



Abschlussbericht zum DBU-Projekt

„Optimierung der Materialeigenschaften von Biopolymeren durch Faserverstärkung mit biotechnologisch gewonnenen Nanocellulose-Fasern“ (AZ 28651-31)

Projektpartner:

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC)
Jenpolymer Materials Ltd.
POLYMET Jena e.V.
Hochschule Magdeburg-Stendal, Kompetenzzentrum Ingenieurwissenschaften/
Nachwachsende Rohstoffe

Vorgelegt vom KAT-Kompetenzzentrum Ingenieurwissenschaften/Nachwachsende Rohstoffe
an der Hochschule Magdeburg-Stendal (Bewilligungsempfänger)

Verfasser: Dr. Peter Gerth
Sprecher Kompetenzzentrum Ingenieurwissenschaften/Nachwachsende Rohstoffe

Magdeburg 2012

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	28651	Referat	31	Fördersumme	€ 119.323
----	--------------	---------	-----------	-------------	------------------

Antragstitel **Machbarkeitsstudie zur Optimierung der Materialeigenschaften von Biopolymeren durch Faserverstärkung mit biotechnologisch gewonnenen Nanocellulose-Fasern**

Stichworte Nanocellulose, BNC, Verbundwerkstoff, Biopolymer

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
13 Monate	17.01.2011	29.02.2012	1

Zwischenberichte Juli 2011

Bewilligungsempfänger	Hochschule Magdeburg-Stendal	Tel	0391-886 4467
	Kompetenzzentrum Ingenieurwissenschaften/ Nachwachsende Rohstoffe (KAT)	Fax	0391-886 4457
	Breitscheidstraße 51, 39114 Magdeburg	Projektleitung Dr. Peter Gerth	
		Bearbeiter Herr Dipl.-Ing. J. Zimprich	

Kooperationspartner Friedrich Schiller Universität Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC), Lessingstraße 12, 07743 Jena
Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG, Wildenbruchstraße 15, 07745 Jena
POLYMET Jena e. V., Wildenbruchstraße 15, 07745 Jena

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Die technische Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen zur Verstärkung in Polymermatrices beschränkt sich derzeit vorwiegend auf die Herstellung von Verbundwerkstoffen auf Basis von Thermoplasten, gefüllt mit Holzmehl oder aufgeschlossenen Naturfasern. Für anspruchsvollere Anwendungen gewinnen jedoch Faser-Polymer-Komposite im Entwicklungsbereich leichter Materialien immer mehr an Bedeutung. Im Rahmen des Kooperationsprojektes sollen nun erstmals neuartige, durch Bakterien aus Zuckerlösung synthetisierte Nanocellulose-Fasern (BNC) beispielhaft in Biopolymere (PLA) eingebracht und bezüglich ihrer Verstärkungswirkung untersucht werden.

Die als Matrixpolymer vorrangig eingesetzten Biopolymere haben in den meisten Fällen eine bessere Treibhausbilanz als ihre petrochemisch-basierten Alternativen, verringern den Bedarf an Erdöl und vermindern somit auch die Abhängigkeit von diesem fossilen Rohstoff nachhaltig. BNC-faserverstärktes PLA wäre ein Verbundwerkstoff, der zu 100% aus nachwachsenden Ressourcen besteht.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Um Fasern aus BNC in Verbundwerkstoffen zu verwenden, müssen geeignete Faserqualitäten erzeugt und Compoundierverfahren für thermoplastische Matrixpolymere entwickelt werden. Anschließend erfolgen die Verarbeitung im Spritzgussverfahren und die Ermittlung der (Werkstoff-) Eigenschaften. Das ITUC der Universität Jena ist gegenwärtig als einziger Partner weltweit in der Lage, BNC-Fasern definierter Länge in der für eine Compoundierung geeigneten Menge zur Verfügung zu stellen. Polymet Jena e.V. stellt dagegen BNC-Faseraggregate durch Desintegration von BNC in flächiger Form dar. Auch diese Form der Herstellung weist Vorteile gegenüber dem herkömmlichen Herstellungsprozess von Cellulose-Nanofasern auf. Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG wird die Oberflächen der BNC-Fasern mit Haftvermittlern funktionalisieren, um eine bessere Einbettung der Fasern in die Polymermatrix zu erreichen. Diese Faservarianten werden durch die HS Magdeburg-Stendal auf Verarbeitbarkeit und Performance getestet, zu Kompositwerkstoffen verarbeitet und dies hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften geprüft.

Ergebnisse und Diskussion

Das ITUC der Universität Jena ist als einzige Einrichtung in der Lage, BNC-Fasern definierter Länge in der für eine Compoundierung geeigneten Menge aus einem kontinuierlichen Prozess zur Verfügung zu stellen, aufwändige Desintegrations- und Zerkleinerungsprozesse wie sie ausgehend von Zellstoff angewendet werden müssen, sind nicht erforderlich. Für diesen Prozess wurde ein QM-System etabliert, das wichtige Anforderungen für die Verarbeitung zu Verbundmaterialien berücksichtigt. Darüber hinaus wurden gefriergetrocknete BNC sowie verschiedene Qualitäten von BNC-Folien für die Verarbeitung zur Verfügung gestellt.

Die Desintegration von flächiger BNC (POLYMET Jena e.V.) bietet ebenfalls einen vergleichsweise unkomplizierten Zugang zu cellulosebasierten Nanofasern. Von diesem Material wurden unterschiedliche Chargen als wässrige Dispersionen für die Verarbeitung zur Verfügung gestellt.

Bereits nach den ersten Verarbeitungsversuchen wurde klar, dass die bereitgestellten wässrigen BNC-Dispersionen mit ca. 1% Feststoffgehalt bei der Direktverarbeitung mit thermoplastischer Matrix große Schwierigkeiten bereiten. Entsprechende Modifikationen und insbesondere das von der Jenpolymer Materials Ltd. erarbeitete Verfahren zum Lösungsmittelaustausch haben die Verarbeitung (Direktcompoundierung) deutlich verbessert.

Während für die Bereitstellung und Modifizierung der Zellulose-Nanofasern bei den Partnern prinzipiell etablierte Verfahren stark modifiziert und insbesondere skaliert werden mussten, wurde an der Hochschule Magdeburg-Stendal erstmals die Verarbeitung von nanoskaligen Verstärkungselementen zu Verbundwerkstoffen durchgeführt. Es wurde ein Verfahren zur Direktcompoundierung von BNC entwickelt, wofür zunächst eine geeignete Stabilisierung wässriger BNC-Dispersionen gefunden werden musste. Darüber hinaus waren Gefriertrocknung und verschiedene Mahlverfahren als vorbereitende Methoden zur BNC-Konditionierung für alternative Herstellungsverfahren weiter zu entwickeln. Vorbereitende Untersuchungen zur Compoundierung (Ermittlung technischer Parameter wie Schmelzviskosität und Hydrolyseverhalten der PLA) und die Verbundwerkstoffherstellung im Pressverfahren wurden in Magdeburg durchgeführt.

Die Verarbeitungsversuche zur Direktcompoundierung wurden extern an einem Institut mit ausgewiesener Expertise in der Polymerverarbeitung (IPF Dresden) durchgeführt. Die Charakterisierung der Werkstoffproben u. a. durch spektroskopische und mikroskopische Verfahren sowie die Prüfung der mechanischen Eigenschaften erfolgte ebenfalls im Biowerkstofflabor an der Hochschule Magdeburg-Stendal.

Problematisch für industrielle Anwendungen ist nach wie vor die große Agglomerationsneigung der BNC-Fasern, die unmittelbaren Einfluss auf deren Verteilung in der Polymermatrix hat. Dieses Phänomen tritt auch bei anderen Nanopartikeln (z.B. Carbo-Nanotubes) auf und ist weitgehend ungelöst. Chemische Modifizierung, De-Agglomeration durch Nano-Vermahlung oder Nanoclays als Dispergierhilfsmittel in der Polymerphase sind möglicherweise geeignet, um diese Probleme zu lösen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das Projekt wurde auf der Internetseite des KAT-Kompetenzzentrums Ingenieurwissenschaften/Nachwachsende Rohstoffe (www.kat-netzwerk.de) vorgestellt und im Jahresbericht 2011 aufgeführt. Allgemeine Informationen waren auch auf den „Projektseiten“ der beteiligten Partner verfügbar. Eine Liste relevanter Veröffentlichungen bzw. Präsentationen ist als Anlage beigefügt.

Fazit

Es ist gelungen, bakterielle Nanocellulose in das zur Zeit industriell am besten verfügbare Biopolymer (PLA) durch Direktcompoundierung einzuarbeiten und damit die Materialeigenschaften zu optimieren. Die bei 1% BNC-Gehalt erreichten Eigenschaften entsprechen bzw. übertreffen bisher Literatur bekannte Werte für 7,5% Nanocellulose. Voraussetzung dafür war, dass die Nanocellulose von den Projektpartnern in entsprechender Menge (kg-Bereich) und Qualität (Faserlängen, Feststoffgehalt, lyophilisiert) zur Verfügung gestellt werden konnte. Darüber hinaus waren Modifikationen erforderlich, um die Verträglichkeit zwischen Fasern und Matrix entscheidend zu verbessern. Die Machbarkeit konnte somit nachgewiesen werden, eine Anwendbarkeit unter industriellen Bedingungen erfordert weitere FuE-Anstrengungen in Kooperation mit Unternehmen. Antragstellungen für Folgeprojekte sind in Vorbereitung.

Inhaltsverzeichnis	Seite
Zielstellung	6
1. Kultivierung und Charakterisierung von BNC-Fasern im kontinuierlichen Verfahren	7
1.1 Gewinnung von homogenen BNC-Faser-Suspensionen	7
1.2 Charakterisierung der BNC-Fasern	8
1.2.1 Bestimmung der Faserdurchmesser in Abhängigkeit von der Faserlänge	8
1.2.2 Untersuchung der Vergilbung bei erhöhter Temperatur	9
1.3 Variation der Faserformen durch Zugabe von Additiven	10
1.4 Modifizierung der BNC-Fasern	10
2. BNC-Fasern durch Desintegration von BNC-Vliesen	14
2.1 Biosynthese und Reinigung der gebildeten BNC-Vliese und Weiterverarbeitung zu BNC-Fasern	14
2.2 Screening unterschiedlicher Gluconacetobacter-Stämme sowie Variation der Kultivierungsbedingungen	14
2.3 Charakterisierung der BNC-Fasern mittels Lichtmikroskopie	15
2.4 Bestimmung der Fasergröße mit Hilfe des Siebturms	17
2.5 Versuche zu Bestimmung der Viskosität der BNC-Fasersuspensionen	19
2.6 Verringerung der Neigung zur Aggregatbildung durch Nachbehandlungsschritte	19
2.7 Bewertung	19
3. Biosynthese von BNC-Vliesen unter Zusatz nanoskaliger Additive	20
4. Herstellung von BNC-Nanocompositen und Prüfkörpern, Wekstoffcharakterisierung und Prüfung	21
4.1 Voruntersuchungen	21
4.1.1 Viskosität der wässrigen BNC-Dispersionen	22
4.1.2 Vorversuch am Microcompounder DSM XPLORE	22
4.2 Herstellung von BNC-verstärkten Biopolymeren durch Compoundierung	23
4.2.1 Direktcompoundierung	24
4.2.1.1 Flüssigdosierung	24
4.2.1.2 Stabilisierung der wässrigen BNC-Dispersionen	25
4.2.1.3 Erhöhung des Feststoffgehalts	25
4.2.1.4 Variation der Compoundierung	26
4.3 Gefriertrocknung und Mahlung	27
4.4 Lösungsmittelaustauschverfahren	28

	Seite
5. Untersuchung der BNC-verstärkten Biopolymere	28
5.1 IR-Spektroskopie	28
5.2 Viskosität der Schmelze	29
5.3 Ermittlung der mechanischen Eigenschaften	30
5.4 Bewertung der Prüfergebnisse	31
6. Integration von Primern und Nanopartikeln in BNC	31
6.1 Urethan-System	32
6.2 Silane	32
6.3 PLA Masterbatch	32
7. Modifikation der wässrigen BNC-Dispersion für eine bessere Compondierbarkeit	34
8. Projektmanagement	35
9. Veröffentlichungen/Publikationen	36
10. Zusammenfassung und Diskussion	37

Abbildungsverzeichnis:	Seite
Abbildung 1: Ausbeute an never-dried BNC-Fasern in unterschiedlichen Längen in Abhängigkeit von der Kultivierungsdauer und Schüttelfrequenz	11
Abbildung 2: Faserdurchmesser in Abhängigkeit von der Faserlänge von reinen BNC-Fasern, a) Faserlänge: 250 µm (links) b) Faserlänge: 50µm (rechts)	12
Abbildung 3: Solvat-Hülle eines Faseraggregates vor der Behandlung mit Ultraschall [links] im Vergleich zu einer 15-minütigen Behandlung mit Ultraschall [rechts]	13
Abbildung 4: Temperaturstabilität von gefriergetrockneten BNC-Fasern (Länge 0,125 mm) bei 300°C (links) im Vergleich zu 200°C (rechts)	13
Abbildung 5: Variation der BNC-Fasercharakteristik durch Verwendung von Additiven a) Carboxymethylcellulose (oben links); b) Methylcellulose (oben rechts); c) Stärke (unten links)	14
Abbildung 6: Feuchte (links) und gefriergetrocknete (rechts) BNC-Fasern in einem Eisessig und Schwefelsäure- Gemisch vor der Acetylierung	15
Abbildung 7: Feuchte (links) und gefriergetrocknete (rechts) BNC-Fasern nach der Acetylierung	15
Abbildung 8: Acetylierte (links) und unmodifizierte (rechts) BNC-Fasern	16
Abbildung 9: Acetylierte BNC-Fasern nach Ultraschall-Behandlung	16
Abbildung 10: PLA-Partikel nach der Acetylierung und Fällung	17
Abbildung 11: PLA-Partikel eingelagert in BNC-Faserstruktur (links) sowie PLA-Partikel mit angelagerten BNC- Fasern	17
Abbildung 12: Herstellung der BNC-Fasern: a – statische Kultivierung, b und c – mechanische Zerkleinerung der BNC-Würfel im Industriemixer	18
Abbildung 13: BNC-Fasern produziert vom Stamm 1 (1000fache Vergrößerung): a – never-dried in Wasser, b – luftgetrocknet aus Isopropanol, c – luftgetrocknet aus Aceton, d – luftgetrocknet aus Methylenchlorid	20
Abbildung 14: Digitalmikroskopische Aufnahmen der BNC-Fasern unterschiedlicher Bakterienstämme bei 1000facher Vergrößerung	20
Abbildung 15: Bestimmung a – der Fasergröße in der BNC-Fasersuspension und b – des Feststoffgehaltes in den einzelnen Fraktionen (Maschengröße der einzelnen Siebe: (1) – 1 mm; (2) – 0,5 mm; (3) – 0,25 mm; (4) – 0,125 mm; (5) – 0,05 mm)	21
Abbildung 16: Digitalmikroskopische Aufnahmen der einzelnen Faser-Fraktionen (produziert von Stamm 1) bei 1000-facher Vergrößerung	22
Abbildung 17: BNC-Fasern produziert vom Stamm 1 (1000fache Vergrößerung): a – ohne Nachbehandlung, b – anschließendes Aufkochen in Wasser, c – anschließendes Aufkochen in wässriger NaOH	23
Abbildung 18: Lichtstreuung wässriger BNC-Dispersion (Laser 650 nm)	24
Abbildung 19: Lichtstreuung wässriger BNC-Dispersionen bei unterschiedlichen Wellenlängen	24

