acetalisierungsreaktion eingesetzt Stärkederivat ist – die an den *PVAL* gebundenen Saccharidketten relativ kurz sind. Dementsprechend kann die Stärkekomponente nicht viel zur mechanischen Festigkeit der entstehenden Acetalfilme beitragen. Geht man – aus Gründen der besseren biologischen Abbaubarkeit – auch noch von relativ niedermolekularen *PVAL*-Komponenten aus, so muß, wenn damit eine brauchbare mechanische Festigkeit der Produkte erreicht wird, diese in der Reaktion zwischen Stärkederivat und *PVAL* begründet sein.

#### *Reindarstellung der PVAL-Stärke-Acetale (PVACL)*

Zur Charakterisierung der Produkte wurden die nach den vorstehend beschriebenen Herstellungsprozessen erhaltenen Acetalisierungsprodukte einer 6-stufigen Reindarstellungsprozedur unterzogen (Details: s. Experimentelles). An dieser Stelle soll nur das Prinzip der gewählten Methode beschrieben werden:

##### 1. Schritt: Neutralisation

Das noch vom Acetalisierungskatalysator saure Reaktionsgemisch wurde in *DMSO* aufgenommen, abgekühlt und mit 0.1 N NaOH neutralisiert.

##### 2. Schritt: Dialyse

Zur Abtrennung des neutralisierten Katalysators, des Lösungsmittels (*DMSO*) und aller niedermolekularen Verunreinigungen wurde gegen Wasser dialysiert.

##### 3. Schritt: Erste Fällung

Das Reaktionsprodukt (*PVAL*-Stärke-Acetal, *PVACL*) und eventuell unumgesetzte Stärke bzw. deren Abbauprodukte wurden durch Eingießen in Ethanol

ausgefällt. Dabei fällt gegebenenfalls noch etwas unumgesetzter *PVAL* mit aus, obwohl er in Ethanol löslich ist.

4. Schritt: Digerierung mit *DMF*

Zum Herauslösen des *PVACL*-Reaktionsproduktes und eventuell unumgesetzter bei der 1. Fällung mitgefallener *PVAL*-Anteile wurde nach Vakuumtrocknung des in Ethanol ausgefallenen Gemisches mit heißem *DMF* digeriert. Unumgesetzte Stärke bzw. deren Teilabbauprodukte gehen dabei nicht in Lösung.

5. Schritt: Zweite Fällung

Zur Ausfällung des weitgehend reinen *PVACL*-Reaktionsproduktes wurde die Digerierungslösung (nach Abnutzung der unumgesetzten Stärke und deren Abbauprodukte und IR-spektroskopischer Kontrolle des abgenutzten Rückstandes auf *PVAL*- und *PVACL*-Freiheit) in einen Überschuß an Ethanol gegossen. Das ausgefallene *PVACL* war analytisch rein. Aus den vorhergehenden Trennvorgängen noch mitgeschleppter unumgesetzter *PVAL* blieb bei diesem Schritt in Lösung. In Kontrollversuchen an *PVAL*-Stärke- bzw. -Stärkederivat-Knetprodukten ohne Säurekatalyse bildete sich bei diesem Schritt kein Niederschlag mehr. Alle Stärkeanteile bleiben während der *DMF*-Digerierung ungelöst; die Hauptmenge an *PVAL* bleibt bei der ersten Fällung in ethanolischer Lösung, der Rest fällt beim zweiten Fällungsschritt (Eingießen der *DMF*-Lösung in Ethanol) nicht mehr aus.

6. Schritt: Trocknung

Das im Vakuum bei 80°C getrocknete reine *PVACL* wurde analytisch und IR-spektroskopisch identifiziert. Typische Fingerprints sind das Dublett bei 577/612 cm<sup>-1</sup> für den Stärkeanteil und die Tracerbande aus dem *PVAL*-Acetylrest bei 1734 cm<sup>-1</sup> für den *PVAL*-Rest; typisch für *PVACL* dürfte noch ein Peak bei 1015 cm<sup>-1</sup> sein.

Das Polyvinylalkohol-Stärkeabbauprodukt-Acetal zeigt einen deutlich erniedrigten Erweichungspunkt, nämlich ca. 140°C im Vergleich zu 180°C bei reinem Polyvinylalkohol des gleichen Type, wie er zur *PVACL*-Herstellung eingesetzt wurde.

### *Herstellung von Folien aus PVACL*

Das im Reaktionsextruder hergestellte Polyvinylalkohol-Stärkederivat-Acetal wurde in Gegenwart von ca. 0–10% Glycerin und 5–20% Wasser bei einer Austrittstemperatur an den Düsen von 95–89°C strangextrudiert und sofort granuliert. Das Granulat wurde einem Reifenhäuser-Einschnecken-Blasextruder zugeführt und zu einem Folienschlauch von 25 µm Wandstärke verblasen. Auf diese Weise konnten Filme aus *PVACL*-Typen mit 83–98% Verseifungsgrad des zugrunde liegenden *PVAL* und einem Stärkeanteil bis zu 50% (w/w) hergestellt werden.

### *Biologische Abbaubarkeit von PVAL-Saccharid-Folien*

In früheren Untersuchungen wurde gezeigt, daß der biologischen Abbaubarkeit von Verpackungsfolien erhebliche Bedeutung zukommt, wenn diese bestimmungsgemäß hauptsächlich über das Abwasser entsorgt werden [4]. Es wurde dabei auch festgestellt, daß viele handelsübliche, als bioabbaubar bezeichnete Folien diesem

Anspruch nicht oder nur teilweise gerecht werden. Es wurde ferner festgestellt, daß aus der Gruppe der wasserlöslichen Folien jene aus Polyvinylalkohol seriöse Kriterien guter biologischer Abbaubarkeit noch am besten erfüllen, allerdings nur bei Temperaturen oberhalb von 18°C. Einigermaßen gute biologische Abbaubarkeit auch bei Temperaturen darunter zeigen nur extrem niedermolekulare Polyvinylalkohole; diese sind allerdings zur Herstellung von Folien eher ungeeignet, da aufgrund ihres niedrigen Molekulargewichtes die daraus hergestellten Folien zu geringe Reißfestigkeiten aufweisen. Es ist daher versucht worden, die biologische Abbaubarkeit von Polyvinylalkoholfolien durch Kombination von *PVAL* mit Stärke und deren Derivaten zu verbessern. Beispielhaft wurde die biologische Abbaubarkeit derartiger Produkte bereits früher untersucht, wobei sich der Abbauperlauf gut als Superposition der CO<sub>2</sub>-Entwicklung (modifizierter *Sturm*-Test) bzw. der O<sub>2</sub>-Zehrung (GF-Test) der gut abbaubaren Inhaltsstoffe (aus der Stärkekomponente) und jener des in der Mischung enthaltenen reinen *PVAL* erklären ließ.

Aussagekraft und Grenzen der Methoden (modifizierter *Sturm*-Test (OECD 301 B, [9], Geschlossene-Flaschen-Test (GF-Test, [10]), EMPA-Labor-Kompostierungs-Test) wurden bereits früher diskutiert [4]. Zur Beurteilung der Meßergebnisse ist deshalb an dieser Stelle nur wichtig, daß gute biologische Abbaubarkeit angenommen werden kann, wenn a) im modifizierten *Sturm*-Test nach 28 Tagen Versuchsdauer eine Mineralisierung zu CO<sub>2</sub> von mindestens 60% des TOC (totaler Gehalt des Substrats an organischem C) erreicht wird (üblicherweise gemessen bei ca. 20°C) bzw. b) im GF-Test nach 30 Tagen Versuchsdauer eine Sauerstoffzehrung von mindestens ca. 40% des BSBT (theoretischer biochemischer Sauerstoffbedarf für vollständige aerobe Mineralisierung) erreicht wird (üblicherweise ebenfalls bei ca. 20°C gemessen).

