

Eigenschaften und Verarbeitung von PHB-Formulierungen

Urs J. Hänggi, Biomer, Haenggi@Biomer.de

Zusammenfassung

PHB (Polyhydroxybutyrat) ist ein natürlicher Polyester, der in lebenden Zellen wichtige Funktionen ausübt. Daneben hat er thermoplastische Eigenschaften. Weil die Natur PHB nicht wegen dieser Eigenschaft entwickelt hat, ist PHB auch kein hochwertiger Plastik. Andererseits hat PHB wegen den biologischen Funktionen außerordentliche Strukturen wie sie in keinem synthetischen Polymer anzutreffen sind. Ziel von Biomer ist es, diese ungewöhnlichen Funktionen für thermoplastische Anwendungen zu nutzen. Das Fehlen jeglicher Verzweigungen in den Polymerketten (absolut linear) und die Abwesenheit langer Seitenketten führt zu einer Schmelze, die dünnflüssig ist und sich hervorragend zum Spritzen dünner Wände, komplexer Strukturen und feiner Oberflächen ($<1\mu$) eignet. Die Taktizität der Moleküle (absolut isotaktisch, absolut stereoregulär) erlaubt schnelle Zykluszeiten. Das ist besonders für das Spritzen von Mikroteilen interessant, bei denen die Maschinenlaufzeiten der Hauptkostenfaktor ist. Das Fehlen jeglicher Keimbildner erlaubt es, die Spödigkeit von Spritzgussteilen fast beliebig einzustellen. Biomer hat mit geeigneten Additiven und Methoden PHB-Formulierungen entwickelt, die PP oder PE-HD äquivalent sind. Die daraus hergestellten Teile enthalten aber im Gegensatz zu den PP- oder PE-HD-Teilen keine Katalysatoren, sind weder thrombogen noch immunogen, sind kriechfest, schnell zu verarbeiten, erlauben Oberflächenstrukturen bis in den μ -Bereich und, vor allem, sind im Kompost, in Abwasseranlagen, in Sickergruben und im Boden biologisch vollständig abbaubar.

Stichwörter

biologischer Abbau, Zykluszeit, Mikroteile, feine Strukturen

Einleitung

Polyhydroxybutyrat (PHB) ist ein Polyester, der in jeder lebenden Zelle vorkommt, ob Mensch, Tier, Pflanze oder Mikroorganismus, und dort lebenswichtige Funktionen ausübt. PHB hat auch thermoplastische Eigenschaften, die aber rein zufällig sind und mit den biologischen Funktionen nichts, rein gar nichts zu tun haben.

Es waren gerade diese thermoplastischen Eigenschaften, die viele Firmen während der ersten Ölkrise vor etwa 35 Jahren bewogen hatten, PHB als ein Thermoplast aus nachwachsenden statt fossilen Rohstoffen zu untersuchen. Zu den Firmen gehörten ICI in England, Solvay in Belgien, Grace in Italien, Fluntera in der Schweiz und PCD, jetzt Borealis, in Österreich. Es zeigte sich bald, dass PHB nicht die erste Wahl für Plastikverarbeiter war. Die Schmelze war dünnflüssig wie Wasser. Das hätte man allerdings voraussagen können, denn es war bekannt, dass die PHB-Moleküle nicht verzweigt sind. Sie gleiten in der Schmelze wie heiße Spaghetti aneinander vorbei, weil sie sich gegenseitig nicht verhaken können. Geling es damals aber dennoch, die Schmelze in eine Form zu spritzen, dann passierte erst einmal nichts. Die Schmelze blieb klebrig und weich. Erst lange danach wurden die Teile fest. Auch das hätte man damals schon voraussagen können, denn es war ebenfalls bekannt, dass es für die biologischen Funktionen absolut notwendig ist, dass PHB unter allen Umständen amorph bleibt. Um dies zu sichern, hat die Biologie es geschafft, jede Spur von Keimbildnern von PHB fernzuhalten. Bei synthetischen Werkstoffen ist es anders. Diese enthalten massiv Katalysatorreste. Diese sind Keimbildner. Klassische Thermoplaste kristallisieren deshalb spontan.