Abbildung 20: Transparenz von PLA-Folien (v. l. n. r. ohne BNC, BNC-Fasern, BNC-Folie)	25
Abbildung 21: Microcompounder DSM XPLORE	25
Abbildung 22: Austrag des PLA/BNC-Compounds	25
Abbildung 23: Dosierung BNC-Dispersion	26
Abbildung 24: REM-Aufnahme BNC in PLA	26
Abbildung 25: Schematische Darstellung der Versuchsabläufe zur Herstellung von BNC-verstärkten Biopolymeren	26
Abbildung 26: Konfiguration Compounder 1. Versuchsreihe	27
Abbildung 27: Gesamtansicht	27
Abbildung 28: Entwässerung der BNC-Dispersion in der Dosiervorlage	28
Abbildung 29: Durch Zugabe von Methylcellulose stabilisierte BNC-Dispersion in der Dosiervorlage	28
Abbildung 30: Konfiguration Compounder 2. Versuchsreihe	29
Abbildung 31: Gesamtansicht	29
Abbildung 32: Entweichen von Wasserdampf und Material	29
Abbildung 33: Gefriertrocknung von BNC	30
Abbildung 34: Cryo-Mühle	30
Abbildung 35: Partikelanalyse nach Gefriertrocknung und Mahlung a) ZM 100 N2-Kühlung; b) ZM 200 RT; c) Cryo-Mill	30
Abbildung 36: BNC/PLA-Masterbatch vor (oben) und nach (unten) der Verarbeitung im Brecherwerk (links)	31
Abbildung 37: FT-IR-Spektrum von PLA	31
Abbildung 38: FT-IR-Spektrum von PLA/BNC (0,5%)	31
Abbildung 39: Vergleich der MFR-Werte PLA und PLA/BNC-Compound	32
Abbildung 40: Normprüfkörper aus BNC-verstärktem PLA	33
Abbildung 41: Zug-E-Modul und Zugfestigkeit von BNC-verstärktem PLA	33
Abbildung 42: Schlagzähigkeit von BNC-verstärktem PLA	34
Abbildung 43: Lösemittelaustausch	36
Abbildung 44: Vereinigung von Faserdispersion und Polymerlösung	36
Abbildung 45: Entfernung des Lösemittels	37
Abbildung 46: Zug-E-Modul von PLA und BNC/PLA-Composites	40

Tabellenverzeichnis	Seite
Tabelle 1: Feststoffgehalt der never-dried BNC-Fasern in Abhängigkeit von der Faserlänge	5
Tabelle 2: Ausmaß der BNC-Bildung (BNC-Feuchtmasse) ausgewählter Bakterienstämme in unterschiedlichen Medien (G. – Gluconacetobacter)	13
Tabelle 3: Feststoffgehalt der BNC-Suspensionen sowie Ausbeute des jeweiligen Bakterienstammes (bezogen auf eingesetzte Glucose)	13

Abkürzungsverzeichnis

BNC bakterielle Nanozellulose (Bacterial Nano Cellulose)

PLA Poly-Milchsäure (Poly Lactic Acid)

WPC Holz-Polymer Verbundwerkstoffe (Wood Plastic Composites)

MFR Melt Flow Ratio

CNT Carbonanotubes

Einleitung

Die Anforderungen an Polymerwerkstoffe hinsichtlich Lebensdauer, physikalischer Eigenschaften und chemischer Beständigkeit haben sich in den vergangenen Jahren stetig erhöht. Dies gilt im Besonderen auch für polymerbasierte Biowerkstoffe, deren Erweiterung des technischen Anwendungsspektrums häufig noch durch ihre Materialeigenschaften begrenzt wird. Diesen gestiegenen Anforderungen kann durch eine Integration von Fasern mit Durchmessern im μm -Bereich in das Polymer begegnet werden. Da hiermit nicht nur die mechanische Stabilität verbessert, sondern auch die Fasern je nach Anwendungsgebiet ausgerichtet und in ihrer Dichte angepasst werden können, sind maßgeschneiderte Produkte realisierbar. Hauptsächlich werden derzeit Glas-, Kohlenstoff- und Naturfasern zur Kunststoffverstärkung eingesetzt.

Darüber hinaus spielen ökonomische und ökologische Aspekte zunehmend eine dominierende Rolle bei der Etablierung von Polymerwerkstoffen. Nicht nur die stetig wachsenden Rohölpreise sondern auch die gestiegene Sensibilität der modernen Gesellschaft für ökologische Aspekte in der Produktion, dem Gebrauch und der Entsorgung von Werkstoffen motiviert die Industrie, Ressourcen sparende Produktionsmethoden voranzutreiben und umwelt- bzw. verbraucherfreundliche Produkte auf den Markt zu bringen.

Als Haupteinsatzgebiet für naturfaserverstärkte Kunststoffe allgemein gilt derzeit die Automobilindustrie, wobei glasfaserverstärkte Kunststoffe mit einem Anteil von über 90 % die größte wirtschaftliche Bedeutung aufweisen. So wurden davon 2009 allein in Europa 815.000 t produziert, wobei Deutschland zu den größten Playern im europäischen Markt gehört. Infolge der Wirtschaftskrise schrumpfte die Produktionsmenge um etwa ein Drittel gegenüber 2007. Diesem Trend widersetzen sich nur die biobasierten Faserverbünde, die ein deutliches Wirtschaftsplus von 20 % zeigten. Betrachtet man jedoch die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe vor dem Hintergrund, dass nur ca. 1% der jährlich über die Photosynthese gebildeten Biomasse genutzt werden, so ist die derzeitige Nutzung noch deutlich ausbaufähig.

Auch die technische Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen als Füll- oder Verstärkungsstoffe in Polymermatrices beschränkt sich derzeit im Wesentlichen auf die Herstellung von Verbundwerkstoffen auf Basis von Thermoplasten, gefüllt mit Holzmehl oder Faservliesen. Für anspruchsvollere Anwendungen gewinnen jedoch Faser-Polymer-Komposite im Entwicklungsbereich leichter Materialien immer mehr an Bedeutung. Wie der Einsatz von Kohlenstoff- oder synthetischen Fasern zeigt, ist durch deren Orientierung eine signifikante Verstärkung in Belastungsrichtung von Polymerwerkstoffen zu erreichen.

Zielstellung

Im Rahmen des Kooperationsprojektes sollten neuartige, durch Bakterien aus Zuckerlösung synthetisierte Nanocellulose-Fasern beispielhaft in ein natürliches Polymer, Polymilchsäure, eingebracht und bezüglich ihrer Verstärkungswirkung untersucht werden. Im Mittelpunkt stand dabei die Frage, ob und wie sich die BNC-Fasern aus wässriger Dispersion in Polylactid homogen einbringen lassen. Ziel der auf Grundlagenuntersuchungen aufbauenden Machbarkeitsstudie sollte es sein, verschiedene Bio-Nanokomposite durch Schmelzextrusion herzustellen und diese hinsichtlich ihrer Struktur und den physikalischen Eigenschaften (v. a. mechanisch, thermisch) zu charakterisieren. Dabei sollen die notwendigen Grundlagen für Richtrezepturen und die notwendigen Parameter für Verarbeitungstechnologien erarbeitet werden. Wichtig ist hierbei z. B. die Prüfung der faserverstärkenden Wirkung neuartiger Cellulose-Nanofibrillen im Vergleich zur Integration alternativer Füllstoffe.

Derzeitig besteht ein sehr großes wirtschaftliches wie ökologisches Interesse, die Grundmaterialeigenschaften von Biopolymeren durch Additive zu steigern. Durch deren Kombination mit BNC-Fasern sind eine deutliche Verbesserung und Erhöhung von Zugmodul, Festigkeit und Hitzebeständigkeit sowie bessere Barriere-Eigenschaften zu erwarten. Weiterhin bieten Nanokomposite den Vorteil von geringer Dichte, Transparenz, Verbesserung der Oberflächeneigenschaften und Recyclingfähigkeit.

Zur Erreichung der Zielstellung wurde das Projektkonsortium gebildet und ein gemeinsamer Antrag auf Förderung der Machbarkeitsstudie gestellt.

Das Institut für Technische Chemie und Umweltchemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena verfügt als einzige Einrichtung weltweit über das Know-how, bakterielle Nanocellulose (BNC) in einem kontinuierlichen Verfahren herzustellen. Dadurch ist die Arbeitsgruppe in der Lage, auch größere Mengen an diesen Fasern zur Verfügung zu stellen, eine Grundvoraussetzung überhaupt über technische Anwendungen (außerhalb der Medizintechnik) nachzudenken.

Weiteres Basiswissen zu Gewinnung, Eigenschaften und Modifizierung von BNC liegt bei den Kooperationspartnern POLYMET Jena e.V. und der Jenpolymer Materials Ltd. vor. Das Kompetenzzentrum Ingenieurwissenschaften/Nachwachsende Rohstoffe an der Hochschule Magdeburg-Stendal widmet sich seit mehreren Jahren der Optimierung von Materialeigenschaften naturfaserverstärkter Polymere. Hier sollte untersucht werden, ob sich BNC-Fasern mit üblichen technologischen Verfahren der Kunststoffverarbeitung zu BNC-verstärkten Biopolymeren (Verbundwerkstoffe) verarbeiten lassen.

Im Vorfeld des Projektes war den Projektpartnern eine Reihe von Arbeiten sowie Patente zum Thema „Zellulose-Nanofasern“ in Verbundwerkstoffen bekannt. Van den Oever stellte beispielsweise Arbeiten zu Verbundwerkstoffen mit Zellulose Nanofasern 2008 in einem Konferenzbeitrag vor [1]. In einem 2010 erschienenen Übersichtsartikel [2] sind die aktuellen Arbeiten auf dem Gebiet der Nanocomposite auf Basis von Zellulose-Nanofasern zusammengefasst. Meist werden bei den dort zitierten Arbeiten, wie bei van den Oever beschrieben, die nanoskaligen Cellulosefasern aus Zellstoff gewonnen oder aus Zellulosefasern isolierte Nanowhiskers zur Herstellung von Verbundwerkstoffen eingesetzt. Bei der Verwendung von bakterieller Zellulose wird auf die in der ursprünglichen Bildungsform vorliegende Netzwerkstruktur zurückgegriffen oder so genannte hierarchische Zellulose-Nanocomposite als Verstärkungselemente verwendet.

Während der Projektlaufzeit erschienen weitere, für die Bearbeitung relevante Publikationen [3, 4, 5], deren Inhalte bei der Projektbearbeitung berücksichtigt wurden.

Darüber hinaus wurde bekannt, dass eine Forschergruppe des Thüringischen Instituts für Textil- und Kunststoff-Forschung (TITK) in Rudolstadt in Kooperation mit einem Hersteller von BNC (fzmb, Bad Langensalza) an einem Projekt zum Thema „Verbundwerkstoffe mit Bakteriencellulose – Potential für technische Prozesse“ arbeitet, bei dem u. a. die Verstärkung von Polypropylen als thermoplastische Matrix Untersuchungsgegenstand ist.

Wegen der Vielzahl der nicht auszuschließenden Unwägbarkeiten und der ursprünglich auf 12 Monate begrenzten Laufzeit war das Projekt von Beginn an als Machbarkeitsstudie ausgelegt. Ausgehend vom bekannten Stand der Wissenschaft und Technik auf dem Gebiet nanocellulosehaltiger Materialien und Werkstoffe sollte basierend auf einem eigenen Verfahrenskonzept die Möglichkeiten der Einbringung von BNC in thermoplastische (Bio-) Polymere erprobt werden.

1. Kultivierung und Charakterisierung von BNC-Fasern im kontinuierlichen Verfahren

Die Forschergruppe um Dr. D. Kralisch am **Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC) der Friedrich-Schiller-Universität Jena** hat in den letzten Jahren gemeinsam mit dem Anlagenbauunternehmen EPC Engineering Consulting GmbH und Polymet Jena e.V. ein Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von BNC in flächiger Form entwickelt und erfolgreich in den kleintechnischen Maßstab übertragen. Das international patentierte HoLiR-Verfahren vereint die Vorteile einer effizienten, kontinuierlichen Produktionsführung unter konstanten, für den Bioprozess optimalen Kultivierungsbedingungen, mit den Vorteilen einer ungestörten und gleichmäßigen Vliesbildung, wie sie bisher nur in klassischer Standkultivierung erreicht werden konnten. Somit wurde ein wichtiger Schritt in Richtung einer großtechnischen Produktion homogener, flächiger BNC in frei wählbarer, definierter Länge und Dicke (genannt JeNaCell®) getan.

Darüber hinaus besteht in der AG um D. Kralisch am ITUC spezifisches Know-how zur Gewinnung von homogenen BNC-Fasern. Das entwickelte Verfahren erlaubt es, über die bisher in der Literatur beschriebenen, unregelmäßigen faserartigen Strukturen hinauszugehen. Stattdessen sind nun definierte Fasergebilde mit Faserlängen im Bereich von 10 µm bis 10 mm bei einem Durchmesser von < 1 µm reproduzierbar *in situ* herstellbar. Diese Vorarbeiten und das dabei gewonnene Know-how waren eine essentielle Grundlage für das geplante Vorhaben.