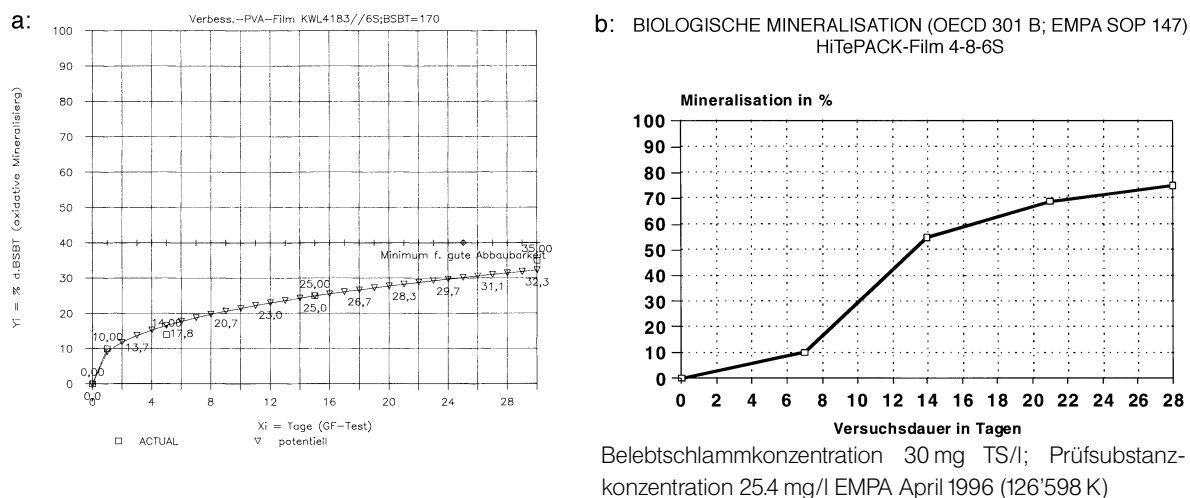
#### *Abbaubarkeit von Folien auf der Basis von PVAL-Stärke-Blends*

Wie bereits früher berichtet [4], wurde versucht, Folien verbesserter biologischer Abbaubarkeit herzustellen, indem übliche, für Folienqualität ausreichend hochmolekulare Polyvinylalkohole mit Stärke gemischt und in normaler Blasextrusion zu Folien verblasen wurden [19–21]. Diese Produkte enthalten in der Regel 5 bis 10% (w/w) (in Ausnahmefällen und in Gegenwart von besonderen Phasenvermittlern wie Tensiden bis zu 20% (w/w) Stärke sowie übliche Blasfolienadditive wie 10–15% (w/w) Glycerin (Weichmacher) und gegebenenfalls 0.2–2% (w/w) Stearinsäure (Extrusionsgleithilfsmittel).

Nachdem es sich bei derartigen herkömmlichen Produkten nur um einfache Gemische von *PVAL* und Stärke handelt, liegt die Stärke in dem Material nur als Füllstoff vor. Sie ist mikroskopisch leicht und eindeutig als zweite Phase feststellbar, und die Filme sind daher auch nicht transparent, sondern weißlich opak. Die Verläufe der biologischen Abbaubarkeit dieser Produkte lassen sich daher als einfache Superpositionen der Abbauperlaufkurven der im Blend nebeneinander vorliegenden Einzelkomponenten (*PVAL* und Stärke) darstellen. Eine wesentliche, echte Verbesserung hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit zeigen Compound-Folien aus *PVALs* mit solchen Sacchariden bzw. Saccharidderivaten, die den Einsatz besonders niedermolekularer *PVALs* erlauben.

### Folien aus niedermolekularem PVAL mit Saccharidkomponenten („Compound-Folien“)

Im Gegensatz zur üblichen PVAL-Folienherstellung aus Polyvinylalkoholen mit mittleren Polymerisationsgraden (Gewichtsmittel) zwischen 2700 (MOWIOL 18–88) und 1400 (MOWIOL 8–88) wurden Folien aus Polyvinylalkoholen mit mittleren Polymerisationsgraden um 630 (MOWIOL 4–88) und deren Mischungen mit etwas höhermolekularen Typen hergestellt. Diese wiesen (bei gleicher Foliendicke von 25 µm) brauchbare Reißfestigkeiten auf, vorausgesetzt, daß sie aus einem Preblend hergestellt wurden, in welchen vor der Blasextrusion mindestens noch 6% (w/w) Sorbit und etwa 5% (w/w) Glycerin neben ca. 5% (w/w) Wasser eingearbeitet wurden.



**Abb. 1.** Biologischer Abbau einer PVAL-Saccharid-Compound-Versuchsfolie (Typ WetFlex KWL4183/6S = KWL/6S; Kurzbezeichnung: HiTePACK 486S) der Fa. Constantia Verpackungen AG, A-2355 Wr. Neudorf, Österreich; a: GF-Test, b: modifizierter Sturm-Test

**Tabelle 5.** Biologischer Abbau von PVAL-Saccharid-Compound-Folie HiTePACK 486S

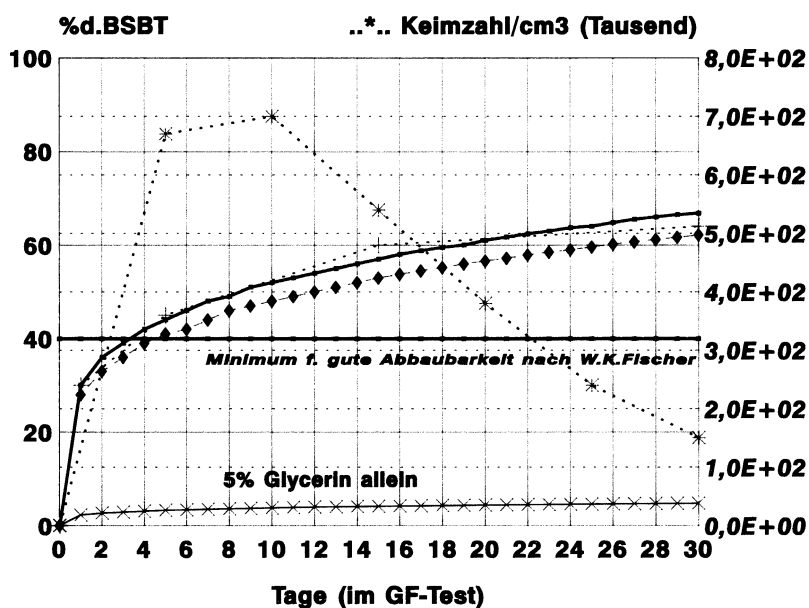
Versuchstag	d ppm O <sub>2</sub>	% d. BSBT	CO <sub>2</sub> aus Testansatz (mg)	CO <sub>2</sub> aus Blindansatz (mg)	Delta CO <sub>2</sub> (mg)	% Mineralisierung
0						
1	0.4	10				
3						
5	0.8	17.8				
7			14.4	9.1	5.3	10
14			44.1	15.9	28.2	55
15	1.1	25				
21			53.3	17.9	35.4	69
28			59.9	21.3	38.6	75
30	1.5	35				

BSBT (trocken): 170; C<sub>0</sub> = 2.5 mg/l; <sup>a</sup> relativ zum 0. Tag und abzüglich der angeimpften Leerprobe



*PVAL-Stärke-Acetal-Folien (PVACL-Folien)*

Eine echte Verbesserung hinsichtlich biologischer Abbaubarkeit bei guter Reißfestigkeit bringen unvernetzte Acetale niedrigmolekularer PVALs mit geeigneten, d.h. gegen mikrobiellen Angriff weder durch Vernetzung (beispielsweise durch Anteile von Dialdehydstärke in der zur Acetalisierung verwendeten Stärkekomponente, entstanden durch zu aggressiven oxidativen Stärkeabbau) noch durch chemische Blockierung (beispielsweise durch zu starke Propoxylierung) resistenten Stärkederivaten.