PHB hätte man also nie als Thermoplast aussuchen dürfen. Man kann mit Fug und Recht behaupten, dass PHB ein ausgezeichnetes Biopolymer, aber ein lausiger Plastik ist. Sie werden sich nun fragen, warum sich jemand trotzdem die Zeit nimmt, über PHB zu reden.

Compoundieren, der Schlüssel für PHB als Thermoplast

Die Antwort ist einfach: Es gibt auch andere thermoplastische Polymere, die anfangs genauso hoffnungslos ausgesehen haben wie PHB. Ein Paradebeispiel ist PVC. Die Eigenschaften von reinem PVC sind eher bescheiden. Erst durch die Entwicklung von spezifischen Additiven ist aus PVC das geworden, was es heute ist: ein Hochleistungswerkstoff, der in der Medizin, auf dem Bau und im Haushalt in Tausenden von Anwendungen höchsten Anforderungen genügt. Wir bei Biomer haben den Ehrgeiz, diese Erfolge auch mit PHB zu realisieren. Dazu suchen und entwickeln wir die entsprechenden Additive. Natürlich müssen diese entweder biologisch vollständig inert oder abbaubar sein. Man muss sie essen und trinken dürfen. Wenn ich jetzt weiter von "PHB" spreche, dann meine ich in der Regel Formulierungen, die solche Additive enthalten, nicht das reine Ausgangsmaterial. Wenn man von PVC spricht, ist dies ebenso.

Grundlage unserer Überlegungen war, dass das PHB-Molekül wegen des biologischen Ursprungs Besonderheiten zeigt, die andere Polymere nicht besitzen (Fig. 1): PHB ist absolut linear, absolut isotaktisch, absolut stereoregulär und absolut frei von Keimbildnern. Diese Eigenschaften können die besten Chemiker bei der Synthese von klassischen Thermoplasten auch mit größtem Aufwand nicht erreichen.

Der Grund für die besonderen Eigenschaften von PHB liegt in der biologischen Funktion des Polymers. Einerseits ist es Bestandteil von Ionenkanälen in den Zellmembranen und andererseits (Fig. 2) dient es als Monorail für das Führen der Messenger RNA durch die Ribosomen während der Proteinsynthese. Die Zelle kann sich dabei keine Entgleisungen leisten. Jede einzelne Verzweigung oder Weiche könnte zum Zelltod führen. Daher hat die Evolution sichergestellt, dass das PHB-Molekül absolut linear ist. Das gleiche gilt für die Isotaktizität und die Stereoregularität. Eine einzig Abweichung in der Anordnung der Methylseitenkette könnte zu einer Störung des Ionentransportes durch die Zellmembran und daher zum Zelltod führen. Daher muss das Polymer absolut isotaktisch und absolut stereoregulär sein. Drittens würde es die Mikroorganismen mechanisch schädigen und sie ihrer Reservestoffe berauben, wenn die PHB-

Speicher plötzlich auskristallisieren und fest würden. Daher muss PHB absolut frei von Keimbildnern sein. Nur jene Zellen haben im Verlauf der Evolution überlebt, die es geschafft haben, alle diese Bedingungen perfekt zu erfüllen.

Einstellen der Schmelzeviskosität

Die Frage ist nun, ob ein Plastverarbeiter von diesen biologisch bedingten Eigenheiten profitieren kann. Er kann! So kann er auf kleinen Maschinen Oberflächenstrukturen spritzen, die er sonst nicht oder bestenfalls mit höchsten Schließkräften realisieren kann. Es gelingt, Strukturen bis unter $1\ \mu$ exakt abzubilden. Das ist für optische Teile oder Teile für die Signaltransmission äußerst attraktiv. Selbst für eine gewöhnliche Verpackung könnte diese Eigenschaft interessant sein, dann nämlich, wenn ein Hersteller eine nur mit optischen Messgeräten, aber nicht mit bloßem Auge sichtbare Identitätsmarke setzen möchte (Markenpiraterie). Man müsste nicht mehr ätzen oder prägen, man könnte die Marke direkt mit dem Artikel spritzen!

