

## **Polyhydroxybutyrat, ein Bioplast mit technischem Potential**

Meine Damen und Herren,

Seit Eva vor etwa 200'000 Jahren beschlossen hat, den afrikanischen Graben zu verlassen und die Welt zu erobern, hat der Mensch nur natürliche Werkstoffe verwendet. Vor etwa 6000 Jahren hat er es geschafft, Metalle zu gewinnen und zu verarbeiten. Der Grossteil der Anwendungen blieb jedoch den natürlichen Werkstoffen vorbehalten bis er vor ca. 60 Jahren angefangen hat Naturstoffe durch Kunststoffe zu ersetzen, nicht etwa, weil sie billiger sind als die bisherigen Naturstoffe, sondern weil sie diesen überlegen sind. Aus dieser Perspektive darf man sich schon fragen, was der Titel „ein Bioplast mit technischem Potential“ eigentlich soll. Kann man denn überhaupt erwarten, dass ein Bioplast wie PHB technisches Potential besitzt, besonders wenn über 1000 Veröffentlichungen behaupten, dass PHB brüchig ist, dass es thermoplastisch nicht belastbar sei und altert?

Ich meine, diese Aussagen sind zu kurz gegriffen. Ich will versuchen aufzuzeigen, dass PHB durchaus Potential besitzt. Man muss sich nur daran erinnern, dass PHB ein Biopolymer mit thermoplastischen Eigenschaften, aber noch lange kein Thermoplast ist. Man sollte also zuallererst versuchen, aus dem Biopolymer einen Thermoplasten zu machen. Dann erst sollte man mit Qualitätsaussagen an die Öffentlichkeit gehen. Das ist wie bei PVC: Natives PVC taugt zu nichts, compoundierte PVC jedoch eignet sich für Rohre, Fensterprofile, Platten, Medizinbeutel usw.

Folie 1

PHB ist ein bakterieller Speicherstoff. Das Bild zeigt das Polymer in einem Mikroorganismus. Was aussieht wie Fetttröpfchen ist reines PHB. Es wird von den Mikroorganismen, besonders von Bodenbakterien, in guten Zeiten für schlechte Zeiten synthetisiert.

Entwicklungsgeschichtlich gehört PHB zu den ältesten Polymeren in der Biosphäre. Da die Evolution immer vorhandene Strukturen neuen Anforderungen anpasst, ist es verständlich, dass PHB in der Zelle (Bakterien,

—>Seite 2

Pflanzen, Mensch und Tier) für viele Zwecke genutzt wird. Ich nenne nur vier:

Folie 2

- Ionenkanal
- Monorail
- Transport und, wie schon gesehen,
- Nahrungsmittelreserve.

Damit PHB diese Funktionen einwandfrei ausführen kann, tut die Zelle alles, damit das Polymer absolut isotaktisch, absolut linear und absolut regelmäßig aufgebaut ist und eine Glasübergangstemperatur von unter 0°C besitzt.

Folie 3

Die für die Biologie nötigen Eigenschaften des Polymer-Moleküls hätten interessante Konsequenzen für den Plastverarbeiter, wenn es möglich ist, PHB in einen Thermoplasten umzuwandeln. Ich will hier nur 2 aufzeigen:

- Absolut linear bedeutet, dass sich die Polymerketten in der Schmelze nicht verhaken können. Die Schmelze ist dünnflüssig. Man könnte daher ohne hohe Schließkräfte dünnste Wände spritzen. Es bedeutet aber auch, dass es nicht möglich ist, Blasfolien herzustellen.
- Absolut isotaktisch bedeutet hohe Kristallinität und daher potentiell eine hohe Kriechfestigkeit.

Folie 4

Lassen Sie mich kurz auf das letztere zurückkommen. Ein Polymer, das absolut linear und absolut isotaktisch ist, und bei dem die Ketten bei Raumtemperatur beweglich sind, wird vollständig kristallisieren. In der Tat zeigt die mikroskopische Aufnahme, dass PHB eher einem Metall als einem Thermoplasten gleicht. Es hat praktisch keine freie amorphe Masse! So etwas kann kein Thermoplast sein! Da sind Leerstellen zwischen den Sphäroliten. PHB muss brechen! Da das T<sub>g</sub> unter 0°C liegt, werden sich die Moleküle gleich nach dem Spritzen über die Zeit sortieren und zu immer besseren Kristallen fügen. PHB muss daher altern! Um einen Thermoplast zu erhalten,

—>Seite 3

muss man nach einem Leim suchen, der die Sphärolite zusammenhält und nach Hilfsmitteln, die sicherstellen, dass die Moleküle innerhalb von Stunden oder Tagen die perfekte Kristallform finden. Wenn das gelingt, dann und nur dann, kann man von PHB als einem Bioplast.