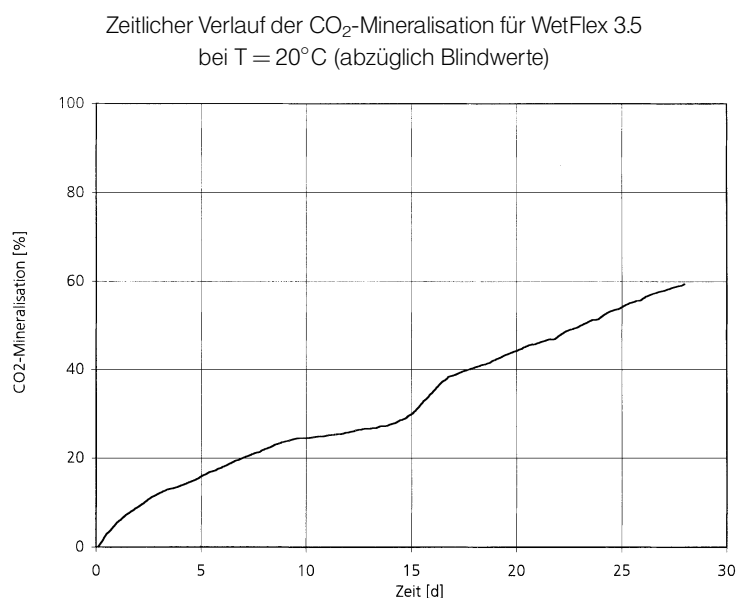


**Abb. 2.** Verlauf des biologischen Abbaus (GF-Test, 20 °C) eines Acetals aus 50% (w/w) PVAL (MOWIOL 3–83) und 50% (w/w) sauer hydrolytisch abgebauter Stärke ( $nM_{\text{viskosimetrisch}} = M_{\text{visk}} = M_{\text{ca. 3000}}$ ); 1 mol% propoxylierte Monosaccharideinheiten, unvernetzt; HiTePACK Typ KWLL, Fa. Constantia Verpackungen AG, A-2355 Wr. Neudorf, Österreich

**Tabelle 6.** Biologischer Abbau von PVAL-Acetal-Folie (50% MOWIOL 3–83+50% abgebaute Stärke mit 5% Glycerin als Weichmacher (GF-Test, 20 °C)

Versuchstag	ppm O <sub>2</sub> i. d. angeimpften Leerprobe	ppm O <sub>2</sub> im Testansatz	dppm O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Abbau (% d. BSBT)
0	8.2	8.7	0	0
1	8.0	7.35	1.15	30
5	7.9	6.7	1.7	45
15	7.8	6.05	2.25	60
30	7.5	5.6	2.4	64

BSBT (trocken): 154.2; BSBT mit 2.4% Wassergehalt: 150.5;  $C_0 = 2.5 \text{ mg/l}$ ; <sup>a</sup> relativ zum 0. Tag und abzüglich der angeimpften Leerprobe



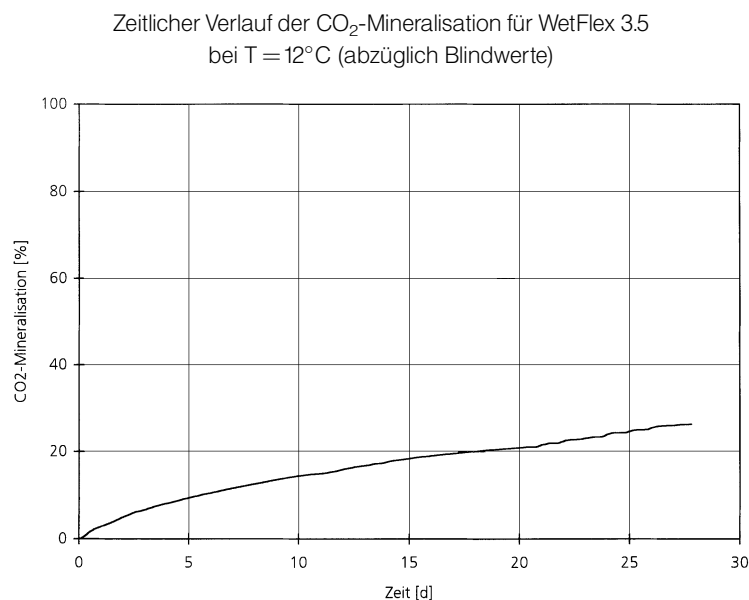
**Abb. 3.** Abbauverlauf (modifizierter *Sturm*-Test, 20°C) von HiTePACK KWLL (WetFlex KWL 3.5); Messung und Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung des *Fraunhofer*-Instituts für Lebensmitteltechnologie und -verpackung, D-85354 Freising, Bundesrepublik Deutschland

**Tabelle 7.** Biologischer Abbau von PVAL-Acetal-Folie HiTePACK KWLL (WetFlex KWL 3.5); modifizierter *Sturm*-Test, 20°C; Messung und Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung des *Fraunhofer*-Instituts für Lebensmitteltechnologie und -verpackung, D-85354 Freising, Bundesrepublik Deutschland

Mineralisationsdaten					Kohlenstoffbilanz (bei Versuchsende nach 28 Tagen)		
Ver- suchs- tag (Prüf- dauer)	CO <sub>2</sub> aus Test- ansatz (mg)	CO <sub>2</sub> aus Blind- ansatz (mg)	Delta CO <sub>2</sub> (mg)	% Mine- rali- sierung	C-Gehalt	mg	%
3	11.7	4.7	7.0	12.1	C <sub>Polymer</sub>	58.3	100
7	20.5	8.8	11.7	20.1	C <sub>CO<sub>2</sub></sub>	34.6	59.3
10	25.4	11.1	14.3	24.6	C <sub>Biomasse</sub>	6.6	11.3
14	29.1	13.0	16.1	27.7	C <sub>gelöste Zwischenprodukte</sub>	1.9	3.3
21	42.4	15.5	26.8	46.0	C <sub>Restpolymer</sub>	15.2	26.1
28	51.7	17.1	34.6	59.3	Totalabbau		70.6

Nach unseren Meßergebnissen weisen derartige PVAL-Folien gute bis sehr gute biologische Abbaubarkeiten auf. Herkömmliche Folien auf reiner PVAL-Basis erreichen zwar nicht ganz so hohe Abbauwerte, sind aber trotzdem (30 d – Werte im GF-Test bei 20°C: 30–40% d. BSBT; Abbauwerte im modifizierten *Sturm*-Test bei 20°C: ca. 60–70% d. TOC [14]) als relativ gut biologisch abbaubar einzustufen.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Abbaubarkeit der *PVAL*-Folien bei tieferen Temperaturen dramatisch abnimmt (bei 12°C im modifizierten *Sturm*-Test ca. 1–3%; Ref. [3], Abb. 6). Zum Vergleich wurde daher auch an *PVACL*-Folien die Temperaturabhängigkeit ihrer biologischen Abbaubarkeit stichprobenartig untersucht.