Grundlage für solche Feinstrukturen ist die extrem dünnflüssige Schmelze, die, wie eben erwähnt (Fig. 3), durch das absolute Fehlen von Verzweigungen im Polymermolekül bedingt ist. Wir haben die PHB-Schmelze so stabilisiert, dass jetzt jeder die von ihm gewünschte Viskosität selbst bestimmen kann (Fig. 4). Die Formulierungen müssen nur in der ersten Zone nach der Zuführung vollständig aufgeschmolzen werden. Dann wird die Temperatur bis zur Spitze hin abgesenkt. Wie viel, hängt von der Anforderung der Teile ab. Bei einem starken Absenkprofil wird die PHB-Schmelze dickflüssig und zäh. Bei einem weniger starken Profil bleibt die Schmelze dünnflüssig. Das ist ähnlich wie bei den erwähnten heißen Spaghettis. Solange sie sehr heiß sind, sind sie schlüpfrig und beweglich. Auf dem Teller, wenn sie kälter werden, sieht es schon besser aus. Man kann sie jetzt mit einigem Geschick auf eine Gabel aufwickeln. Und wenn sie erst einmal kalt sind, dann hat man Mühe, sie einzeln herauszuziehen. Wegen der absoluten Linearität der PHB-Moleküle kann also jeder die Viskosität der Schmelze nach Belieben einstellen und damit je nach Anforderung optische Strukturen, dünnste Wände oder komplexe Formen, auch auf kleinen Maschinen, spritzen. Bei

Standardkunststoffen ist das eher schwierig oder gar unmöglich, weil sie eben nicht absolut linear sind und sich daher nicht wie heiße Spaghetti verhalten.

Einstellen der Sprödigkeit

Ich möchte auf einen weiteren Punkt eingehen, der PHB grundsätzlich von anderen Thermoplasten unterscheidet: PHB hat keine Spur von Katalysatoren, wie sie bei konventionellen Thermoplasten vorkommen und dort als Keimbildner wirken (Fig. 5). Um die biologischen Funktionen zu erfüllen, müssen es die Zellen, wie eben gesagt, schaffen, jeden Kristallisationskeim von PHB fernzuhalten. Positiv gesehen, können daher aus PHB, anders als bei synthetischen Polymeren nie, unter keinen Bedingungen, problematische Katalysatorreste an die Oberfläche diffundieren. Negativ wirkt sich dies aus, dass PHB nicht kristallisiert und nur als unterkühlte, klebrige Schmelze fest wird (denken sie an die kalten Spaghettis). Irgendwann bildet sich aber dann doch ein Nukleierungspunkt. Um diesen Keim herum bildet sich dann ein Sphärolit, der bis zu 2 mm groß werden kann (Fig. 6). Die Materialdicke zwischen so großen Sphäroliten ist naturgemäß gering. Die gespritzten Teile sind daher brüchig. Wir haben lange und intensiv nach geeigneten Keimbildnern gesucht. Heute haben wir zwei Substanzen zur Verfügung, die in der Kombination Kristallite in der Größenordnung von 30 μ und weniger ergeben. Dadurch sind die Spherulite rund 100 mal kleiner als die im Bild. Je nach Dosierung können damit Teile gespritzt werden, die große Sphärolite haben und unter Druck leicht zersplittern, wie z.B. Pflanztöpfe, die beim Eingraben in den Boden durch Druck leicht zersplittern, oder Teile mit kleinen Sphäroliten wie diesen Clip, der sehr fest ist. Ein solch gezieltes Einstellen der Sprödigkeit ist nur bei PHB möglich, weil jede Spur eines Keimbildners fehlt. Bei den synthetischen Werkstoffen gibt immer die Katalysatorkonzentration die minimale Keimbildungsdichte vor.