#### Folie 5

Die Transformation des Biopolymers PHB in einen PHB-Bioplast ist unser Ziel bei Biomer. Wir glauben, dass wir mit diesem Ansatz erfolgreich sind. Die Folie zeigt einige mechanische Eigenschaften von zwei unserer Standardtypen. Ich möchte nur auf wenige Eigenschaften hinweisen: Kein Bruch bei Raumtemperatur und selbst gute Bruchfestigkeit bei  $-30^{\circ}\text{C}$  sowie gute Wärmebeständigkeit, d.h. eine Vicat Temperatur von über  $130^{\circ}\text{C}$  und ein HDT A von über  $50^{\circ}\text{C}$ . Die HDT B Temperatur ist statistisch noch nicht gesichert. Sie dürfte aber bei über  $90^{\circ}\text{C}$  liegen.

Ich möchte die Konsequenzen der Eigenschaften absolut linear, absolut isotaktisch und absolut regulär am Beispiel einer Nebelgranate vertiefen:

#### Folie 6

Nebelgranaten werden in Haubitzen durch Zündung einer Treibladung zwischen Granate und Haubitzenboden abgefeuert. Um den Druck der Treibladung aufzunehmen, hat die Granate einen Boden von 10 mm Dicke. Die Zylinderwand hat eine Höhe von 90 mm. Da sie als reine Behälterwand dient, ist die Wand nur 1 mm dick. Interessant ist, dass beides, Boden und Zylinder in einem Schuss gespritzt werden. Sie müssen lange nach einem Thermoplasten suchen, mit dem Sie Teile mit 10 mm dicken Böden und 90 mm hohen Wänden von nur 1 mm Dicke in einem Schuss spritzen können! PHB schafft das wegen der niedrigen Schmelzeviskosität.

Noch interessanter ist die Innensäule. Diese muss die Beschleunigung vom Boden auf den Deckel übertragen. Es ist eine Hohlsäule mit nur 2 mm Wandstärke. Die Verbindung mit dem Boden und dem Deckel erfolgt über ein Gewinde mit nur einem Millimeter Gewindestärke. Weder die Säule noch das

Gewinde geben bei der Explosion nach und noch werden sie durch die extreme Beschleunigung gestaucht! Intuitiv würde man diese Anforderungen nur Metallen zutrauen. PHB schafft das wegen der hohen Kristallinität.

Ich glaube, dass durch dieses Beispiel die Fähigkeiten und das Potential von compoundiertem PHB glaubhaft aufgezeigt werden und dass die Literaturbehauptungen gegenstandslos sind.

Folie 7

Es gibt in der PHB-Literatur andere Anregungen, wie das Problem Brüchigkeit, Alterung und thermische Instabilität gelöst werden könnte. Sie laufen im wesentlichen auf PHA (Polyhydroxyalkanoate) aus. PHA's oder Polyhydroxyalkanoate sind PHB's, bei denen einige Methylgruppe der Hydroxybuttersäure durch längere Alkylketten ersetzt ist, z.B. Ethylgruppen wie in PHV. Das erniedrigt zwar die Schmelztemperatur und die Werkstoffe werden duktiler. Ich zweifle, ob der PHA-Ansatz der richtige Weg ist.

Folie 8

Schauen Sie sich einmal die Kristallstruktur von PHB an: eine perfekte Helix. Schematisch aufgezeichnet zeigt es die Regelmäßigkeit. Die Turns sind die einzigen nicht kristallinen Stellen. Anders ist es, wenn man die Seitenketten verlängert. Das Kristallgitter ist gestört. Man erhält damit zwar einen Thermoplasten mit mehr amorpher Masse. Viele vergessen aber, dass sich die Polymerketten wegen des niedrigen Tg's bei Raumtemperatur bewegen. Die Störstellen wandern notgedrungen in die Turns bis die thermodynamisch perfekte Kristallstruktur erreicht ist. Das kann bis zu 200 Tagen dauern. D.h. diese Thermoplaste altern dramatisch! Ich habe so meine Zweifel, ob Plastverarbeiter und deren Kunden zufrieden sind, wenn sich die Eigenschaften der Teile langsam aber sicher ändern.