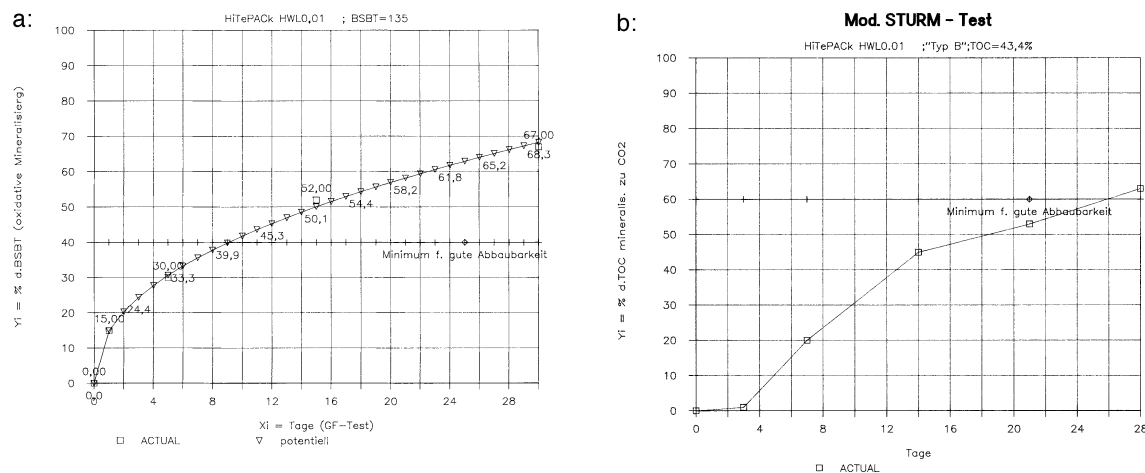


**Abb. 4.** Abbauperlauf (modifizierter *Sturm*-test, 12°C) von HiTePACK KWLL (WetFlex KWL 3.5); Messung und Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung des *Fraunhofer*-Instituts für Lebensmitteltechnologie und -verpackung, D-85354 Freising, Bundesrepublik Deutschland

**Tabelle 8.** Biologischer Abbau von *PVAL*-Acetal-Folie HiTePACK KWLL (WetFlex KWL 3.5); modifizierter *Sturm*-Test, 12°C; Messung und Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung des *Fraunhofer*-Instituts für Lebensmitteltechnologie und -verpackung, D-85354 Freising, Bundesrepublik Deutschland

Mineralisationsdaten					Kohlenstoffbilanz (bei Versuchsende nach 28 Tagen)		
Ver- suchs- tag (Prüf- dauer)	CO <sub>2</sub> aus Test- ansatz (mg)	CO <sub>2</sub> aus Blind- ansatz (mg)	Delta CO <sub>2</sub> (mg)	% Mine- rali- sierung	C-Gehalt	mg	%
3	7.5	3.6	3.9	6.7	C <sub>Polymer</sub>	58.3	100
7	13.6	6.8	6.8	11.6	C <sub>CO<sub>2</sub></sub>	15.3	26.2
10	17.1	8.7	8.4	14.4	C <sub>Biomasse</sub>	3.3	5.7
14	22.2	10.9	10.3	17.7	C <sub>gelöste Zwischenprodukte</sub>	19.7	33.8
21	26.4	13.8	12.6	21.6	C <sub>Restpolymer</sub>	20.0	34.3
28	30.5	15.1	15.3	26.2	Totalabbau		65.7

Natürlich ist bei niedrigen Temperaturen auch bei den *PVACL*-Folien eine gewisse Abnahme der Abbaugeschwindigkeit und damit der im Beobachtungszeitraum erreichten Abbauraten feststellbar. Dennoch werden diese Folien deutlich besser als reine höhermolekulare *PVALs* abgebaut (modifizierter *Sturm-Test*, 28 d: ca. 26%); außerdem ist ein deutliches, stetiges Fortschreiten des Bioabbaues festzustellen, und selbst zu Ende des Beobachtungszeitraumes tritt noch keine Stagnation ein. Der Totalabbau an HiTePACK KWLL (WetFlex KWL 3.5) bei 12°C

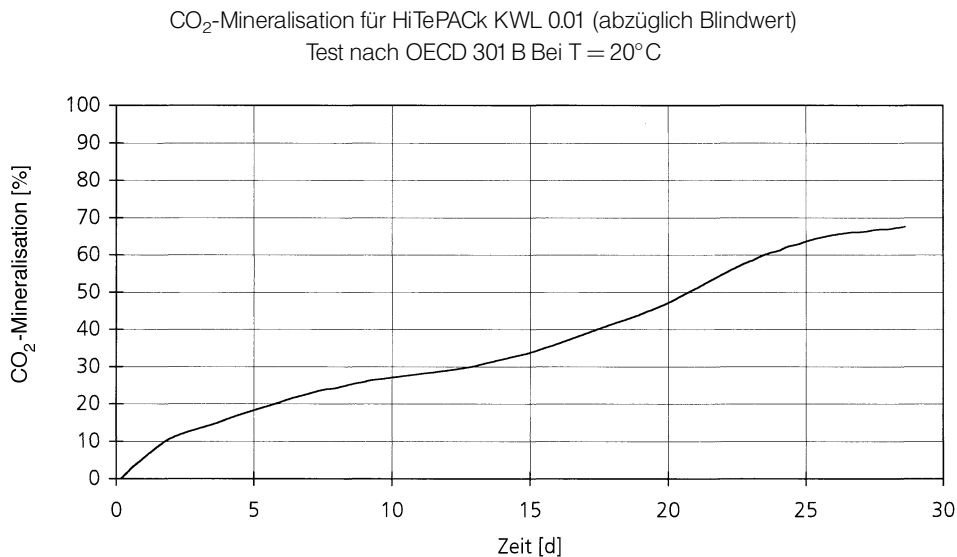


**Abb. 5.** Biologischer Abbau eines Acetals aus 60% (w/w) niedermolekularem Polyvinylalkohol und 40% (w/w) Stärkederivat ( $M = 200000$ ); Material: HiTePACK HWL 0.01 (Typ B), Fa. Constantia Verpackungen AG, A-2355 Wr. Neudorf, Österreich; a: GF-Test, b: modifizierter *Sturm-Test*

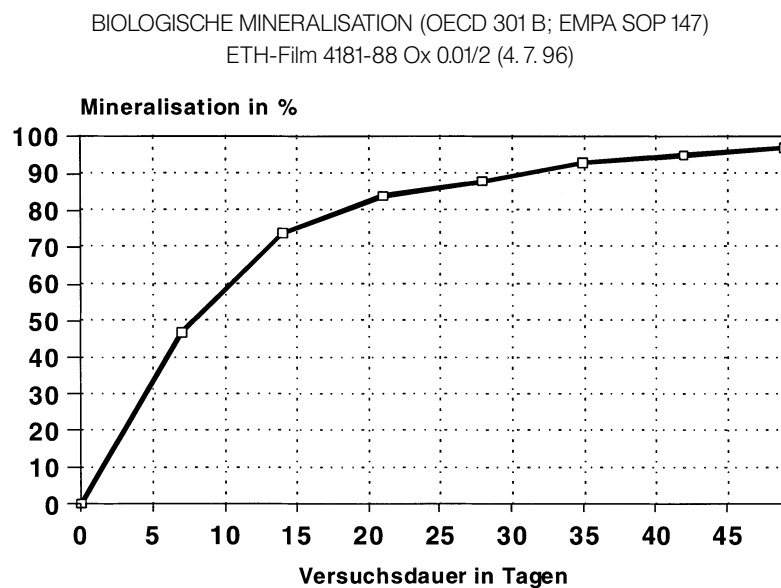
**Tabelle 9.** Biologischer Abbau von HiTePACK-Folie Typ B (10410×0.01)

Versuchstag	dppm O <sub>2</sub>	Abbau (% d. BSBT)	CO <sub>2</sub> aus Test- ansatz (mg)	CO <sub>2</sub> aus Blind- ansatz (mg)	Delta CO <sub>2</sub> (mg)	% Minerali- sierung
GF-Test			modifizierter <i>Sturm-Test</i>			
0	0	0				
1	0.5	15				
5	0.9	30	4.1	3.5	0.6	1
7			13.1	3.9	9.2	20
14			25.8	5.4	20.5	45
15	1.6	52				
21			34.1	9.9	24.2	53
28			38.7	10.2	28.5	63
30	2.1	67				

BSBT mit 8.7% Wassergehalt: 123.3;  $C_0 = 2.5$  mg/ml; mittlere Summenformeln: *PVAL*:  $C_{2.04}H_{4.04}O_{1.02}$ , Stärkederivat:  $C_{6.03}H_{9.56}O_{5.01}$ , insgesamt:  $C_{3.64}H_{6.25}O_{2.62}$ ; <sup>a</sup> relativ zum O. Tag und abzüglich der angepflanzten Leerprobe