1.1 Gewinnung von homogenen BNC-Faser-Suspensionen

Mit dem Ziel BNC-Fasern zur Faserverstärkung von Biopolymeren anzuwenden, wurden seitens der FSU Jena unmodifizierte BNC-Fasern *in situ* hergestellt. Dabei zeigte sich, dass die Fasern in unterschiedlichen Längen im Bereich von 1 – 0,05 mm mit jeweils verschiedenen Ausbeuten separiert werden können (Abb. 1). Durch die Veränderung der Kultivierungsbedingungen, wie z. B. Kultivierungsdauer und Schüttelfrequenz, besteht außerdem die Möglichkeit, die Bildung auf eine bevorzugte Faserlänge zu fokussieren und somit die Ausbeute dieser zu steigern.

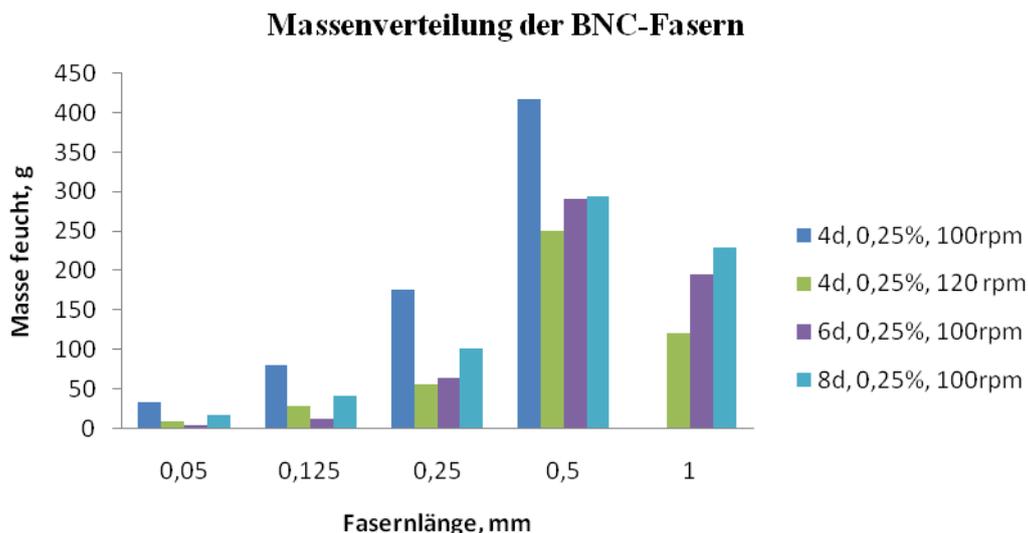


Abb.1: Ausbeute an never-dried BNC-Fasern in unterschiedlichen Längen in Abhängigkeit von der Kultivierungsdauer und Schüttelfrequenz

Um herauszufinden, welche dieser Längen sich am besten zur Faserverstärkung eignen, wurde zu Projektbeginn Probenmaterial von jeder Charge an das Kompetenznetzwerk für Angewandte, Transferorientierte Forschung (KAT) gegeben. Nach Literaturrecherche und Auswertung erster Ergebnisse begrenzten sich die weiteren Faser-Proben auf eine Länge von 0,5 mm sowie 1 mm.

Des Weiteren weisen die verschiedenen Faserlängen nach der Separation unterschiedliche Feststoffgehalte auf (Tab. 1). Da innerhalb des Projektes ebenfalls eine Zugabe der Fasern zum Biopolymer in wässriger Form angedacht ist, war eine teilweise Entfernung des Wassers von großem Interesse. Dementsprechend wurden never-dried Fasern mit einem Feststoffgehalt von 1 – 2% und 8 – 10% angefertigt. Jedoch resultierten die höheren Cellulose-Gehalte in einer sehr zähen Paste mit einem niedrigen Fließverhalten, wodurch eine Zugabe sowie eine homogene Verteilung im Polymer schwer realisierbar sind.

Größe [mm]	m _{feucht} [g]	m _{trocken} [g]	WAV[%]	WG [%]	Cellulose [Gew%]
1	10,4	0,1248	8.300	98,8	1,2
0,5	10,8	0,1396	7.700	98,7	1,3
0,25	15,7	0,14	11.200	99,1	0,9
0,125	15,16	0,099	15.300	99,4	0,65
0,05	6,95	0,0464	15.000	99,3	0,67

Tab. 1: Feststoffgehalt der never-dried BNC-Fasern in Abhängigkeit von der Faserlänge

1.2 Charakterisierung der BNC-Fasern

1.2.1 Bestimmung der Faserdurchmesser in Abhängigkeit von der Faserlänge

Zur effektiven Verbesserung der Biopolymer-Eigenschaften durch die Integration von Fasern spielt insbesondere das Längen/Durchmesser-Verhältnis eine entscheidende Rolle. Mit dem Ziel BNC-Fasern mit einem Verhältnis von ca. 100:1 einzusetzen, begann die Charakterisierung der Fasern mit der Bestimmung der L/D-Verhältnisse der verschiedenen Faser-Chargen sowie der Aufklärung etwaiger Abhängigkeiten zwischen Faserdurchmesser und -längen.

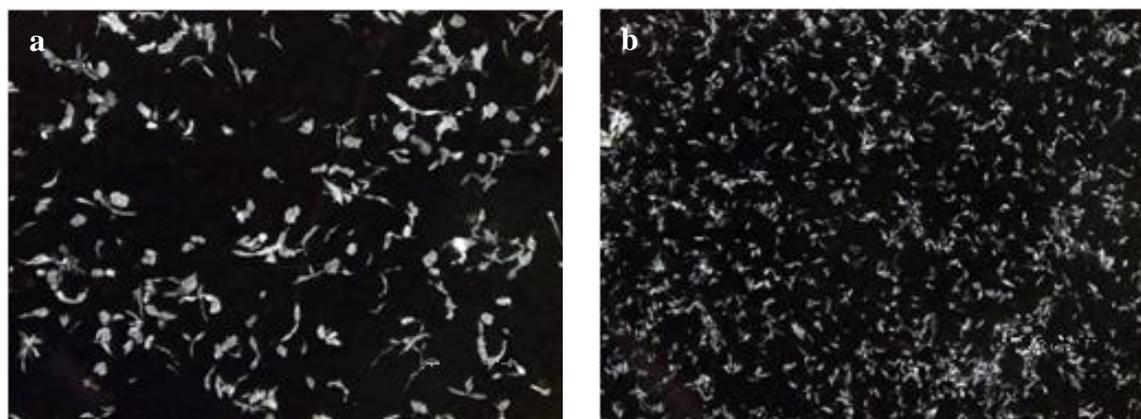


Abb. 2: Faserdurchmesser in Abhängigkeit von der Faserlänge von reinen BNC-Fasern

- a) Faserlänge: 250 µm (links)
- b) Faserlänge: 50 µm (rechts)

Die Bilder in Abb. 2 weisen auf eine Abhängigkeit der BNC-Faserdurchmesser von der Faserlänge hin. So konnte bei einer Länge von 250 µm ein durchschnittlicher Durchmesser von 7 µm bzw. einer Länge von 50 µm ein Durchmesser von durchschnittlich 3 µm mittels Analysenprogramm AxioVisio bestimmt werden. Die Aufnahmen verdeutlichten jedoch, dass die Durchmesser speziell bei den längeren Fasern in großem Maß variieren und somit einen Durchmesser von 3 bis 13 µm aufweisen können. Im Gegensatz dazu konnten bei den kürzeren Fasern Durchmesser von 1 – 6 µm bestimmt werden. Allerdings zeigte sich, dass die durchschnittlichen Faserdurchmesser in einem Längenbereich von 1 mm bis 250 µm sowie von 125 µm – 50 µm vergleichbar waren.

Demzufolge reichen die gemessenen L/D-Verhältnisse der BNC-Fasern derzeit von 10:1 bis 250:1. Hierbei hat sich eine Abnahme des L/D-Verhältnisses bei Verringerung der Faserlänge ergeben.

Da die Faserlängen innerhalb einer Charge in großem Maß variieren, steht in den nächsten Monaten speziell die Optimierung der unmodifizierten BNC-Faserherstellung mit einem gleichmäßigen L/D-Verhältnisses von etwa 100:1 sowie die Verbesserung der Separationsmethode im Vordergrund.

Des Weiteren konnten bei den Fasern im Bereich von 1 – 0,5 mm neben Einzelfasern auch Aggregate dieser festgestellt werden. Da diese eine homogene Verteilung im Verbundwerkstoff verschlechtern, sollte mittels Ultraschall eine Vereinzelnung dieser erreicht werden. Bei einer Behandlung von 45 kHz konnte bereits nach 15 Minuten eine Verkleinerung der Aggregate bestimmt werden. Zudem umschließt die größeren Fasern eine Solvathülle, die durch den Ultraschall zerstört werden kann und dadurch ebenfalls Einzelfasern generierbar sind (Abb. 3).

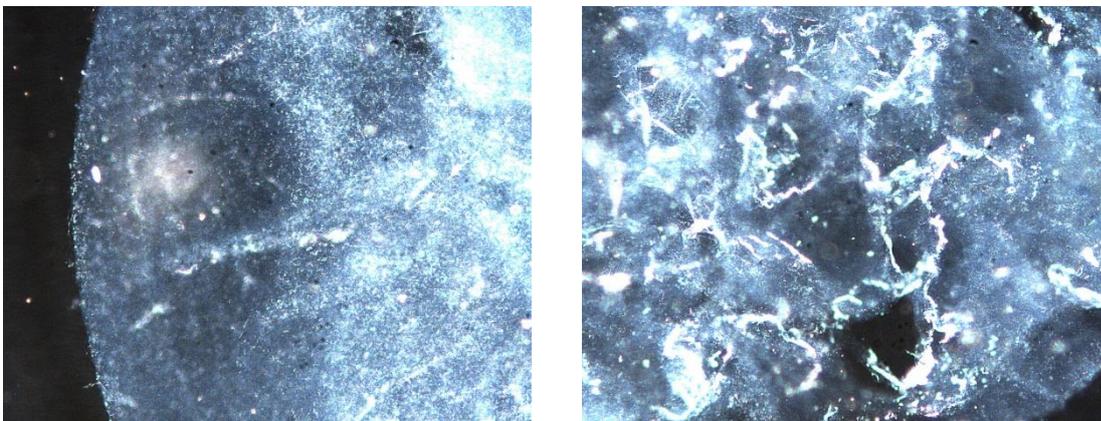


Abb.3: Solvat-Hülle eines Faseraggregates vor der Behandlung mit Ultraschall [links] im Vergleich zu einer 15minütigen Behandlung mit Ultraschall [rechts]

1.2.2 Untersuchung der Vergilbung bei erhöhter Temperatur

In Hinblick auf die Vergilbung des Materials wurde die Temperaturstabilität der BNC-Fasern bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.



Abb. 4: Temperaturstabilität von gefriergetrockneten BNC-Fasern (Länge 0,125 mm) bei 300°C (links) im Vergleich zu 200°C (rechts)

Es zeigte sich, dass die gefriergetrockneten BNC-Fasern bei einer Temperatur von 200°C keine Vergilbung aufwiesen. Erst bei einer Temperatur von 300°C konnte eine leichte Vergilbung beobachtet werden. Bei einer weiteren Erhöhung auf 350°C beginnt bei allen Faserproben die Zersetzung des Materials. Es verdeutlichte sich jedoch, dass die kürzeren Fasern temperaturstabiler sind als die längeren.

Zusammenfassend kann dennoch festgestellt werden, dass die BNC-Fasern keine oder nur eine geringe Vergilbung bei einer Temperatur von 200°C aufweisen.

1.3 Variation der Faserformen durch Zugabe von Additiven

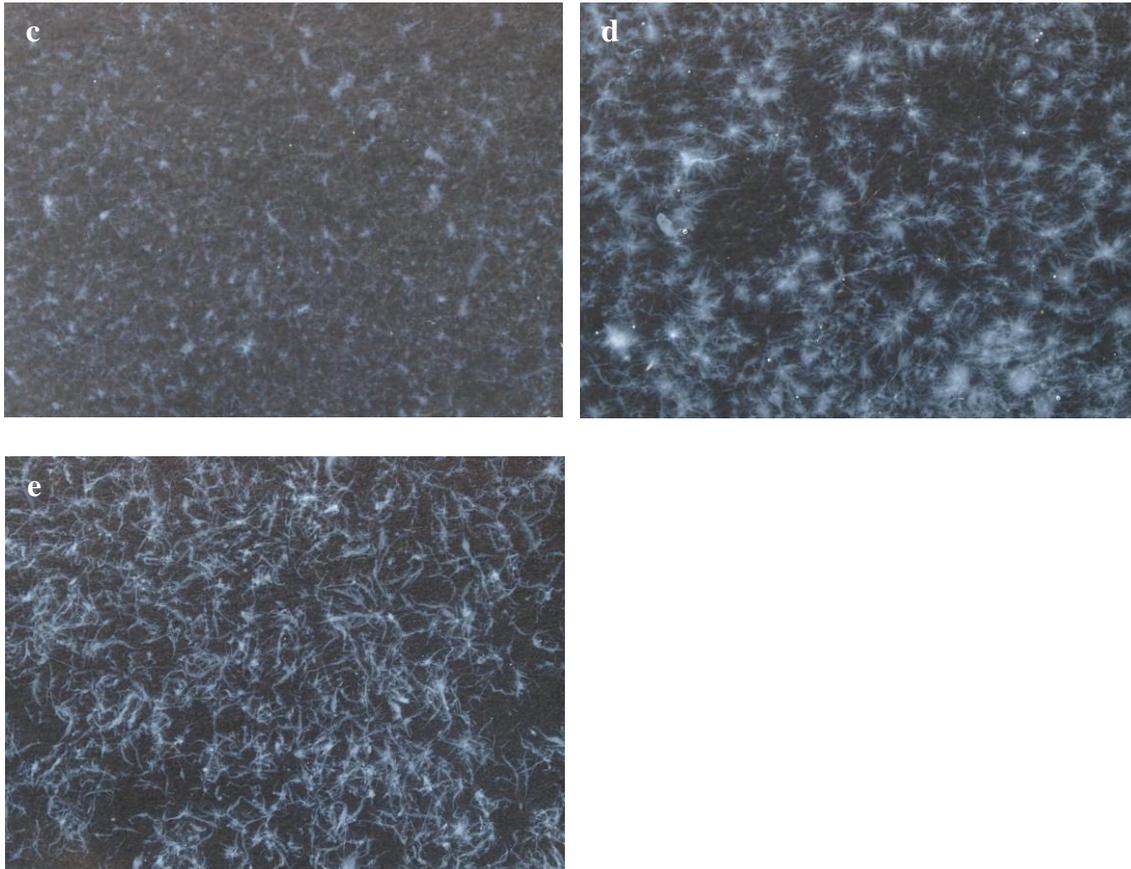


Abb. 5: Variation der BNC-Fasercharakteristik durch Verwendung von Additiven a) Carboxymethylcellulose (oben links); b) Methylcellulose (oben rechts); c) Stärke (unten links)

Durch die Verwendung von verschiedenen Additiven kann Einfluss auf die BNC-Fasercharakteristik genommen werden (Abb. 5). Speziell der Faserdurchmesser kann dadurch verringert werden und liegt je nach Additiv unter 0,5 μm , wodurch das L/D-Verhältnis deutlich gesteigert werden kann. Damit können nun L/D-Verhältnisse von über 200: 1 erreicht werden. Zudem weisen die mit Carboxymethylcellulose modifizierten BNC-Fasern einen transparenten Charakter auf, wohingegen die mit Stärke und Methylcellulose veränderten eher eine opake Farbe aufweisen.