Einstellen der Kristallisationsgeschwindigkeit

Auch in einem dritten Punkt unterscheidet sich PHB wesentlich von synthetischen Thermoplasten: PHB hat eine extrem geordnete Struktur (Fig. 7): absolut isotaktisch, absolut stereoisomer. Vom Physik- resp. Chemieunterricht wissen wir

alle, dass nur Reinsubstanzen schnell kristallisieren. Verunreinigungen verlangsamen den Kristallisationsprozess. Bei den synthetischen Thermoplasten sind solche Unordnungen nicht zu vermeiden. Sie enthalten durch den Polymerisationsprozess verzweigte Ketten und Umlagerungen, und vor allem, sie sind nie vollständig isotaktisch. Entsprechend ist dort das Wachstum der Kristallite verhältnismäßig langsam. Ganz anders bei PHB. Wenn ein Kristallisationskeim vorhanden ist, dann kristallisiert PHB fast schlagartig um diesen Keim. Das hat Auswirkungen in der Praxis. In der Regel sind die Zykluszeiten um bis zu 30% schneller als bei PP, PS und ABS. Da bei Mikroteilen die Stückkosten fast ausschließlich durch die Maschinenlaufzeiten bedingt sind, machen sich die schnellen Zykluszeiten bezahlt. Stellen Sie sich vor, was es bedeutet, wenn man einen Auftrag in 7, statt in 10 Tagen fertig stellen kann! Auch hier: das ist nur deshalb möglich, weil PHB im Gegensatz zu konventionellen Werkstoffen absolut isotaktisch und stereoregulär ist.

Bioabbau

Ich habe bisher nur über die Unterschiede von PHB zu klassischen Thermoplasten geredet und nichts über das Thema PHB als ein Thermoplast aus nachwachsenden Rohstoffen gesagt, obwohl dies der Anfang der PHB-Story ist. Auch die Abbaubarkeit habe ich nicht erwähnt. Ich glaube, dass diese beiden Eigenschaften wichtig sind, aber nur zusätzlich zu den genannten verarbeitungstechnischen und mechanischen Eigenschaften gesehen werden sollten. Zum Abbau zwei Anmerkungen: Erstens, PHB ist ein energiereicher Speicherstoff. Wenn Mikroorganismen, die sich ein PHB-Polster aufgebaut haben, absterben, ist dieser Speicherstoff ein gefundenes Fressen für die anderen Mikroorganismen. Bei Teilen aus PHB ist es nicht anders. Die Teile werden genauso abgebaut, wenn sie in den Boden oder in den Kompost gelangen. Der einzige Unterschied ist, dass Spritzgussteile für die winzig kleinen Mikroorganismen doch sehr, sehr groß sind. Das bedeutet, dass sie etwas mehr Zeit brauchen. Aber sie schaffen es auf alle Fälle. Die zweite Bemerkung ist vielleicht noch spannender. PHB ist der einzige wasserfeste und biologisch abbaubare Werkstoff, der auch unter anaeroben Bedingungen abgebaut wird. Das ist für jene Teile interessant,

bei denen es empfehlenswert wären, wenn sie in der Toilette entsorgt werden könnten (Hygieneartikel). Mit Teilen aus PHB kann man dem Kunden mit bestem Gewissen versichern, dass die Produkte in den Abwasseranlagen und in Sickergruben zu 100% abgebaut werden. Zum Bioabbau kann man zusammenfassend sagen (Fig. 8), dass PHB überall dort abgebaut wird, wo Mikroorganismen wachsen können: aerob im Boden, in Flüssen oder im Kompost, anaerob in Abwasseranlagen, in Sickergruben und im Schlick auf dem Grund von Seen oder Meeren. Es gilt aber auch, dass die Artikel nicht abgebaut werden, wenn Mikrobewachstum nicht möglich ist wie zum Beispiel in einem Büro, im Auto oder im Haushalt.