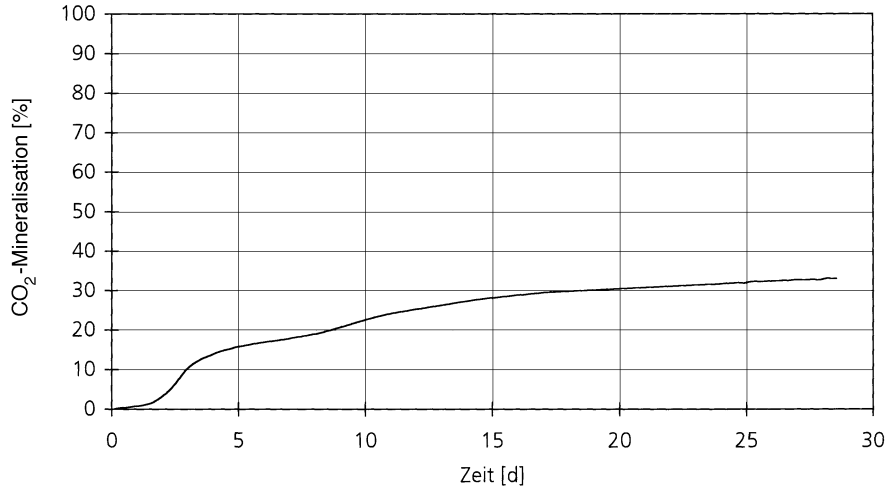
**Abb. 6.** Abbauverlauf (modifizierter *Sturm*-Test, 20°C) von HiTePACK KWL 0.01; Messung und Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung des *Fraunhofer*-Instituts für Lebensmitteltechnologie und -verpackung, D-85354 Freising, Bundesrepublik Deutschland



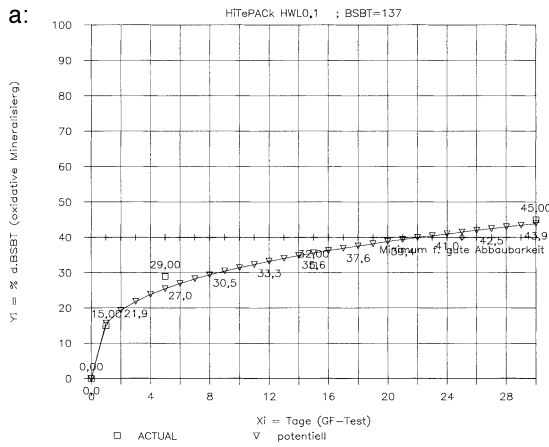
Belebtschlammkonzentration 30 mg TS/l; Prüfsubstanzkonzentration 33.5 mg/l EMPA Oktober 1996 (127'274 C)

**Abb. 7.** Biologischer Abbau (modifizierter *Sturm*-Test) eines Acetals aus 60% (w/w) niedermolekularem Polyvinylalkohol und 40% (w/w) Stärkederivat ( $M = 200000$ ); Material: HiTePACK 4181 Ox0.01, Fa, Constantia Verpackungen AG, A-2355 Wr. Neudorf, Österreich

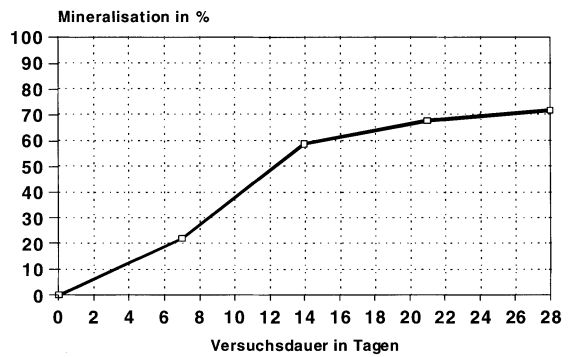
CO<sub>2</sub>-Mineralisation für HiTePACK KWL 0.01 (abzüglich Blindwert)  
 Test nach OECD 301 B bei T = 12°C



**Abb. 8.** Biologischer Abbau (modifizierter *Sturm*-Test, 12°C) eines Acetals aus 60% (w/w) niedermolekularem Polyvinylalkohol und 40% (w/w) Stärkederivat ( $M = 200000$ ); Material: HiTePACK KWL0.01, Fa. Constantia Verpackungen AG, A-2355 Wr. Neudorf, Österreich; Messung und Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung des *Fraunhofer*-Instituts für Lebensmitteltechnologie und -verpackung, D-85354 Freising, Bundesrepublik Deutschland



b: BIOLOGISCHE MINERALISATION (OECD 301B; EMPA SOP 147)  
 HiTePACK- Film 1041Ox0,1



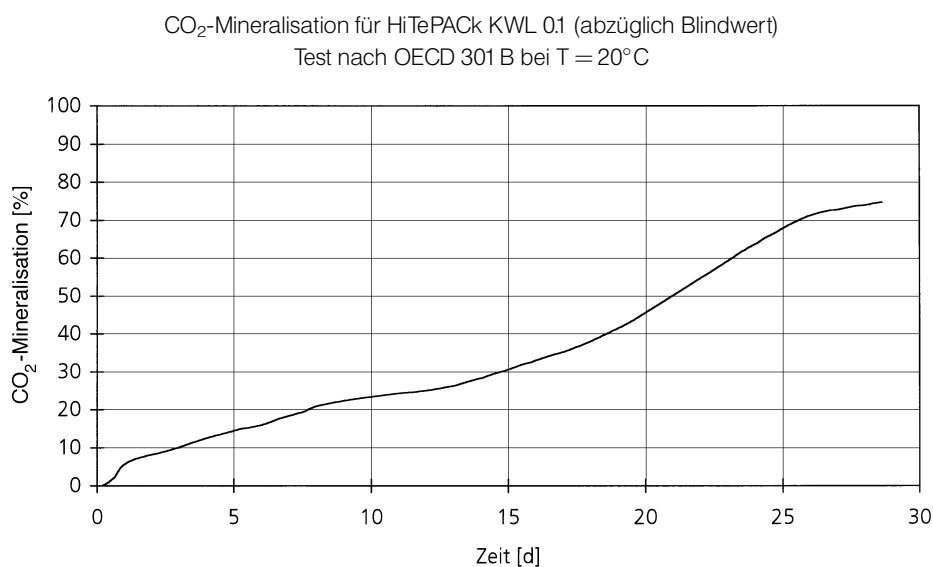
Belebtschlammkonzentration 30 mg TS/l; Prüfsubstanzkonzentration 30.0 mg/l EMPA April 1996 (126'598 F)

**Abb. 9.** Biologischer Abbau eines Acetals aus 60% (w/w) niedermolekularem Polyvinylalkohol und 40% (w/w) Stärkederivat ( $M = 200000$ ) bei 20°C; Material: HiTePACK HWL 0.1 = 1041 Ox 0.1, Fa. Constantia Verpackungen AG, A-2355 Wr. Neudorf, Österreich; a: GF-Test, b: modifizierter *Sturm*-Test

**Tabelle 10.** Biologischer Abbau von HiTePACK-Folie HWL0.1 (= 10410×0.1)

Versuchstag	dppm O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Abbau (% d. BSBT)	CO <sub>2</sub> aus Test- ansatz (mg)	CO <sub>2</sub> aus Blind- ansatz (mg)	Delta CO <sub>2</sub> (mg)	% Minerali- sierung
	GF-Test		modifizierter <i>Sturm</i> -Test			
0	0	0				
1	0.5	15				
3						
5	1.0	29				
7			22.0	9.1	12.9	22
14			49.9	15.9	34.0	59
15	1.1	32				
21			56.9	17.9	39.0	68
28			63.0	21.3	41.7	72
30	1.5	45				

BSBT (trocken): 137; C<sub>0</sub> = 2.5 mg/l; mittlere Summenformeln: PVAL: C<sub>2,04</sub>H<sub>4,04</sub>O<sub>1,02</sub>, Stärkederivat: C<sub>6,3</sub>H<sub>10,1</sub>O<sub>5,1</sub>, insgesamt: C<sub>3,74</sub>H<sub>6,46</sub>O<sub>2,65</sub>; <sup>a</sup> relativ zum O. Tag und abzüglich der angepflanzten Leerprobe