1.4 Modifizierung der BNC-Fasern

In der Publikation von L.C. Tomè et al. (Green Chem., 2011, 13, 419) [3] wurde eine Integration von zerkleinerter BNC in eine PLA-Matrix erfolgreich dargestellt, wenn die

verwendete BNC zuvor acetyliert wurde. In diesem Zusammenhang erfolgten Untersuchungen von acetylierten BNC-Fasern.

Zur Aktivierung der BNC-Fasern wurde zuerst ein Lösungsmittelaustausch gegen Eisessig durchgeführt und dieses im Anschluss abgesaugt, wobei BNC-Fasern mit einer Länge von 0,5 mm zum Einsatz kamen. Anschließend erfolgte die Überführung in ein Gemisch aus Eisessig und Schwefelsäure. Unter Rühren gab man folgend Acetanhydrid zur Reaktionslösung. Während der Acetylierung löst sich die modifizierte BNC in dem Reaktionsgemisch. Gleichzeitig wurde die PLA zum Reaktionsgemisch zugegeben. Durch die Zugabe von Wasser und Essigsäure wurde die Reaktion abgebrochen und die BNC sowie das ungelöste PLA mittels Zugabe in Phosphatpuffer ausgefällt.

Um den Einfluss der Acetylierung auf die BNC-Fasern zu beurteilen, wurde sowohl feuchtes als auch gefriergetrocknetes BNC-Material verwendet (siehe Abb. 6). Im Fall der feuchten BNC-Fasern bildeten sich bei der Zugabe in Eisessig größere Aggregate, die sich bei den gefriergetrockneten Proben nicht zeigten. Hierfür könnte ein unvollständiger Lösungsmittelaustausch bei den feuchten BNC-Fasern verantwortlich sein.

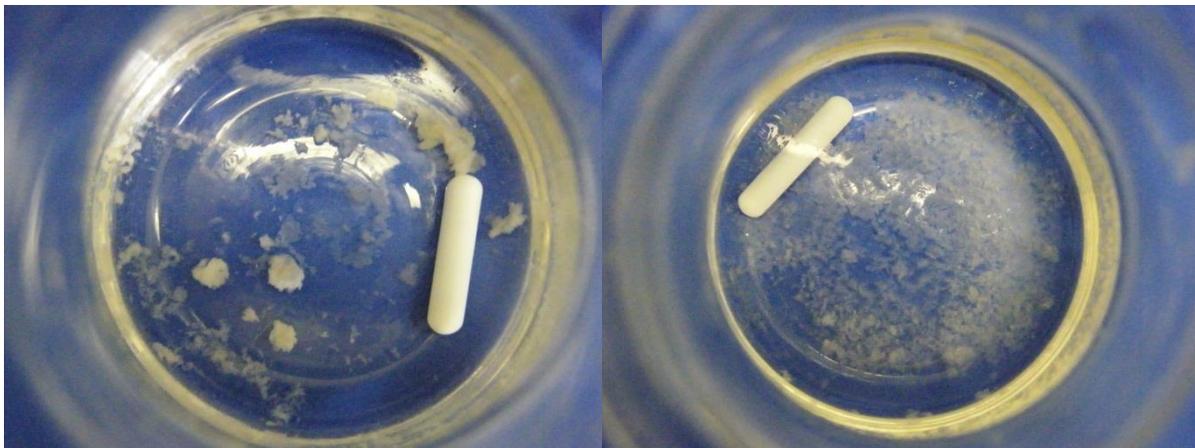


Abb. 6: feuchte (links) und gefriergetrocknete (rechts) BNC-Fasern in einem Eisessig und Schwefelsäure-Gemisch vor der Acetylierung

Wie bereits oben erwähnt, löst sich die Cellulose durch die Acetylierung auf. Hingegen konnte bei den feuchten Proben keine vollständige Auflösung beobachtet werden (siehe Abb. 7), die auf eine nur teilweise Acetylierung der Hydroxyl-Gruppen der BNC hinweist. Im Gegensatz dazu zeigte sich eine nahezu homogene Lösung bei den gefriergetrockneten Proben, was auf eine vollständige Acetylierung deutet.

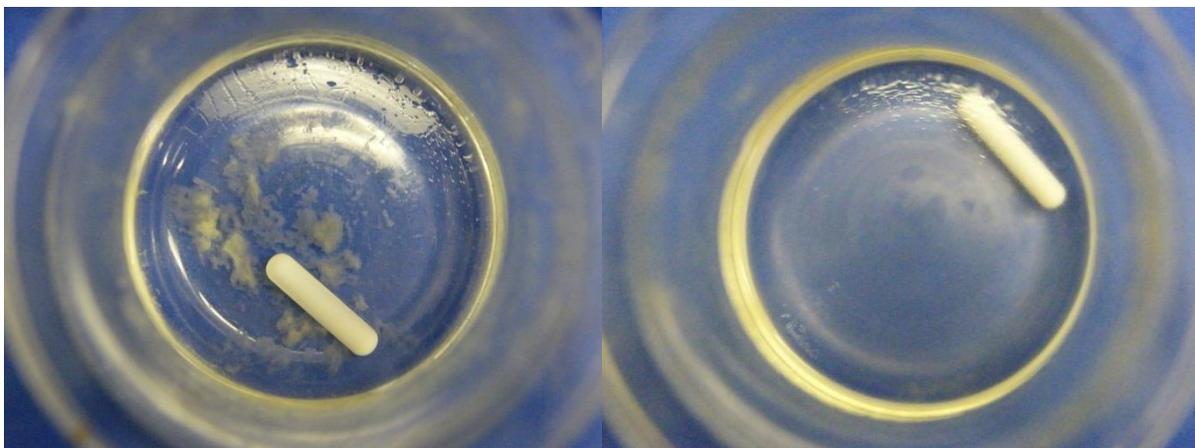


Abb. 7: Feuchte (links) und gefriergetrocknete (rechts) BNC-Fasern nach der Acetylierung

Resultate:

Nach der Fällung konnten die BNC-Fasern als pulverartiges Gemisch in Kombination mit der PLA isoliert werden. Unter dem Lichtmikroskop bestätigte sich der Eindruck, dass die acetylierten BNC-Fasern eine andere Fasercharakteristik aufwiesen im Vergleich zum Ausgangsmaterial (siehe Abb. 8).

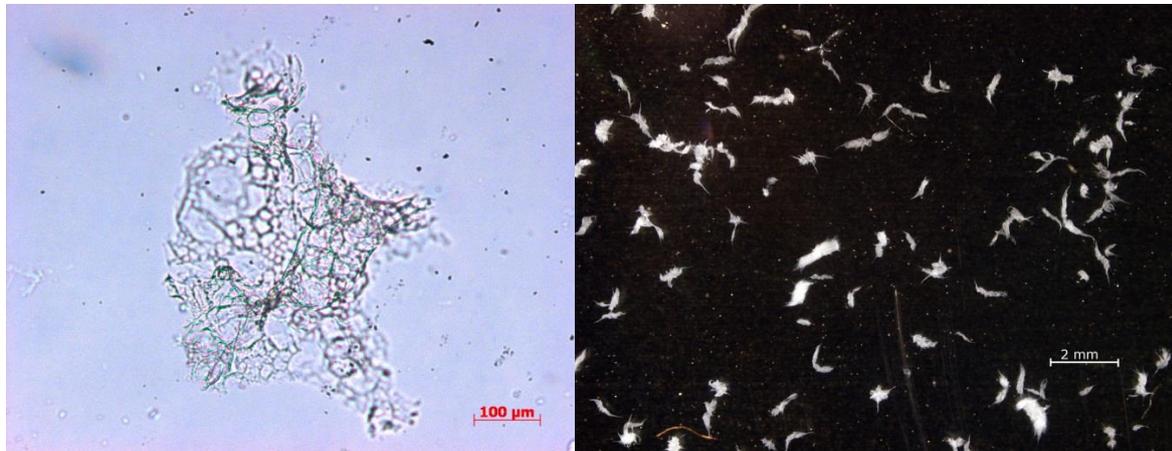


Abb. 8: Acetylierte (links) und unmodifizierte (rechts) BNC-Fasern

Es verdeutlichte sich, dass durch die Acetylierung die Fasern nicht nur dünner geworden sind, sondern auch die elliptische Form aufgebrochen wurde. Jedoch zeigten sich auch nach der Fällung Aggregationen der Einzelfasern.

Um dies ebenfalls zu zerstören, wurden die Proben im Nachhinein für 15 Minuten mit Ultraschall behandelt (siehe Abb. 9). Dabei konnten die Aggregationen zum Teil aufgespalten werden und es wurden Einzelfasern erhalten.



Abb. 9: Acetylierte BNC-Fasern nach Ultraschall-Behandlung

Neben der Beeinflussung der BNC-Fasern verdeutlichte sich auch ein Einfluss auf die verwendeten PLA-Partikel (Abb. 10), obwohl keine Auflösung während der Reaktion beobachtet wurde. Hierbei zeigten die Untersuchungen mittels Lichtmikroskop eine Oberflächenveränderung, wodurch eine verbesserte Integration des BNC/PLA-Gemisches in eine PLA-Matrix möglich wäre. Zudem scheinen sich kleine BNC-Fasern an die teilweise „aufgeraute“ Oberfläche angelagert zu haben, was ebenfalls eine Integration in die PLA-Matrix steigern würde.

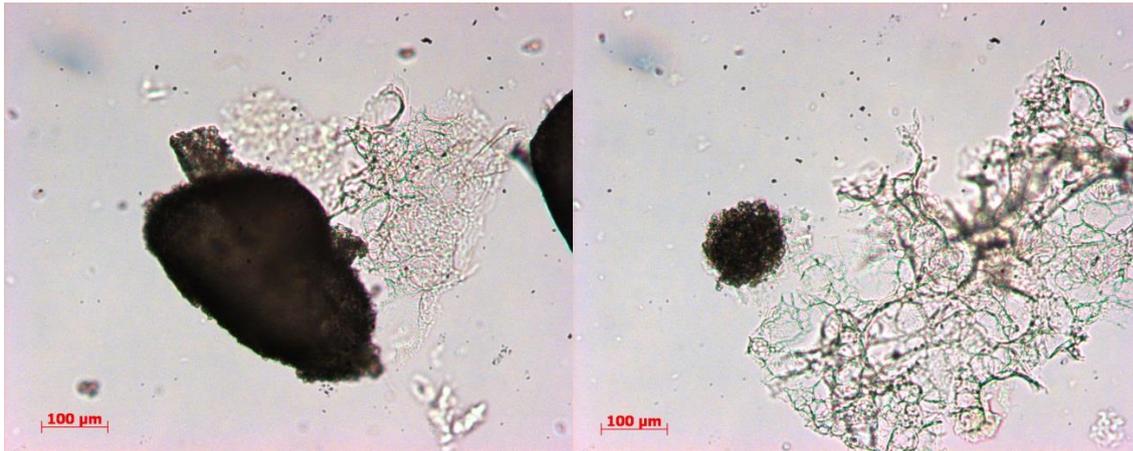


Abb. 10: PLA-Partikel nach der Acetylierung und Fällung

Parallel zu diesen Versuchen wurde die gemahlene PLA während der BNC-Faserherstellung zum Nährmedium zugegeben. Bei den ersten Versuchen zeigte sich, dass die PLA-Partikel für einen Einbau in die Faserstruktur zu groß war. Infolgedessen wurde das PLA-Pulver gesiebt und die kleineren Fraktionen (125 µm und 50 µm) erneut zum Nährmedium zugegeben. Hierbei konnte beobachtet werden, dass ein geringer Anteil der PLA in die BNC-Faserstruktur eingebaut wird sowie sich an die Oberfläche der Partikel anlagert (Abb. 11).

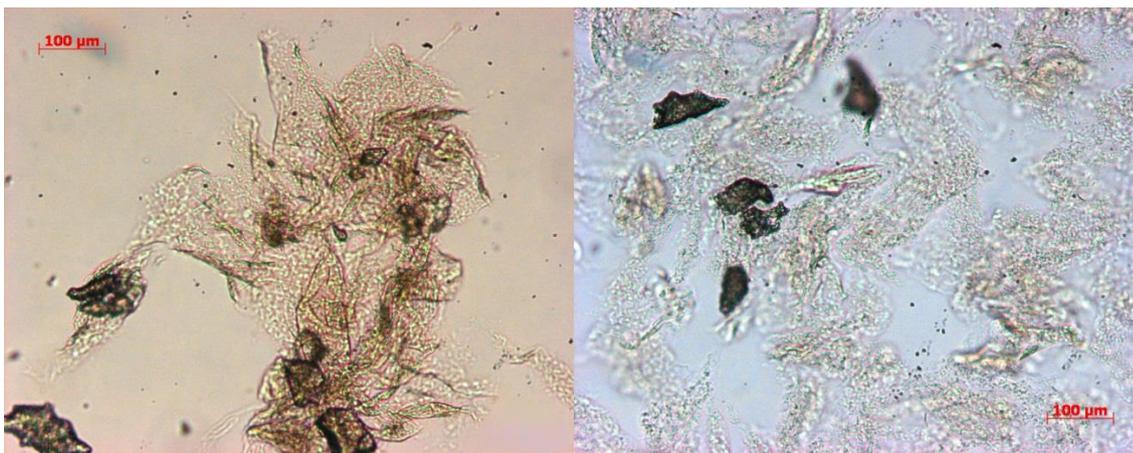


Abb. 11: PLA-Partikel eingelagert in BNC-Faserstruktur (links) sowie PLA-Partikel mit angelagerten BNC-Fasern

2. BNC-Fasern durch Desintegration von BNC-Vliesen

2.1 Biosynthese und Reinigung der gebildeten BNC-Vliese und Weiterverarbeitung zu BNC-Fasern

Die BNC-Synthese erfolgte auf Basis des Know Hows bei Polymet Jena im Batch-Verfahren in statischer Kultur mit unterschiedlichen *Gluconacetobacter*-Stämmen (Abb. 1a, nachfolgender Abschnitt). Nach Abschluss einer 14-tägigen Kultivierungszeit wurden die Ansätze zum Inaktivieren der Bakterien autoklaviert. Die erhaltenen BNC-Vliese wurden zur einfacheren Reinigung in Würfel geschnitten und in Wasser und 0,1 N Natronlauge gekocht. Das überstehende Wasser wurde bis zur neutralen Reaktion täglich gewechselt. Die erhaltene BNC ist frei von Nährmedienbestandteilen und Bakterien.