Lassen sich mich zurück auf PHB und eine weitere Anwendung mit Potential kommen: Naturfasercomposites. Sie sind durch die dünnflüssige Schmelze, die es erleichtert, in das Fasergewebe zu dringen, und die hohe Kristallinität von PHB bedingt.

Folie 9

Vorher möchte ich Sie kurz daran erinnern, warum Brücken aus Spannbeton, Betonbrücken oder Hängebrücken überlegen sind: Die Seile übernehmen den Zug, die Steine den Druck, als Verbund (Composite) Seil und Stein erhält man dünne, elegante und verwindungssteife Brücken.

Erinnern Sie sich noch an das Bild der PHB-Kristalle? Verbinden Sie jetzt noch die druckfesten Kristalle mit Seilen, sprich Naturfasern, dann haben Sie genau dieselbe Konstruktion wie beim Spannbeton: die harten Spärlite als Steine und die Fasern als Stahlseile. Man kann also von PHB hochfeste Composites erwarten.

Folie 11

Es kommt noch ein zusätzliches Element dazu: PHB schwindet beim Auskristallisieren und löst sich von der Faser. Es bilden sich Hohlräume um die Fasern. Die Fasern können sich frei bewegen. Kurzfasern kann man ohne weiteres mit einer Pinzette herausziehen.

Anders verhält es sich mit Langfasern. Naturfasern haben, anders als Glasfasern, entlang der Faser unterschiedliche Dicken: Überall dort, wo die Verdickungen breiter sind als die Hohlräume entlang der Fasern, werden sie mechanisch eingeklemmt. In der Praxis bedeutet das, dass die Fasern bei Zug, anders als Glasfasern zwischen den „Einhängepunkten“ im Mikrobereich dehnen und schwingen können. Das gibt dem Verbund überraschende Festigkeiten und Dämpfungseigenschaften. Ich zeige hier eine Platte aus PHB mit etwa 50% Flachfasern: hart, stabil, steif und verwindungsfest. Die Platte kann man thermisch verformen, ohne dass die Eigenschaften verloren gehen. Sie können mit einer Pistole aus einem Meter Distanz auf eine Platte mit von 5 mm Dicke schießen, ohne dass die Kugel die Platte durchschlägt. Sie federt den Aufprall einfach ab. Das ist nur wegen der Kombination harte Kristallite, dünnflüssige Schmelze und Schwindung, eben bei PHB möglich.

Folie 12

Ich hoffe, dass es mir gelungen ist, aufzuzeigen, dass PHB-Moleküle wegen ihres biologischen Ursprungs einzigartige Strukturen besitzen wie absolut linear, absolut isotaktisch und absolut regulär. Kein andere Polymer weist diese Eigenschaften auf. Diese Strukturen führen dazu, dass mit compoundiertem PHB

- Teile mit unterschiedlichen Wandstärken, leicht hergestellt werden können (Beispiel Nebelgranate),
- die Teile kriechfest und schlagzäh sind (Beispiel Säulengewinde),
- harte Kristallite entstehen (Steine im Spannbeton) und die Naturfasern im Verbund einklemmen, so dass sie dehnen und schwingen können (Beispiel Composites),
- Filmscharniere gespritzt werden können,
- die Teile über Jahre gelagert werden können,
- die Teile gegen UV, Öl, Lösungsmittel oder Benzin resistent sind
- und die Teile aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen und aerob wie auch anaerob abgebaut werden.

Sie sind herzlich eingeladen, Ihre Anwendungen auf solche Anforderungen hin zu prüfen und sie gegebenenfalls mit uns zu diskutieren. Wir werden alles tun, damit Sie erfolgreiche Lösungen finden.

Zum Schluss möchte ich Herrn Fink danken, dass er uns eingeladen hat, PHB vorzustellen. Ihnen danke ich für das aufmerksame und interessierte Zuhören.