**Abb. 10.** Biologischer Abbau (modifizierter *Sturm*-Test, 20°C) eines Acetals aus 60% (w/w) niedermolekularem Polyvinylalkohol und 40% (w/w) Stärkederivat ( $M = 200000$ ); Material: HiTePACK KWL0.1, Fa. Constantia Verpackungen AG, A-2355 Wr. Neudorf, Österreich; Messung und Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung, des *Fraunhofer*-Instituts für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, D-85354 Freising, Bundesrepublik Deutschland

entspricht mit 65.7% überraschend gutem biologischem Abbau und zeigt, daß der mikrobielle Angriff an der *PVACL*-Molekülkette auch bei niedriger Temperatur gut voranschreitet und weniger die Temperaturabhängigkeit der Kettenspaltung, sondern eher die weitere Mineralisierung zu  $\text{CO}_2$  geschwindigkeitsbestimmend sind (hoher Anteil an gelösten Zwischenprodukten). Unterstützt wird dieser Befund durch die Ergebnisse der vollständigen Kohlenstoffbilanz, wonach im Beobachtungszeitraum von 28 Tagen insgesamt 65.7% biologisch in andere Formen ( $\text{CO}_2$ , Biomasse, Abbauzwischenprodukte) umgesetzt werden.

Auch *PVACL*-Folien aus höhermolekularen Stärkederivaten mit Polyvinylalkoholen zeigen immer noch relativ gute biologische Abbaubarkeiten, sofern die Polyvinylalkoholkomponenten relativ niedermolekular sind (vgl. Abb. 5, Abb. 9 und Tabellen 9 und 10). Eine ähnliche biologische Abbaubarkeit zeigte eine analoge, nach gleicher Rezeptur hergestellte *PVACL*-Folie (60% *PVAL*, 40% Stärkederivat), wobei anstelle von zu 98 mol% verseiftem *PVAL* ein Typ mit 88 mol% Verseifung verwendet wurde (vgl. Abb. 6 bis Abb. 8).

Aufgrund dieser guten Abbaubarkeiten wurde auch an solchen Typen die Temperaturabhängigkeit der Umsetzung untersucht.

Nachdem von *Fischer* der Einfluß von Verzweigungen als präsumtive Störstellen für guten biologischen Abbau festgestellt worden war, wurde im Zuge der vorliegenden Untersuchungen bei *PVAL*-Acetalen der Einfluß von höherem Propoxylierungsgrad der Stärkederivate untersucht. Auch bei unvernetzten *PVAL*-Acetal-Filmen aus relativ niedermolekularen *PVALs* mit schwach oxidativ abgebauten, zu 10 mol% propoxylierten Stärken ist noch gute biologische Abbaubarkeit festzustellen.

#### *Ergänzende Untersuchungen mittels des EMPA-Laborkompostierungstests*

Über die Aussagekraft von Ergebnissen des Kompostierungstests im Vergleich zu den Ergebnissen des modifizierten *Sturm*-Tests s. Experimentelles. Folgende Produkte wurden untersucht:

- a) HiTePACK KWL4183//6S (*PVAL*-Saccharid-Compound; vgl. Abb. 1 und Tabelle 5)
- b) HiTePACK KWL0.01 (*PVAL*-Stärkederivat-Acetal; vgl. Abb. 6, Abb. 7 und Abb. 8)
- c) HiTePACK HWL0.1 (*PVAL*-Stärkederivat-Acetal Typ 0.1; vgl. Abb. 9, Abb. 10 und Tabelle 10)

Der Temperaturverlauf während der Kompostierung (Starttemperatur: 26°C; Spitze von 66–71°C nach 4 Tagen (Kontrolle mit Standardkompost:  $T_{\text{max}} = 58^\circ\text{C}$  nach 3 Tagen); allmähliches Abklingen auf 22–23°C nach 26 Tagen) wurde durch die mitkompostierten Prüflinge nicht beeinträchtigt. Nach 4 und 8 Wochen wurde der Zustand der Prüflinge analysiert.

Bereits nach 4 Wochen Verrottungsprüfung im Kompost waren die Folien KWL 0.01 und KWL4181//6S nicht mehr auffindbar. Die Folie HWL0.1 (nur in heißem Wasser lösliche Type) war nach dieser Inkubationsperiode im feuchten Zustand schleimig und schmierig geworden. Nach dem Trocknen war sie pergamentig spröde und bräunlich verfärbt.



## Experimentelles

Die Einzelheiten zur experimentellen Ausführung des GF-Tests und des modifizierten *Sturm*-Tests wurden bereits früher beschrieben [4].

### *PVAL-Acetale (PVACL)*

Die Acetalisierung wurde anhand einer Umsetzung von Benzaldehydsulfonsäure-Na-Salz mit Polyvinylalkohol unter Säurekatalyse in wäßrigem Medium (70°C, 4 h; *Takayuki et al.*, Lit. [14] modellhaft untersucht. An den *PVAL*-Acetalen wurden durch IR-spektroskopische Peakflächenanalyse (nach deren Eichung durch <sup>13</sup>C-NMR-Messungen) Umsetzungsgrade von 96–97% d. Theorie gefunden.

Zur Umsetzung von *PVAL* mit Stärkederivaten in *DMSO* wurden jeweils 5 g *PVAL* mit 3.5 g Stärkederivat in 170 ml *DMSO* zur Reaktion gebracht. Die Acetalisierungsversuche wurden an einer Mischung von 25% MOWIOL 4–88 mit 75% (w/w) MOWIOL 8–88 ausgeführt. MOWIOL<sup>R</sup> ist die Handelsbezeichnung der Fa. Hoechst Aktiengesellschaft (inzwischen Clariant GmbH; D-65926 Frankfurt (Main) für Polyvinylalkohol. Die Typen 4–88 und 8–88 weisen einen Verseifungsgrad von 88 mol% und einen Polymerisationsgrad (Gewichtsmittel) von 630 (4–88) bzw. von 1400 (8–88) auf. Als Acetalisierungskatalysator wurden jeweils 0.25 g *p*-Toluolsulfonsäure verwendet.

Zur Umsetzung von *PVAL* mit Stärkederivaten in wäßriger Lösung wurden jeweils 33.3 g *PVAL* mit 23.3 g Stärkederivat im 200 ml Wasser zur Reaktion gebracht. Die Acetalisierungsversuche wurden an den reinen MOWIOL-Typen 3–83, 4–88 und 8–88 ausgeführt. MOWIOL 3–83 (Fa. Hoechst) ist ein Polyvinylalkohol mit 83 mol% Verseifungsgrad und einem mittleren Polymerisationsgrad (Gewichtsmittel) von 270. Als Acetalisierungskatalysator wurden jeweils 1.95 g *p*-Toluolsulfonsäure verwendet.

Zur Umsetzung von *PVAL* mit Stärkederivaten im Kneter oder in der Reaktionsextrusion wurden jeweils 29.6 g *PVAL* (bzw. 55 kg/h *PVAL*) mit 20.7 g (bzw. 38 kg/h) Stärkederivat in Gegenwart eines Glycerin-Wasser-Gemisches als Weichmacher (5 bis 20% (w/w) Glycerin neben 5 bis 15% (w/w) Wasser, beide bezogen auf das Gesamtgewicht *PVAL*+Stärkederivat) zur Reaktion gebracht. Acetalisierungskatalysator: 2.5 g (bzw. 4 kg/h) *p*-Toluolsulfonsäure; Kneter: BRABENDER FDO 234 H; Werkzeugtemperatur: 105°C; Extruder: 2-Schnecken-Extruder der Fa. Bühler in CH-9240 Uzwil (Schweiz). Im Reaktionsextruder wurden die Acetalisierungsversuche an den MOWIOL-Typen 3–83, an einem Gemisch 4–88: 8–88=1:3 und an der hochverseiften Type 10–98 durchgeführt. Die Type 10–98 der Firma Hoechst ist ein Polyvinylalkohol mit 98 mol% Verseifungsgrad und einem mittleren Polymerisationsgrad (Gewichtsmittel) von 1400.