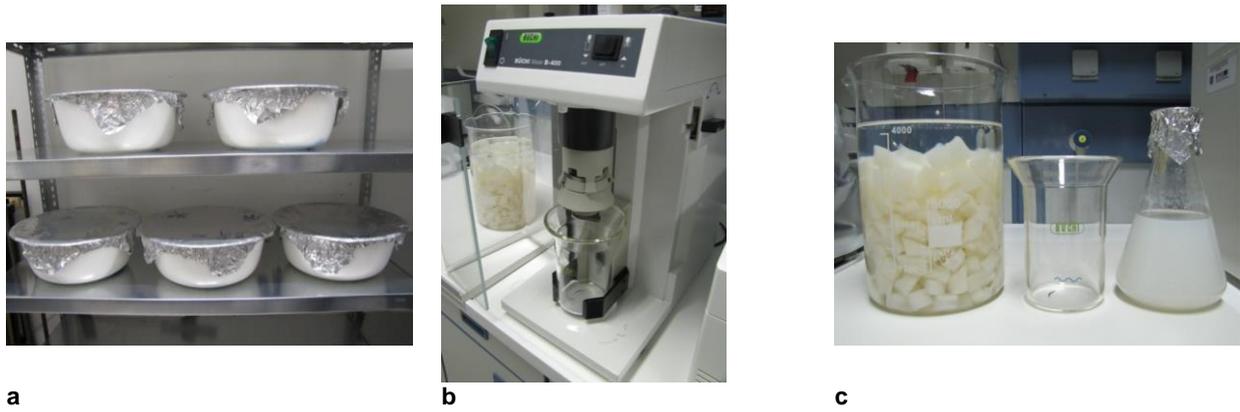


Abb. 12: Herstellung der BNC-Fasern: a – statische Kultivierung, b und c – mechanische Zerkleinerung der BNC-Würfel im Industriemixer

Mit Hilfe eines Industriemixers der Firma Büchi (B-400) wurden die BNC-Würfel zu BNC-Faserdispersionen desintegriert (Abb. 12 b und c). In Vorversuchen stellte sich heraus, dass eine Behandlungsdauer von 30 Sekunden das beste Zerkleinerungsergebnis lieferte, eine längere Behandlungsdauer führte zu keiner Verbesserung des Ergebnisses.

Aufgrund veränderter Voraussetzungen beim Partner KAT-Kompetenzzentrum Ingenieurwissenschaften/Nachwachsende Rohstoffe wurden anders als ursprünglich gedacht, sehr viel größere Mengen an BNC-Fasersuspension für die einzelnen Versuche benötigt. Daher wurde sich bei der Herstellung der BNC-Fasersuspensionen hauptsächlich auf einen Bakterienstamm konzentriert. Die Arbeiten zum Screening unterschiedlicher Stämme bzw. die Variation der Kultivierungsbedingungen wurde im Labormaßstab durchgeführt.

2.2 Screening unterschiedlicher *Gluconacetobacter*-Stämme sowie Variation der Kultivierungsbedingungen

Acht unterschiedliche *Gluconacetobacter*-Stämme wurden hinsichtlich ihrer BNC-Ausbeute im Hestrin-Schramm (HS)-Medium (Standard) untersucht. Zusätzlich wurden sie in einem Medium mit verändertem pH-Wert kultiviert (saurer Medium (sM)) und ihre BNC-Ausbeute bewertet (Tab. 2).

Stamm	Labor-bezeichnung	Stammnummer	Spezies	Feuchtmasse HS-Medium (Standard)	Feuchtmasse sM
1	AX5	DSM 14666	<i>G. xylinus</i>	sehr gut	-
2	NQ5	ATCC 53582	<i>G. xylinus</i>	sehr gut	schlecht
3	Ac	ATCC 11142	<i>G. xylinus</i>	gut	schlecht
4	Ai	DSM 11804	<i>G. intermedius</i>	schlecht	gut
5	GK	LMG 23498	<i>G. kombuchae</i>	gut	gut
6	AY	ATCC 23769	<i>G. hansenii</i>	gut	schlecht
7	ATCC	ATCC 10245	<i>G. xylinus</i>	schlecht	-
8	KB	DSM 21894	<i>G. rhaeticus</i>	schlecht	sehr gut

Tab. 2: Ausmaß der BNC-Bildung (BNC-Feuchtmasse) ausgewählter Bakterienstämme in unterschiedlichen Medien (G. – *Gluconacetobacter*)

Die Stämme 1 und 2 zeigen im HS-Medium eine sehr gute BNC-Bildung. Nur im Fall des Stammes 8 verbesserte sich die Ausbeute mit dem Wechsel zu einem sauren Kultivierungsmedium deutlich. Der Stamm 4 zeigte eine leichte Steigerung, die anderen Bakterien produzierten eine zum Teil deutlich verringerte BNC-Feuchtmasse.

Zusätzlich wurde der Feststoffgehalt der einzelnen Fasersuspensionen bestimmt sowie die BNC-Ausbeute des jeweiligen Bakterienstammes bezogen auf die Menge der eingesetzten Glucose (Tab. 3).

Stamm	Laborbezeichnung	Feststoffgehalt [%]	Ausbeute [%]
1	AX5	0,73	20
2	NQ5	0,99	27
3	Ac	0,74	16
4	Ai	0,65	9
5	GK	0,70	4
6	AY	0,30	18
7	ATCC	0,90	4
8	KB	0,77	13
8	KB (sM)	0,28	15

Tab. 3: Feststoffgehalt der BNC-Suspensionen sowie Ausbeute des jeweiligen Bakterienstammes (bezogen auf eingesetzte Glucose)

Zusätzlich zu ihrer hohen Ausbeute zeigen die Stämme 1 und 2 auch einen hohen Feststoffgehalt. Der optische Eindruck der Ausbeutesteigerung durch Wechsel des Kultivierungsmediums bei Stamm 8 wurde revidiert. Die berechnete Ausbeute unterschied sich kaum und der Feststoffgehalt der im HS-Medium sehr dünnen Vliese (0,77%) war deutlich höher als der der im sauren Medium sehr starken Vliese (0,28%). Daraus lässt sich schließen, dass die Produktionsleistung dieses Stammes nicht durch das verwendete Medium beeinflussbar ist, sondern nur der dreidimensionale Aufbau des Vlieses, der im Fall des sauren Mediums viel lockerer erfolgt. Die restlichen Stämme erweisen sich aufgrund ihrer geringen Ausbeute (Stamm 4 und 6) bzw. ihres ungünstigen Verhältnisses von Ausbeute und Feststoffgehalt (Stamm 3, 5 und 7) als ungeeignet für eine Anwendung im großen Maßstab.

2.3 Charakterisierung der BNC-Fasern mittels Lichtmikroskopie

Die Charakterisierung der Fasern erfolgte mit Hilfe der optischen Digitalmikroskopie (VHX-600). Aufgrund ihres hohen Wassergehaltes ließen sich never-dried BNC-Fasern aber relativ schlecht mikroskopieren (Abb. 2a). Im Zuge der Arbeiten von Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG, bei denen die Fasern einem Lösungsmittelaustausch unterzogen wurden, wurden diese „umgewöhnten“ Fasern bei Polymet Jena digitalmikroskopisch untersucht. Während der Untersuchung unter dem Mikroskop verdampften die eingesetzten Lösungsmittel (Isopropanol, Aceton, Methylenchlorid) sehr schnell, so dass keine Aufnahmen von den Lösungsmittelhaltigen Fasern möglich waren. Es stellte sich jedoch heraus, dass sich bei diesen Proben die Fasern nach Verdampfen der Lösungsmittel sehr viel besser als bei den never-dried Proben darstellen ließen (Abb. 13 b – d).

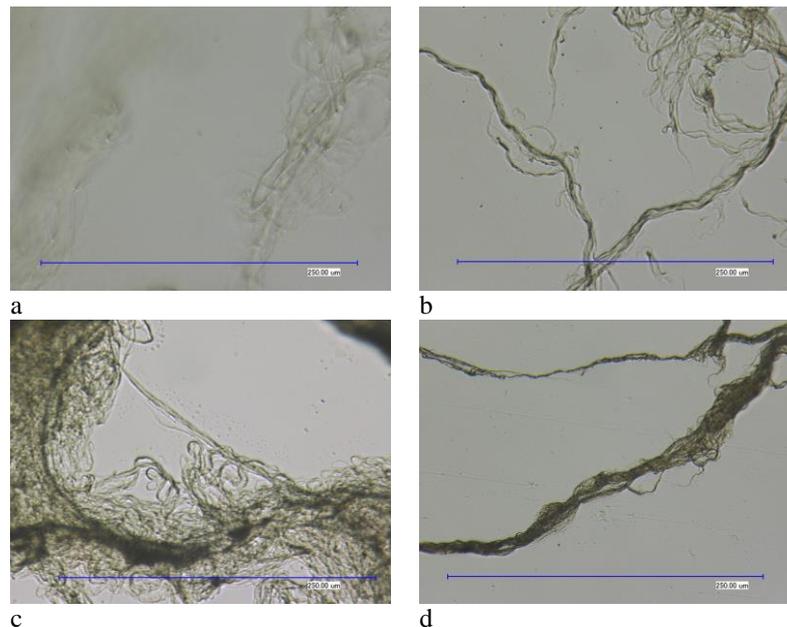
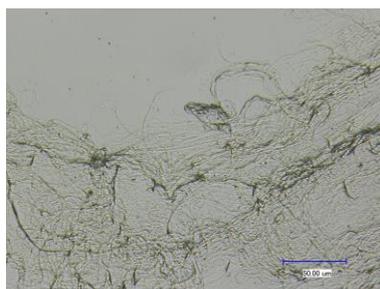
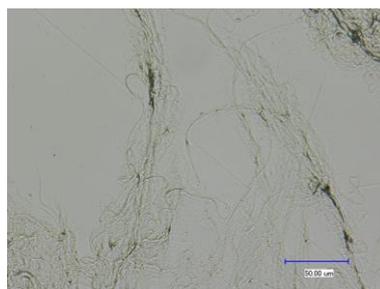


Abb. 13: BNC-Fasern produziert vom Stamm 1 (1000fache Vergrößerung): a – never-dried in Wasser, b – luftgetrocknet aus Isopropanol, c – luftgetrocknet aus Aceton, d – luftgetrocknet aus Methylenchlorid

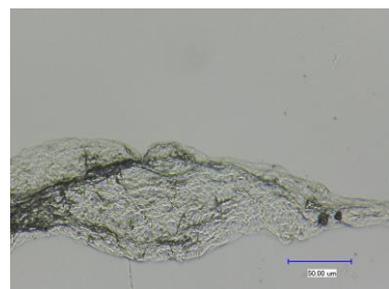
Daher wurden bei den weiteren Untersuchungen alle Fasern auf einem Objektträger luftgetrocknet und im Anschluss mittels Mikroskop charakterisiert (Abb. 14).



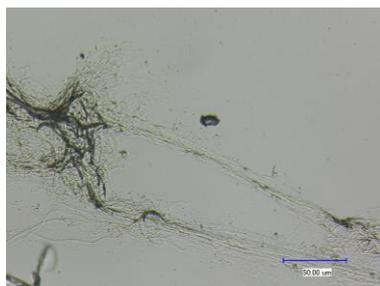
Stamm 1 – DSM 14666



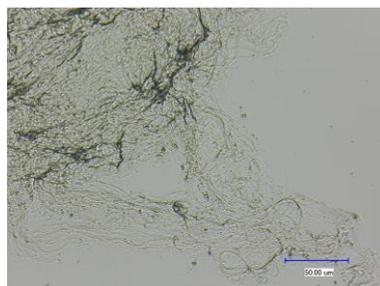
Stamm 2 – ATCC 53582



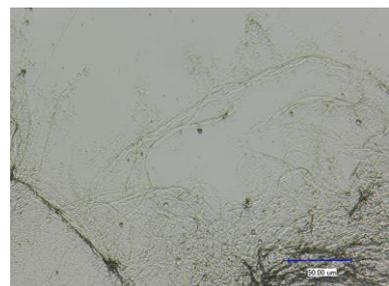
Stamm 3 – ATCC 11142



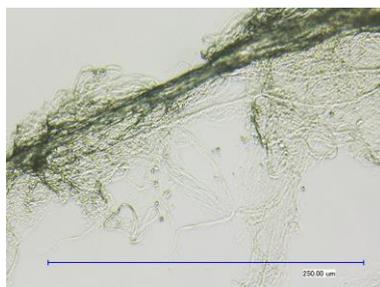
Stamm 4 – DSM 11804



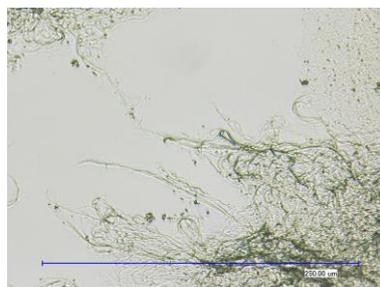
Stamm 5 – LMG 23498



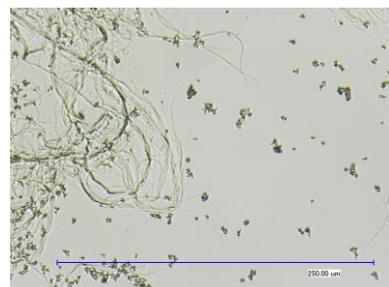
Stamm 6 – ATCC 23769



Stamm 7 – DSM 14666



Stamm 8 – DSM 21894



Stamm 8 (sM) – DSM 21894

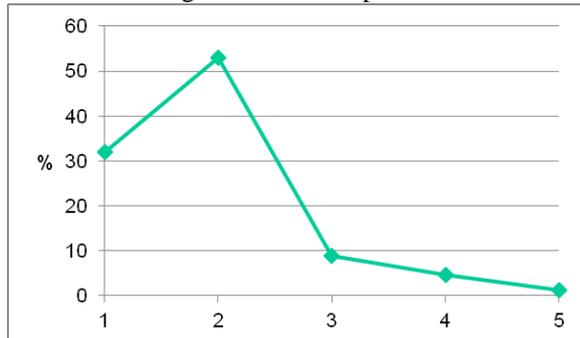
Abb. 14: Digitalmikroskopische Aufnahmen der BNC-Fasern unterschiedlicher Bakterienstämme bei 1000facher Vergrößerung

Beim Vergleich der Aufnahmen fällt auf, dass zwischen den einzelnen Stämmen keine großen Unterschiede erkennbar sind. Des Weiteren liegen bei diesen luftgetrockneten Proben – was verständlich ist - in allen Fällen nahezu ausschließlich Agglomerate vor.