Ich möchte Ihnen eine Anwendung zeigen, bei dem das Thema Bioabbau gut erklärt werden kann (Fig. 9). Wenn diese Feuerwerksrakete in der Luft zerplatzt, fallen die Plastikteile auf den Boden, in Flüsse oder Seen. Auf dem Boden werden sie dann langsam abgebaut. Falls Kühe oder Schafe schneller sind und die Teile vorher auffressen, dann produzieren sie daraus bestenfalls Mist oder Milch. Wenn sie ins Wasser fallen, dann sinken sie auf den Grund. Am Ufer werden sie durch aerobe Mikroorganismen abgebaut. Weiter draussen, wo am Boden in der Regel anaerobe Zustände herrschen, werden die Teile aus PHB, im Gegensatz zu allen anderen Thermoplasten, wie in Sickergruben durch anaerobe Mikroorganismen abgebaut.

Spezielle Eigenschaften

Erlauben sie mir noch eine Randemerkung zum Trägerteil (Fig. 10): er hält den aggressiven Chemikalien jahrelang stand und bleibt auch beim Abbrennen der Treibstoffe stabil. Wir können garantieren, dass die Teile bei trockener Lagerung bei Temperaturen zwischen -30°C und $+60^{\circ}\text{C}$ für mindestens 5 Jahre stabil bleiben. In dieser Beziehung kann man PHB durchaus zu den Engineering Werkstoffen zählen. Vielleicht noch eine andere Anwendung, bei der PHB ebenfalls als Engineering Plastik klassifiziert werden kann: Die dielektrischen Eigenschaften von PHB bleiben bis in den Gigahertzbereich konstant. PHB ist dadurch ideal für den Einsatz in elektromagnetischen Geräte (Funk, Radar usw).

Übertroffen wird das Ganze durch die extreme Zugfestigkeit von 1200 MPa von gerecktem PHB. Dies ist gut das Doppelte gängiger Kunststofffasern.

Folgerungen

PHB ist ein thermoplastischer Polyester, der sich als Biomolekül in vielen Eigenschaften ganz entscheidend von den gängigen Thermoplasten unterscheidet. Der Polyester (Fig. 11) ist, ich wiederhole mich, absolut linear, absolut isotaktisch, absolut stereoregulär und absolut frei von Nukleierungskeimen. Wir versuchen, wie gesagt, diese spezifischen Eigenschaften zu nutzen. Durch die Entwicklung geeigneter Additiven und Hilfsmitteln können wir heute Formulierungen (Fig. 12) wie z.B. Biomer®P226 oder Biomer®P240 anbieten, die in jeder Beziehung mit den mechanischen Eigenschaften von PP oder PE-HD mithalten können: Zugfestigkeit, Modul und Dehnung. Wenn Sie also ein Kunde fragt, ob Sie ihm Teile spritzen können, die mechanisch so stabil sein sollten wie PP (Fig. 13), aber zusätzlich aus nachwachsenden Rohstoffen, oder vollständig bioabbaubar, oder frei von Katalysatoren, oder weder thrombogen noch immunogen, oder kriechfester sein sollten, dann können Sie antworten: "ja, wir werden Biomer®P226" nehmen. Dabei gewinnen Sie dann noch zusätzlich schnellere Zykluszeiten und können auf kleinen Maschinen dünnere Wände oder komplexere Strukturen spritzen.

Ich möchte meinen Vortrag mit einem Satz schließen, der uns allen zu denken geben sollte (Fig. 14) "Biowerkstoffe werden dieses Jahrhundert prägen". Das bedeutet, dass in den nächsten Jahren und Jahrzehnten immer mehr Thermoplaste aus fossilen Quellen durch solche aus regenerativen Quellen ersetzt werden. Wir laden Sie daher ein, vom Anfang an dabei zu sein. Sie können dadurch eine Vorreiterrolle übernehmen, sich von Mitbewerbern abheben und Ihren Kunden Ihre Verantwortung gegenüber Umwelt und Zukunft sichtbar machen.

Ich hoffe, dass es mir gelungen ist, Ihnen einen biotechnisch hergestellten Thermoplast näher zu bringen und Sie für dessen ungewöhnlichen Eigenschaften zu interessieren. Den anderen danke für Ihr Interesse und den Veranstaltern für die freundliche Einladung.