**Tabelle 11.** Molekulargewichtsbestimmungen an verschiedenen Stärkederivaten nach der viskosimetrischen und der Endgruppenmethode

	$\lg \eta$	$nM_{\text{viskosimetrisch}}$	$M_{\text{oximitation}}$
schwach oxidativ abgebaute Stärke, zu 10% propoxyliert	1.55	215000	200000
schwach oxidativ abgebaute Stärke	1.45	90000	90000
stark oxidativ abgebaute Stärke, zu 10% propoxyliert	1.37	50000	50000
schwach sauer abgebaute Stärke (Typ C)	1.14±0.01	7000–8000	7800
stark sauer abgebaute Stärke (Typ B)	1.02±0.01	2700–3000	2750

### *Bestimmung des Molekulargewichtes und der Acetalbildungsreaktivität der Stärkederivate*

Das mittlere Molekulargewicht der Stärkederivate wurde mittels a) Grenzviskositätsmessung und b) Endgruppenbestimmung ermittelt.

Ad a) Probelösung:  $c_s = 1 \text{ g}/100 \text{ ml}$  in Wasser; Verdünnungsreihe:  $0.8 \times c_s$ ,  $0.66 \times c_s$ ,  $0.5 \times c_s$  und  $0.2 \times c_s$ ; Viskositätsmessung: bei  $35^\circ\text{C}$  nach DIN 51562; Extrapolation der Viskositätszahlen ( $\eta_i = \eta/c$ ) auf Grenzviskosität bei logarithmischer Ordinatenenteilung. An einer Eichreihe wurde gefunden:  $\eta = K_m \times n M^a$  mit  $K_m = 1.0871$  und  $a = 0.2847$

Ad b) Die als Halbacetale vorliegenden Endruppen der Stärkederivate wurden mittels Oximtitration bestimmt. 0.5 g Probe wurden in 50 ml *DMSO* gelöst und dann der Indikator Bromphenolblau zugegeben; die genaue Bestimmung des gelb/blau-Verhältnisses erfolgte mit einem UV/Vis-Kolorimeter. Danach wurden 10 ml Hydroxylaminreagens (Hydroxylaminhydrochloridlösung; 35 g/100 ml) zugegeben. Nach einer Standzeit von 30 Minuten wird mit 0.1 N NaOH auf gleiches gelb/blau-Verhältnis zurücktitriert.

### *Stärkeabbau im Kammerknetter in Gegenwart von Säure*

In einem BRABENDER-Kammerknetter mit  $50 \text{ cm}^3$  Nutzinhalt wurden portionsweise 46 g destrukтуриerte Stärke zusammen mit 30 ml *DMSO* (zur Plastifizierung) zugegeben. Geknetet wurde mit 40 rpm. die Säurezugabe erfolgte erst, nachdem sich eine homogene Schmelze im Knetter gebildet hatte (nach ca. 5–10 Minuten). Die destrukтуриerte Stärke war zuvor durch Erhitzen von Kartoffelstärke mit 17% Wassergehalt im Bombenrohr auf eine Temperatur von  $190^\circ\text{C}$  bei einer Aufheizgeschwindigkeit von  $10^\circ\text{C}$  pro Minute hergestellt worden. Der Übergang in den destrukтуриerten Zustand wurde simultan mittels DSC kontrolliert; der Übergangspeak wurde bei  $183^\circ\text{C}$  festgestellt.

### *Kohlenstoffbilanz (Meßmethode des Fraunhofer-Instituts)*

Der in  $\text{CO}_2$  umgesetzte Kohlenstoffanteil wurde aus dem Volumenstrom (Flowmeter von Bronkhorst HI-TEC B. V., Ruurlo, NL) und dem  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Abluft (BINOS 1000 von Fischer-Rosemount GmbH & Co, Hanau, D) berechnet. Der Kohlenstoffgehalt des Polymers (des Prüfmaterials) wurde mit einem TC-Analysator (Coulomat 702-LI von Ströhlein Instruments GmbH & Co., Kaarst, D) bestimmt. Zur Ermittlung des Biomassekohlenstoffs im Biomassenzuwachs wurde die Proteinbestimmungsmethode nach Lowry angewandt. Hierfür wurde der DC Protein Assay Kit I der BIO-RAD Laboratories GmbH, München, D, eingesetzt. Der Biomasseblindwert wurde berücksichtigt. Lösliche Zwischenprodukte wurden mittels TC-Analyse (Shimadzu Europa GmbH, Poing, D) erfaßt.

### *5-Stufiger EMPA-Laborkompostierungstest*

(basierend auf bzw. entwickelt aus dem EMPA-Test 223–23)

- Stufe I: Definition der chemischen Formulierung des Probesubstrats, insbesondere im Hinblick auf chemische Einheitlichkeit (Ausschluß von Globalaussagen über Gemische aus gut abbaubaren mit schlecht abbaubaren Stoffen, wie es früher für die als *PVC*-Ersatz entwickelten stärkegefüllten *EVA*s oder für *PVC*-Stärke-Blends der Fall war).
- Stufe II: Desintegration nach den bisherigen Prüfmethode(n) (Gewichtsabnahme, visuelle Beurteilung, Reißfestigkeitsabnahme)
- Stufe III: Feststellung, ob die Schwermetallgehalte der Probesubstrate unter den für (beispielsweise gärtnerisch verwendbaren) Kompost akzeptablen Grenzwerten liegen.
- Stufe IV: Feststellung der EOX-Akzeptabilität (EOX = Gehalt an eluierbaren organischen Halogenverbindungen)

Stufe V: Mineralisierungstest (CO<sub>2</sub>-Entwicklung bei mikrobiellem Angriff) analog dem modifizierten *Sturm*-Test (EMPA-Test [7]):

„Bei Substraten, welche das Kriterium der guten biologischen Abbaubarkeit im modifizierten *Sturm*-Test (d.i. >60% d. TOC in 28 Tagen) erreichen und welche aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit automatisch auch das Desintegrationskriterium gem. Stufe II erfüllen, ist somit bei Erfüllung der Bedingungen gem. Stufe I–IV kein weiterer Handlungsbedarf gegeben; solche Substrate können als gut kompostierbar bezeichnet werden“ (Dr. *Baumann*, EMPA, persönl. Mitt., 1996).

„Als gut kompostierbar können darüberhinaus auch noch solche Substrate bezeichnet werden, welche diese Kriterien zwar nicht im modifizierten *Sturm*-Test erfüllen, wohl aber bei Kompostierungs-CO<sub>2</sub>-Entwicklungs-Tests, bei denen zusätzlich zu bakteriellem Angriff auch noch extrazelluläre Pilzenzyme abbauend wirken“ (Dr. *Raschle*, EMPA, persönl. Mitt., 1996).

### *Laborkompostierung*

Die vorliegenden Untersuchungen wurden an Folienprüflingen mit einer Größe von ca. 50×100 mm ausgeführt. Das Material wurde in *Dewargefäßen* zusammen mit standardisierten Kompostierungsrohstoffen kompostiert. Die Belüftung erfolgte aktiv. Nach 4 und nach 8 Wochen wurde je ein Teil der Prüflinge aus den Gefäßen entnommen, der Rest wieder homogen verteilt und weiter kompostiert.

Versuchsansatz: In jedem *Dewargefäß* (Volumen: 4 l) wurden 3.5 l der Kompostierungsrohstoffe zusammen mit je 10 Prüflingen eingefüllt und aktiv belüftet.

Prüfablauf: Verrottungsprüfung vom 9. 8. 1996 bis 4. 10. 1996 (8 Wochen)

Klimakontrolle: Von jeder Probe wurde ein Rückstellmuster bei 20 °C/65% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert.

Kalibration der Verfahren: Die mikrobiologische Verrottungsprüfung in der Laborkompostierungsanlage erfolgte nach den EMPA-internen Richtlinien in Anlehnung an *Huennerkopf* (1980).