2.4 Bestimmung der Fasergröße mit Hilfe des Siebturms

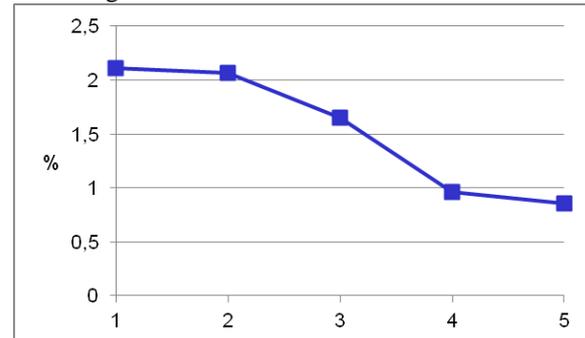
Um eine Aussage über die Größe der Agglomerate treffen zu können bzw. um festzustellen, ob neben den Agglomeraten auch Einzelfasern vorliegen und um zu untersuchen, ob sich die Agglomerate in Einzelfasern auftrennen lassen, wurde ein Teil einer Fasersuspension von Stamm 1 mit Hilfe des Siebturms des Instituts für Technische Chemie und Umweltchemie der Universität Jena aufgetrennt.

Größenverteilung in der Fasersuspension



a

Feststoffgehalt der einzelnen Fraktionen



b

Abb. 15: Bestimmung a – der Fasergröße in der BNC-Fasersuspension und b – des Feststoffgehaltes in den einzelnen Fraktionen (Maschengröße der einzelnen Siebe: (1) – 1 mm; (2) – 0,5 mm; (3) – 0,25 mm; (4) – 0,125 mm; (5) – 0,05 mm)

In Abb. 15 a ist zu erkennen, dass die Hauptfraktion mit mehr als 50% im 2. Sieb (Größe der Agglomerate zwischen 0,5 und 1,0 mm) zu finden ist. Der zweitgrößte Anteil (>30%) befindet sich im ersten Sieb und ist somit größer als 1,0 mm. Die Bestimmung des Feststoffgehaltes der einzelnen Fraktionen (Abb. 15 b) zeigt, dass mit abnehmender Agglomeratgröße der Feststoffgehalt abnimmt. Das bedeutet, je kleiner die Faser/das Agglomerat ist, desto mehr Wasser wird gebunden.

Bei einer Untersuchung der einzelnen Fraktionen der BNC-Fasersuspension unter dem digitalen Mikroskop sind Unterschiede bzgl. der Größe zu erkennen (Abb. 16). Jedoch können trotz Auftrennung weiterhin in jeder Fraktion Agglomerate nachgewiesen werden. Faserbreiten lassen sich in der letzten Fraktion bestimmen (etwa 1 μm), Faserlängen aufgrund der Agglomeratbildung nicht.

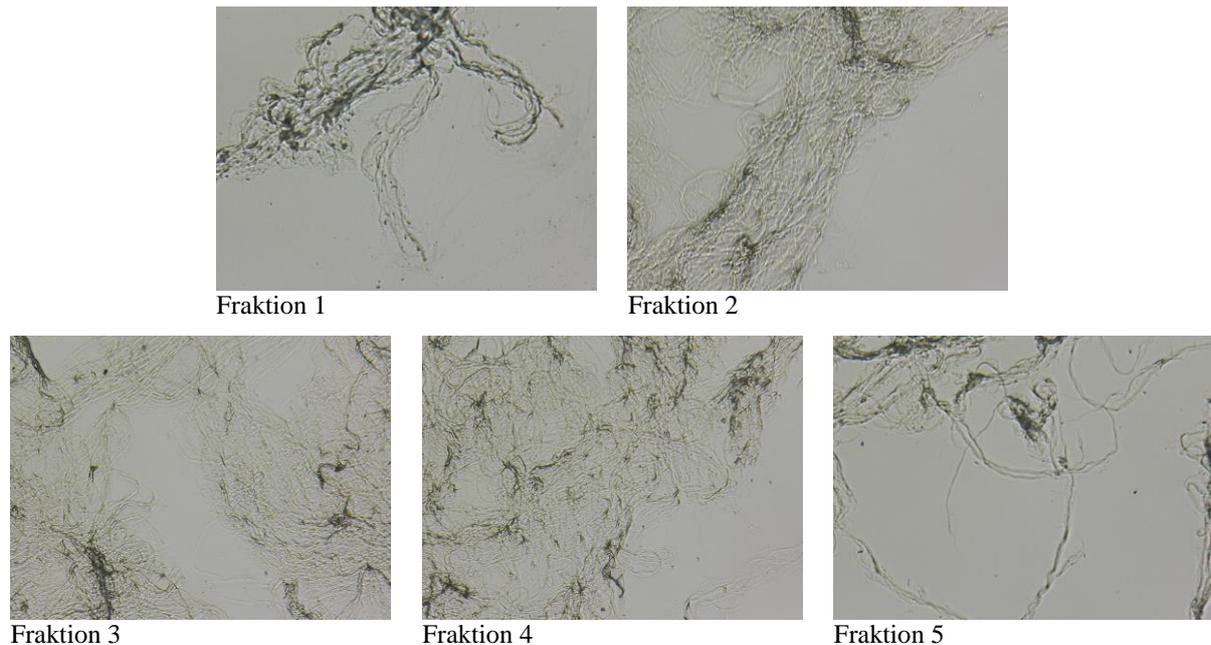


Abb. 16: Digitalmikroskopische Aufnahmen der einzelnen Faser-Fraktionen (produziert von Stamm 1) bei 1000-facher Vergrößerung

Während der Projektlaufzeit wurden durch POLYMET Jena e.V. folgende Chargen wässriger BNC-Dispersionen an die Projektpartner geliefert:

HS Magdeburg-Stendal:

- 17.03.2011 Probe – 125 ml BNC-Fasersuspension (Stamm 1)
- 01.04.2011 Proben von luft- bzw. gefriergetrockneten BNC-Vliesen (Stamm 1)
- 14.04.2011 Charge Polymet 1 – 3,0 l BNC-Fasersuspension (Stamm 1)
- 20.06.2011 Charge Polymet 2 – 3,2 l BNC-Fasersuspension (Stamm 2)
- Charge Polymet 3 – 4,6 l BNC-Fasersuspension (Stamm 1)
- 05.07.2011 Charge Polymet 4 – 4,6 l BNC-Fasersuspension (Stamm 1)
- 20.09.2011 Charge Polymet 5 – 4,1 l BNC-Fasersuspension (Stamm 1)
- Charge Polymet 6 – 7,7 l BNC-Fasersuspension (Stamm 1)
- Charge Polymet 7 – 6,0 l BNC-Fasersuspension (Stamm 1)

Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG:

- 28.09.2011 Charge Polymet 8 – 4,5 l (Stamm 1)

Insgesamt wurden somit 37,8 l BNC-Fasersuspension hergestellt, aufgearbeitet und geliefert.

2.5 Versuche zu Bestimmung der Viskosität der BNC-Fasersuspensionen

Zur Bestimmung der Viskosität der BNC-Fasersuspensionen wurde ein Viskosimeter der Fima Anton Paar eingesetzt.

Die erhaltenen Messkurven waren nicht geeignet, Rückschlüsse auf das viskose Verhalten der Fasersuspensionen zu ziehen. Offensichtlich ist die verwendete Methode in unserem Fall nicht geeignet, die Viskosität der Fasersuspension zu bestimmen. Im Falle des Stammes 1 wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt (Probe 1 und 2 der gleichen Charge). Diese Werte unterscheiden sich deutlich. Die Viskosität der Fasersuspension von Stamm 2 (η : 510-610 Pa s) liegt im Bereich der Probe 1 von Stamm 1, was aber vermutlich eher ein Zufall ist. In

weiteren Arbeiten sollte ein besseres Verfahren zur Bestimmung der Viskosität solcher BNC-Fasersuspensionen erarbeitet werden.

2.6 Verringerung der Neigung zur Aggregatbildung durch Nachbehandlungsschritte

Laborversuche haben gezeigt, dass eine nachträgliche Behandlung der BNC-Fasersuspension durch Aufkochen in deionisiertem Wasser bzw. wässriger Natronlauge die Neigung der Fasern zur Aggregatbildung verringert. Der optische Eindruck nach dieser Behandlung war eine deutlich bessere Faserverteilung in der Lösung (Abb. 17 oben), die auch über Wochen stabil blieb. Die optische Digitalmikroskopie bestätigt diesen Eindruck (Abb. 17 unten).

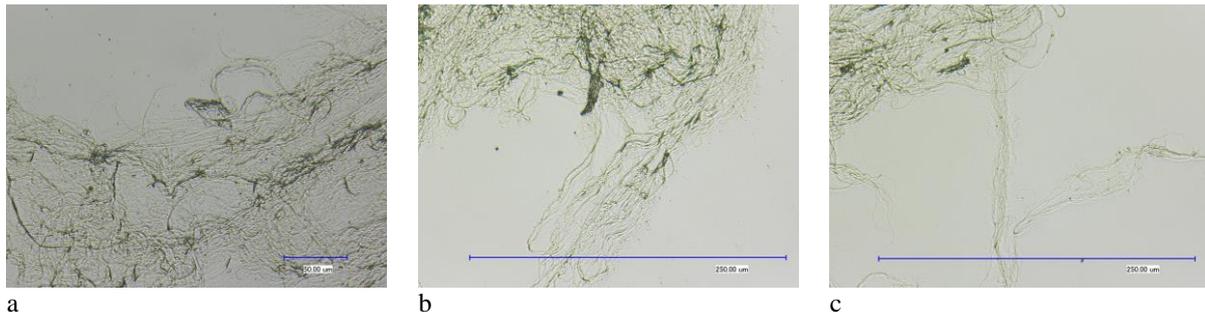


Abb. 17: BNC-Fasern produziert vom Stamm 1 (1000fache Vergrößerung): a – ohne Nachbehandlung, b – anschließendes Aufkochen in Wasser, c – anschließendes Aufkochen in wässriger NaOH

2.7 Bewertung

Die Biosynthese und Reinigung der gebildeten BNC-Vliese und ihre Weiterverarbeitung zu BNC-Fasern war ohne Schwierigkeiten möglich. Insgesamt wurden 37,8 l BNC-Fasersuspension an die Partner Jenpolymer Materials und das KAT Kompetenzzentrum geliefert.

Das Screening unterschiedlicher Gluconacetobacter-Stämme sowie die Variation der Kultivierungsbedingungen wurden im Labormaßstab durchgeführt. Die Stämme 1 und 2 zeigten im Standard-Medium (Hestrin-Schramm) eine gute Ausbeute. Zusätzlich wiesen sie auch einen hohen Feststoffgehalt von mehr als 0,70% auf. Beim Stamm 8 stellte sich heraus, dass durch Verwendung eines sauren Kultivierungsmediums der dreidimensionale Aufbau des Vlieses beeinflusst werden konnte, jedoch nicht dessen Ausbeute. Die restlichen Stämme erweisen sich aufgrund ihrer geringen Ausbeute bzw. ihres ungünstigen Verhältnisses von Ausbeute und Feststoffgehalt als ungeeignet für eine Anwendung im großen Maßstab.

Die BNC-Fasern ließen sich mittels digitaler Lichtmikroskopie gut charakterisieren. Eine Probenpräparation durch Trocknen der Fasern auf einem Objektträger erwies sich dabei als sinnvoll. Es zeigte sich aber, dass zwischen den einzelnen Stämmen keine großen Unterschiede erkennbar waren und unter diesen Bedingungen in allen Fällen Agglomerate vorlagen. Die Faserbreite ließ sich bestimmen und lag bei etwa 1-2 µm.

Mit Hilfe eines Siebturms wurde die Fasergrößenverteilung einer Fasersuspension bestimmt. Die Hauptfraktion wies eine Agglomeratgröße von 0,5 bis 1,0 mm auf. In jeder der fünf Fraktionen konnten Agglomerate nachgewiesen werden.

Eine Verringerung der Neigung zur Aggregatbildung ist durch nachträgliches Kochen der BNC-Fasersuspension in deionisiertem Wasser bzw. wässriger Natronlauge möglich.

3. Biosynthese von BNC-Vliesen unter Zusatz nanoskaliger Additive

Der Zusatz nanoskaliger Additive erfolgte direkt während der Biosynthese der BNC-Vliese in das Kulturmedium. Als Additiv wurde zunächst eine kolloidale Dispersion von

Siliziumdioxidpartikeln in Wasser (Köstrosol, Chemiewerk Bad Köstritz) verwendet. Diese SiO₂-Partikel sind kugelförmig und haben eine Partikelgröße von 5 - 80 nm.

Das Additiv wurde dabei mit 5 M% zum Nährmedium zugesetzt (Bakterienstamm 1). Das Additiv führt zu keiner Veränderung der BNC-Bildung, so dass ein übliches BNC-Vlies erhalten werden kann. Die Vliese wurden nach ihrer Kultivierung wie beschrieben gereinigt und im Anschluss daran mittels Industriemixer zu Faserdispersionen zerkleinert.

4. Herstellung von BNC-Nanocompositen und Prüfkörpern, Wekstoffcharakterisierung und Prüfung

4.1. Voruntersuchungen

Zur Charakterisierung der BNC wurden verschiedene physiko-chemische Untersuchungen durchgeführt. Diese Untersuchungen sollten Aufschluss darüber geben inwieweit es möglich ist, durch den Einsatz von Nanocellulose vollständig transparente bzw. teiltransparente faserverstärkte Verbundwerkstoffe zu erhalten, da solche Materialien stark nachgefragt sind.

Wässrige BNC-Dispersionen weisen beim Durchstrahlen mit energiereichem Licht das typische Verhalten von Nanopartikeln auf (Mie-Streuung, Abb. 18).

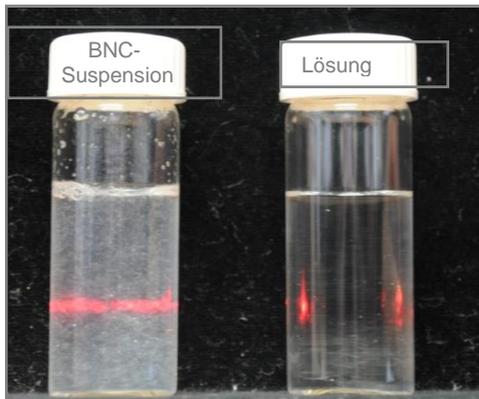


Abb. 18: Lichtstreuung wässriger BNC-Dispersion (Laser 650 nm)

Im Bereich des sichtbaren Lichts werden bei BNC-Konzentrationen bis 0,5 Ma-% Transmissionswerte von ca. 80% erreicht, d.h. transparente und semitransparente Materialien sind zu erwarten (Abb. 19).

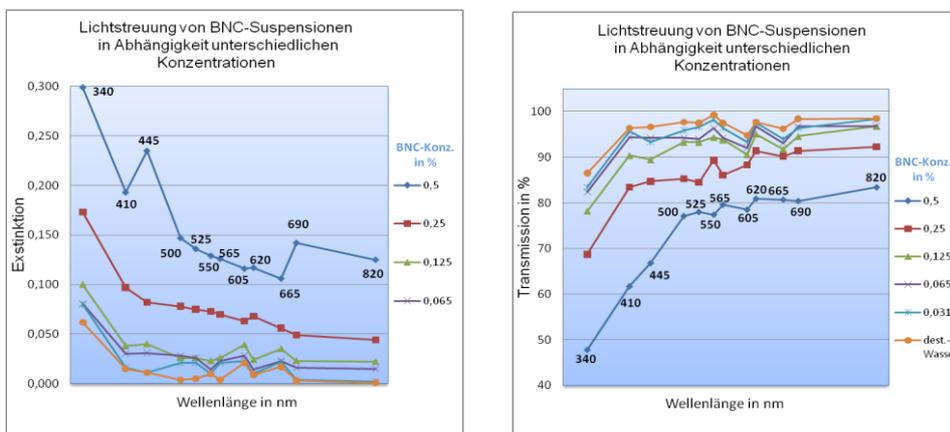


Abb. 19: Lichtstreuung wässriger BNC-Dispersionen bei unterschiedlichen Wellenlängen

Wird BNC (in Faser- oder Folienform) mit vollständig transparenten PLA-Folien im Pressverfahren verschmolzen, entstehen in Abhängigkeit von der eingebrachten BNC semitransparente oder vollständig transparente Werkstoffe (Abb. 20).



Abb. 20: Transparenz von PLA-Folien (v. l. n. r. ohne BNC, BNC-Fasern, BNC-Folie)

4.1.1 Viskosität der wässrigen BNC-Dispersionen

Die wässrigen BNC-Dispersionen zeigen ein deutlich ausgeprägtes thixotropes Verhalten, d. h. mit zunehmender Scherung nimmt die Viskosität ab. Problematisch sind allerdings die hohen Anfangswerte, die im Bereich von 2.000 Pa s. Die Viskosität ist besonders für die Dosierung solcher Dispersionen von entscheidender Bedeutung.

4.1.2 Vorversuch am Microcompounder DSM XPLORE

Um die Frage zu beantworten, ob die direkte Einbringung der in der Herstellung anfallenden wässrigen BNC-Dispersionen möglich ist, wurden Vorversuche mit kleinen Mengen auf einem Microcompounder durchgeführt. Hierbei erfolgt die Dosierung manuell (Abb. 12). Der ausgetragene PLA/BNC-Strang wurde an der Luft abgekühlt und das Compound mit Hilfe der Mikroskopie charakterisiert. Die BNC konnte in das Polymer eingearbeitet werden, der hohe Wassergehalt störte nicht.



Abb. 21: Microcompounder DSM XPLORE



Abb. 22: Austrag des PLA/BNC-Compounds



Abb. 23: Dosierung BNC-Dispersion

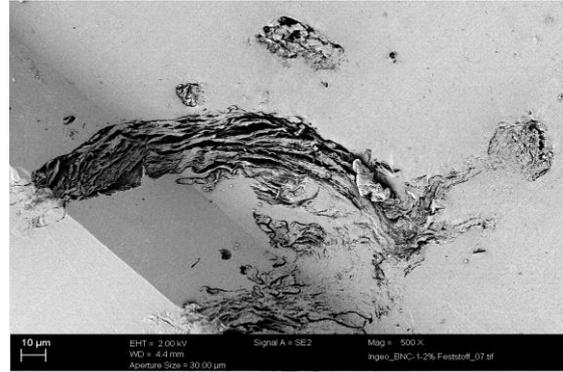


Abb. 24: REM-Aufnahme BNC in PLA

Die Verteilung der BNC im Compound ist ungleichmäßig, die Faseragglomerate konnten nicht aufgelöst werden (Abb. 24).

4.2 Herstellung von BNC-verstärkten Biopolymeren durch Compoundierung

Im Compoundierprozess werden Polymere durch Beimischen von BNC-Fasern in ihren Eigenschaften optimiert. Der Prozess erfolgt im Extruder und umfasst mehrere Verfahrensschritte (Fördern, Aufschmelzen, Dispergieren, Mischen, Entgasen).

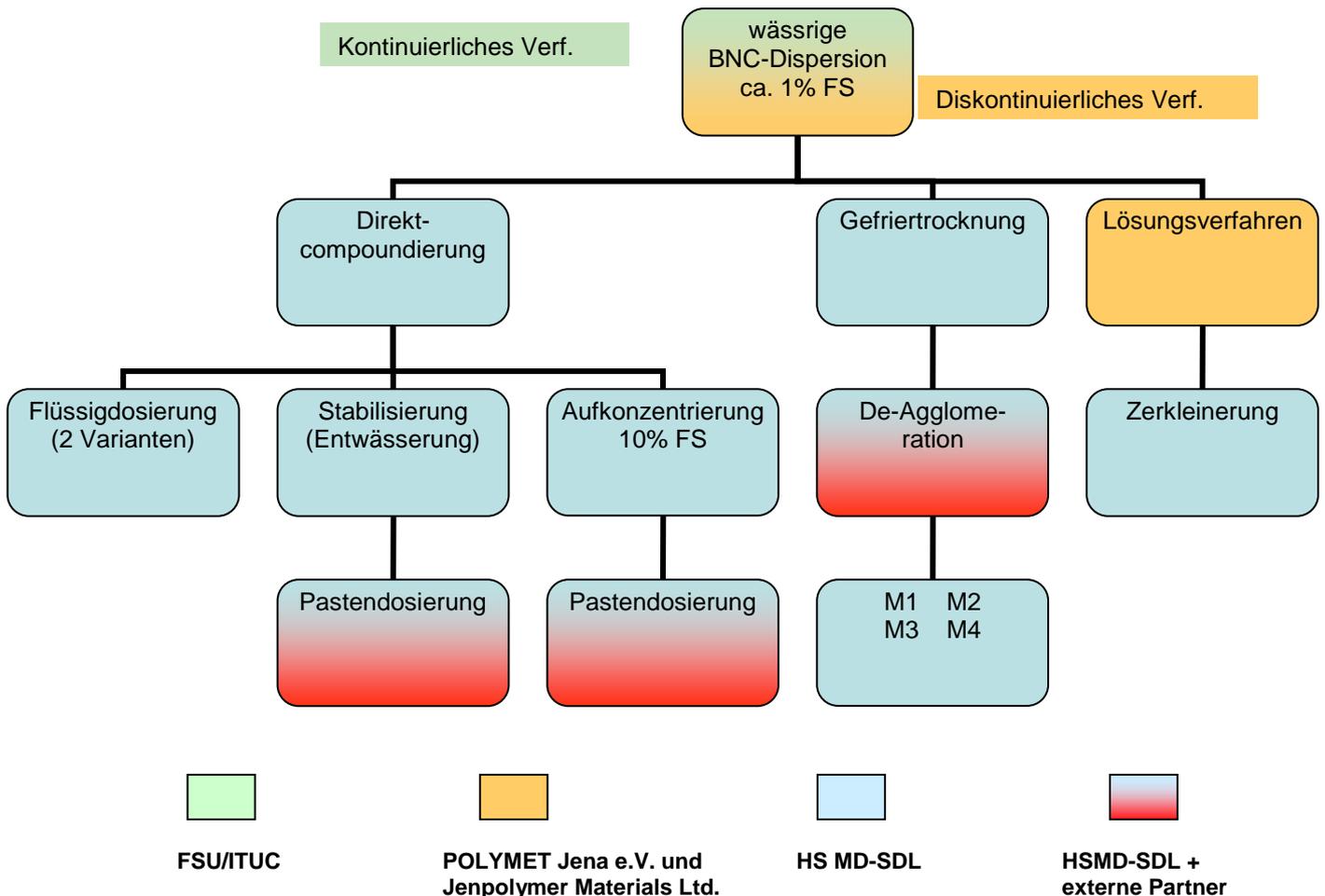


Abb. 25: Schematische Darstellung der Versuchsabläufe zur Herstellung von BNC-verstärkten Biopolymeren

Das Schema zeigt die im Projekt untersuchten Varianten zur Herstellung BNC-verstärkter Biopolymere durch Compoundierung. Es wurde auf der Grundlage der am Microcompounder durchgeführten Vorversuche erarbeitet und mit den Projektpartnern sowie externen Partnern im Auftrag der Hochschule Magdeburg-Stendal durchgeführt.

Als Vorversuch wurden cellulosebasierte Microfasern (Tencel® 10/400) mit PLA (3251D) verarbeitet. Hierdurch konnten wichtige Versuchsparameter für den Übergang mm \rightarrow μ m \rightarrow nm gewonnen werden.

4.2.1 Direktcompoundierung

Die ersten Versuchsreihen zur Compoundierung wurden auf einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder (Leisteritz Micro 27), Schnecke 33 mm, Länge 44D mit verstärkter Heizung, atmosphärischer Rückstrom- und Vakuumentgasung durchgeführt.

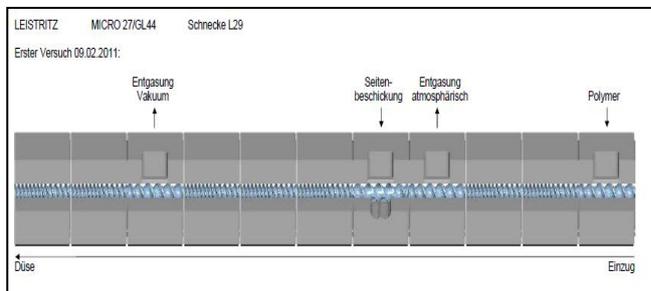


Abb. 26: Konfiguration Compounder 1. Versuchsreihe



Abb. 27: Gesamtansicht

4.2.1.1 Flüssigdosierung

Biopolymer: PLA 3251D

BNC: 500 μ m Faserlänge

Ziel: Fasergehalt im Polymer 1%

Dosierung: Seepex Exzentrerschneckenpumpe

Resultat: Beim Eintritt der BNC-Dispersion in die Polymerschmelze (ca. 160°C) entsteht eine große Menge Wasserdampf, die nicht vollständig abgeführt werden kann. Dadurch werden BNC-Fasern mitgerissen und treten aus der atmosphärischen Rückentgasung aus. Der vorgesehene Fasergehalt von 1% lässt sich auf diese Weise nicht realisieren. Es wurde entschieden, die Menge der dosierten BNC-Dispersion (und damit auch die Menge des zu verdampfenden Wassers) um 50% zu reduzieren.

Biopolymer: PLA 3251D

BNC: 500 μ m Faserlänge

Ziel: Fasergehalt im Polymer 0,5%

Dosierung: Seepex Exzentrerschneckenpumpe

Resultat: Der Compoundierprozess läuft anfangs stabil. Nach einigen Minuten traten Störungen in der Dosierung auf, da im Vorlagegefäß der BNC-Dispersion eine fest-flüssig Phasentrennung von Wasser und BNC-Faser („spontane Entwässerung“) auftrat (Abb. 28), die zur Verstopfung der Dosieranlage im Übergang zum Extruder führte.



Abb. 28: Entwässerung der BNC-Dispersion in der Dosiervorlage

4.2.1.2 Stabilisierung der wässrigen BNC-Dispersionen

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Zugabe bereits sehr geringer Mengen von Cellulosederivaten das Wasserhaltevermögen wässriger Faserdispersionen deutlich verbessert. In der Papier- und Zellstoffindustrie wird dies auch großtechnisch genutzt. Daher wurde der wässrigen BNC-Dispersion 2% Methylcellulose (Methocel MC) zugegeben. Hierdurch wird eine spontane Entwässerung der Faserdispersion verhindert und es liegt eine stabile, pumpfähige Masse vor (Abb. 29).



Abb. 29: Durch Zugabe von Methylcellulose stabilisierte BNC-Dispersion in der Dosiervorlage

4.3.1.3 Erhöhung des Feststoffgehalts

Da die hohen Wassergehalte bei der Direktcompoundierung große Probleme bereiteten wurde versucht, den Feststoffgehalt der wässrigen BNC-Dispersionen von ca. 1% auf bis zu 10% zu erhöhen. Dies kann durch die Herstellung einer homogenen, nicht spontan entwässernden BNC-Dispersion (Paste) mit maximal möglichem Feststoffgehalt (gerade noch förderbar) durch

- Aufkonzentrieren im Vakuum
- Zugabe von Additiven (Basis Zellulose/Methylzellulose)
- Zugabe von getrockneter, gemahlener BNC
- Zugabe von gemahlenem Biopolymer (PLA)

erfolgen. Für die Verarbeitung von BNC-Dispersionen mit erhöhtem Feststoffgehalt war die Anpassung/Entwicklung einer geeigneten Dosiertechnik, einschließlich der Realisierung des erforderlichen Feuchteaustrags (Rückstromentgasung/ Vakuumentgasung) am Compounder erforderlich.