Kompostierungsrohstoffe (nach *Huennerkopf*, 1980): 875 g Zeitungspapier (unbedruckt), 280 g Stroh, 875 g Kartoffeln, 20 Eier (ca. 50 g; je 10 mit und je 10 ohne Schale), 875 ml Vollmilch, 2000 g Hausmüll (Gemüseabfälle als Inokulum), 10.5 g Ammoniumnitrat.

### *Der modifizierte Sturm-Test*

Gearbeitet wurde nach EMPA-Arbeitsvorschrift SOP 147 (s.a. Lit. [51]); Ansatzvolumen: 4 l. Ursprung des Belebtschlammes: Serie 2 Verbesserter PVA-Film KWL 4183/6S); Belebtschlamm aus der ARA Trogen vom 30. 6. 1994; Serie 3 Typen B (= HiTePACK HWL0.01), C, D): Belebtschlamm aus der ARA Trogen vom 30. 6. 1994; HiTePACK-Film 486S, HiTePACK-Film 10410×0.1: Belebtschlamm aus der ARA Herisau vom 1. 5. 1996; Belebtschlammkonzentration: 30 mg Trockensubstanz/l. Die weiteren Verfahrensdetails wurden bereits beschrieben [4].

Auswertung: Die bei EMPA gefundenen Meßwerte wurden in die Meßtabelle übernommen; die von EMPA vorgenommenen graphischen Auswertungen werden als Faksimile wiedergegeben (inklusive der jeweiligen EMPA-Archivnummer der Meßreihe).

### *Der Geschlossene Flaschen-Test (GF-Test)*

Gearbeitet wurde nach der Arbeitsvorschrift von *Fischer* [10]; Ansatzvolumen: 2 l (Steilbrustflaschen). Die weiteren Verfahrensdetails wurden bereits beschrieben [4].

Auswertung; Bei den Meßergebnissen handelt es sich jeweils um die Mittelwerte aus einer Doppelbestimmung. Auf dieser Basis erfolgte dann jeweils eine Regressionsanalyse [4].

Ursprung des Belebtschlammes: Serie 4: (HiTePACK 486S, PVAL-Stärke-Acetal 50:50, WetFlex KWL 3.5, HiTePACK 10410×0.01 und HiTePACK 10410×0.1 sowie die Messungen bei 12°C): Belebtschlamm aus der Kläranlage Prinzendorf (Niederösterreich) vom 26. 3. 1996.

## Dank

Wir danken Herrn Dr. *Raschle* (EMPA) für die Durchführung der Kompostierungstests und seine Ratschläge, insbesondere für seine Interpretationen (zusammen mit Herrn Dr. *U. Baumann*) über die Aussagefähigkeit von Kompostierungstestergebnissen im Vergleich zu Ergebnissen des modifizierten *Sturm*-Tests. Wir danken Herrn Dr. *U. Baumann* (EMPA) dafür, daß er uns auf die starke Temperaturabhängigkeit der biologischen Abbaubarkeit von Polyvinylalkoholen aufmerksam gemacht hat, und für seine vorbildliche enge Zusammenarbeit bei der Durchführung der Abbaubarkeitsmessungen nach dem modifizierten *Sturm*-Test inklusive Test auf Toxizität gegen Mikroorganismen. Unser besonderer Dank gilt auch dem *Fraunhofer*-Institut für Lebensmitteltechnologie und -verpackung für die Erlaubnis zur Verwendung der Meßergebnisse an den an der ETH bzw. bei CONSTANTIA hergestellten PVACL-Folienproben und dort insbesondere Herrn Dr. *M. Menner* für seine Diskussionsbeiträge zu dieser Arbeit. Herrn Dr. *Ralf Rausch*, Herrn *René Kramer* und Herrn *G. Szente* danken wir für die sorgfältige Vorbereitung der GF-Testserien und für Ihre Diskussionsbeiträge.

## Literatur

- [1] Sträßner JP (1995) Optimierung des mikrobiellen Abbaus von Polyvinylalkohol. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg
- [2] Sträßner PJ (1992) Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau von Polyvinylalkohol. Universität Hochheim und Technische Universität Hamburg-Harburg
- [3] Haschke H, Tomka I, Keilbach A (1997) *Monatsh Chem* **129**: 365 (2. Mitteilung)
- [4] Haschke H, Tomka I, Keilbach A (1997) *Monatsh Chem* **129**: 253 (1. Mitteilung)
- [5] Westerhausen J, Utz H (1990) Untersuchungen zum Einsatz bioabbaubarer Kunststoffe im Verpackungsbereich In: Forschungsbericht Nr. 01-ZV 8904 (Dez 1990) BM f Forschung und Technologie und Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
- [6] Wheatley QD, Baines FC (1976) *Textile Chemist and Colorist* **8**: 28 (Wilmington, DE)
- [7] MOWIOL<sup>R</sup> – Markenname der Fa HOECHST AG, Frankfurt am Main (inzwischen CLARIANT GmbH) für hochverseifte Polyvinylacetate („Polyvinylalkohole“)
- [8] Amtlicher deutscher Detergentien-Test, Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln, GBesB1 49/1962, Teil I, S 698
- [9] Mod. *Sturm*-Test: Arbeitsvorschrift EMPA (SOP 147), EMPA, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, St. Gallen, Schweiz, und OECD-Guideline 301 B
- [10] Fischer WK (1963) Der „Geschlossene Flaschentest“, eine einfache quantitative Methode zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit anionischer Detergentien und anderer Substanzen. In: *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **65**(1): 37
- [11] Anonym (1972) Long-Term Biochemical Oxygen Demand of ELVANOL<sup>R</sup> Polyvinyl-Alcohol, DuPONT Technical Report A-70528
- [12] Sando Y, Ishidoshiro H, Nakano E (1976) *Deutsche Offenlegungsschrift* 26 23 408
- [13] Schönberger H, Baumann U, Keller W (1996) *Textilveredlung* **31**(1/2): 19
- [14] Takayuki M, Suzuki T, Tsukamoto Y, Nakamura H (1987) *Eu-PAT* 283 180 B1
- [15] Eryshev B, Filimonova SM, Solov'eva LK, Soucek J, Kamenskii IV (1984) *Zh Prikl Khim* (Leningrad) **57**(3): 656

- [16] Eryshev B, Filimonova SM, Solov'eva LK, Soucek J (1982) Zh Prikl Khim (Leningrad) **55**(8): 1907
- [17] Kamenskii IV, Eryshev BJ, Filimonova SM (1974) Russ. Patentschrift 497 310
- [18] Stepto RF, Thoma M, Sachetto J-P, Lentz DJ, Silbiger J (1988) US-Patentschrift 5.095.054 und US-Patent-Ameldung Ser. No. 278 116
- [19] Tomka I, Stepto RFT, Thoma M (1987) Eu-Patent-Anm. 304 401
- [20] Lay G, Rehm J, Stepto RF, Thoma M, Sachetto J-P, Lentz DJ, Silbiger J (1988) US-Patentschrift 5.095.054
- [21] Bastioli C, Bellotti V, DelGiudice L, Lombi R (1990) Eu-Patent-Anm. 437 561
- [22] Bauer H, Gminder L-E, Kenath D, Keramaris N, Kerner W-D, Kleber RM, Schlüter K, Seekamp M, Tiedemann W, Ungeneuer P (1992) Bericht der Arbeitsgruppe „Ökologisches Verhalten von Schlichte-Polymeren“ im Technischen Ausschuß des Verbandes TEGEWA. In: Melliand Textilberichte **9**: 755
- [23] Schefer W, Romanin K (1988) Textilveredlung **23**(10): 340
- [24] Schlüter K (1990) Melliand Textilberichte **3**: 195
- [25] Gerike P (1983) Textil-Praxis **38**: 1327
- [26] Schefer W, Romanin K (1988) Textilveredlung **23**(10): 340

*Received July 3, 1997. Accepted (revised) September 5, 1997*