Um eine möglichst homogene Vermischung der Komponenten bei der Verwendung von getrockneter BNC bzw. Biopolymer zu gewährleisten bzw. Entmischen durch mechanische Effekte vor der Compoundierung zu vermeiden war es erforderlich, die Partikelgröße der getrockneten Komponenten durch geeignete Mahlverfahren zu verringern (als 500 µm-Pulver).

Aufkonzentrierte und mit Methylcellulose (Methocel MC) additierte BNC-Dispersionen konnten in der Direktcompoundierung verarbeitet werden.

Die maschinentechnischen Anpassungen für die Verarbeitung getrockneter/gemahlener BNC/PLA erforderten einen hohen technischen, zeitlichen und finanziellen Aufwand, so dass sie in der vorgesehenen Projektlaufzeit nicht mehr realisiert werden konnten.

4.2.1.4 Variation der Compoundierung

Wegen der aufgetretenen Schwierigkeiten bei der Direktcompoundierung und der Eigenschaften der modifizierten BNC-Dispersionen wurde die zweite Versuchsreihe mit einer veränderten Maschinenkonfiguration durchgeführt. Die Länge wurde verkürzt und auf eine Vakuumentgasung verzichtet (Abb. 30 und 31).

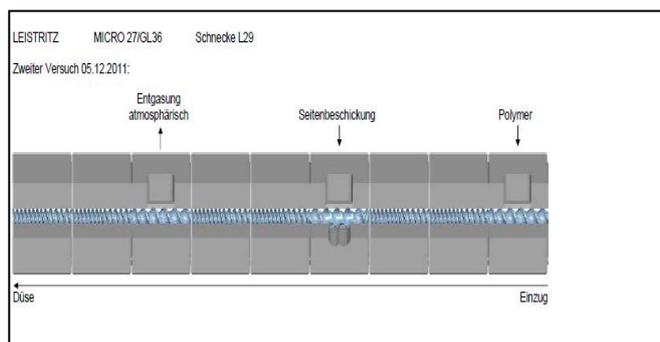


Abb. 30: Konfiguration Compounder 2. Versuchsreihe



Abb. 31: Gesamtansicht

Resultat: Die während der ersten Versuchsreihe aufgetretenen Probleme bei der Förderung/Dosierung der BNC-Dispersionen konnten behoben werden. Die kontinuierliche Herstellung von Compound in ausreichender Menge war nicht möglich, da das in der BNC vorhandene Wasser explosionsartig über die atmosphärische Entgasung entwich (Abb. 32). Darüber hinaus schäumte das Polymer an der Austrittsdüse durch den Wasserdampf stark auf.



Abb. 32: Entweichen von Wasserdampf und Material

4.3 Gefriertrocknung und Mahlung

Um die Probleme zu umgehen, die bei der Verarbeitung der wässrigen Dispersionen entstehen, wurde ein alternatives Konzept zur gravimetrischen Feststoffdosierung gefriergetrockneter BNC entwickelt. Hiermit lassen sich auch höhere Fasergehalte realisieren. Dazu wurden die bereitgestellten BNC-Dispersionen durch Zentrifugieren vorentwässert, und anschließend im Vakuum gefriergetrocknet. Dabei entsteht ein so genannter Faserkuchen, der dann über geeignete Mahlverfahren zerkleinert werden muss, um dosierfähiges Material zu erhalten.

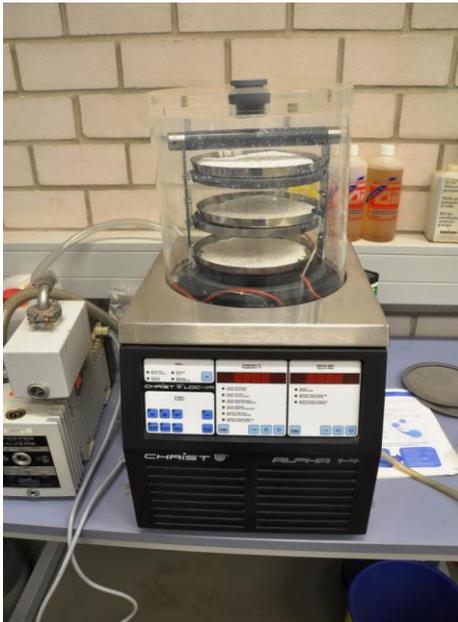


Abb. 33: Gefriertrocknung von BNC



Abb. 34: Cryo-Mühle

Es wurden verschiedene Mahlverfahren (Zentrifugalmühlen, Kugelmühlen, Cryo-Mühle) getestet, bei Raumtemperatur und unter Stickstoffkühlung durchgeführt wurden. In allen Fällen konnte als Ergebnis rieselfähiges (und damit gravimetrisch dosierbares) Fasermaterial erhalten werden. Die durchgeführten Partikelanalysen zeigten jedoch, dass es sich um Faseragglomerate im μm -Bereich handelt (Abb. 35).

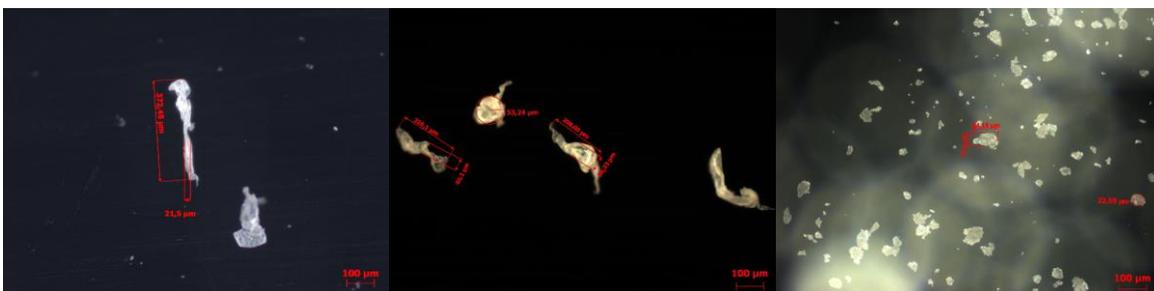


Abb. 35: Partikelanalyse nach Gefriertrocknung und Mahlung a) ZM 100 N₂-Kühlung; b) ZM 200 RT; c) Cryo-Mill

Für die weitere Deagglomeration zu Nanofasern ist die Verarbeitung in einer „Nanomühle“ erforderlich. Ein solches Verfahren wird aktuell zur Verbesserung der Materialeigenschaften von WPC durch die Zugabe von Carbonanotubes (CNT) erfolgreich eingesetzt, konnte aber aus Zeit- und Kostengründen innerhalb der Projektlaufzeit nicht mehr realisiert werden.

4.4 Lösungsmittelaustauschverfahren

Diese Methode wurde von Jenpolymer Materials Ltd. Co. KG vorgeschlagen, erarbeitet und umgesetzt und ist unter Punkt 6 ausführlich beschrieben. Die nach diesem Verfahren zunächst erhaltenen Platten des BNC/PLA-Masterbatchs wurden für den Versand grob zerkleinert und an der Hochschule Magdeburg-Stendal in einem Brecherwerk für die Spritzgussverarbeitung aufgearbeitet.



Abb. 36: BNC/PLA-Masterbatch vor (oben) und nach (unten) der Verarbeitung im Brecherwerk (links)

5. Untersuchung der BNC-verstärkten Biopolymere

5.1 IR-Spektroskopie

Mit dem FTIR-Spektrometer Tensor 27 wurden IR-Spektren der reinen PLA und von BNC-verstärktem PLA aufgenommen und miteinander verglichen. Hauptunterschied im IR-Spektrum ist das Fehlen der OH-Bande (3392 cm^{-1}) im PLA/BNC-Compound im Vergleich mit dem reinen Polymer (Abb. 37 und 38). Dies könnte ein Hinweis auf eine kovalente Bindung der Fasern an das Polymer sein. Auch das Fehlen der Säure-Carbonylbande bei 1635 cm^{-1} spricht für diesen Befund. Das IR-Spektrum liefert keinen Hinweis auf eine, als unerwünschte Nebenreaktion mögliche, hydrolytische Spaltung (Depolymerisation) des PLA. Dieses Ergebnis konnte durch Überprüfung des MFR-Wertes bestätigt werden.

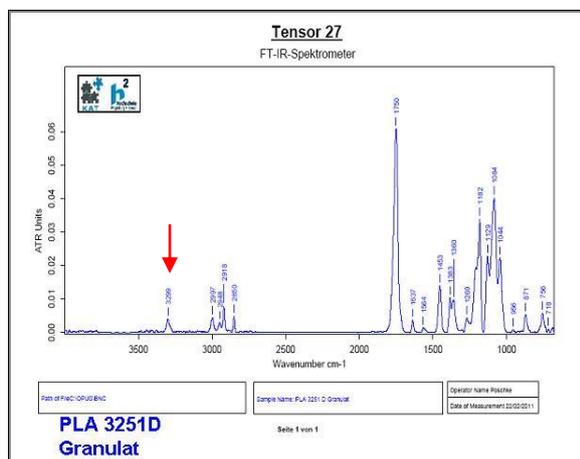


Abb. 37: FT-IR-Spektrum von PLA

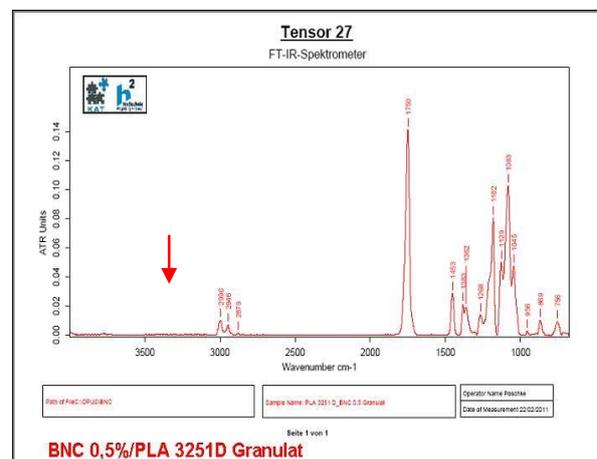


Abb. 38: FT-IR-Spektrum von PLA/BNC (0,5%)

5.2 Viskosität der Schmelze

Polymilchsäure ist ein Polyester. Diese Verbindungen neigen in Anwesenheit von Wasser und Spuren von Säuren oder Laugen zur Spaltung der Esterbindungen (Hydrolyse) und damit zu einer Verkürzung der Polymerketten.

Besonders bei der *Direktcompounding* wässriger BNC-Dispersionen mit PLA treten Bedingungen auf, unter denen die Hydrolyse möglich ist. Durch die Bestimmung der Schmelzviskosität (Melt Flow Ratio = MFR) lässt sich (indirekt) ermitteln, ob ein Kettenabbau stattgefunden hat. Kürzere Polymerketten führen zu einer geringeren Viskosität der Schmelze.

Dieser Kettenabbau durch Hydrolyse führt automatisch auch zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum Basispolymer und ist daher unbedingt zu vermeiden.

Die Viskosität der PLA/BNC-Schmelze nach der Direktcompounding liegt mit 33,6 g/10 min im Bereich des Ausgangswertes (30,0 g/10 min). Ein Kettenabbau im PLA unter den Bedingungen der Compounding hat also nicht stattgefunden. Dies kann nur erreicht werden, wenn die Anwesenheit (auch katalytischer Mengen) an Säuren bzw. Basen ausgeschlossen werden kann.

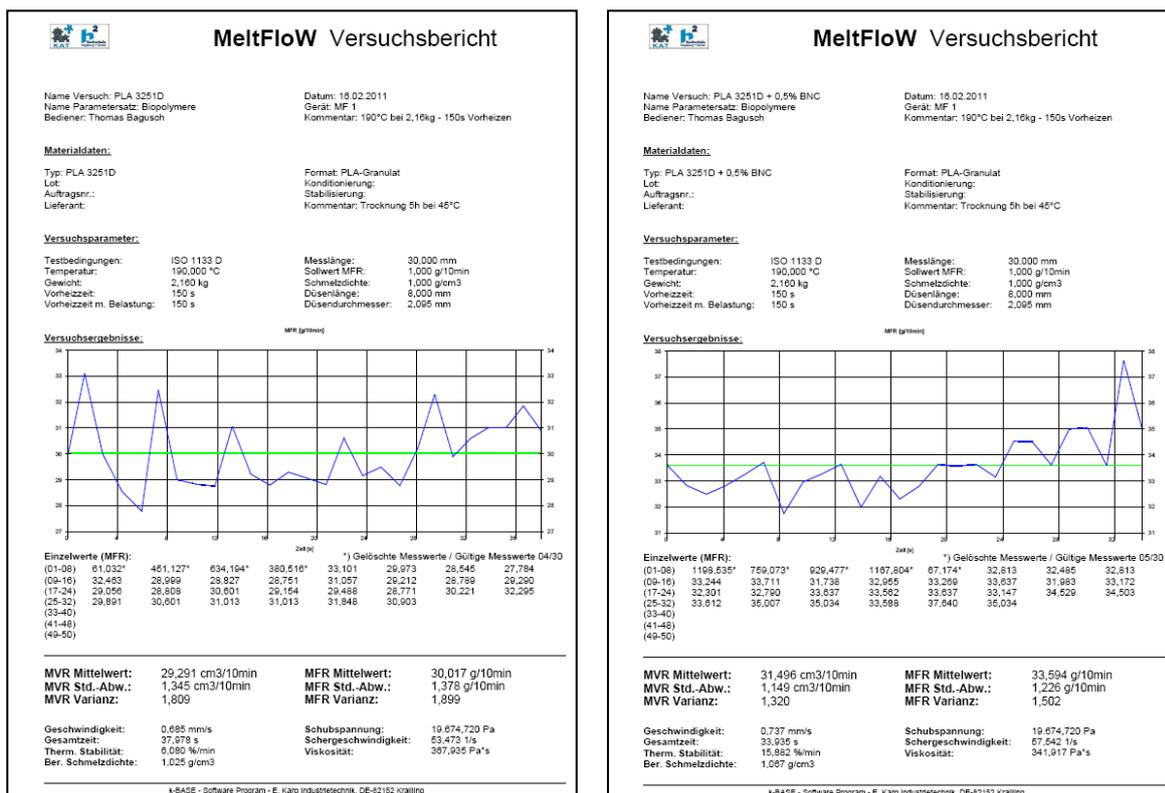


Abb. 39: Vergleich der MFR-Werte PLA (links) und PLA/BNC-Compound (rechts)

Die durch *Lösungsmittelaustausch* gewonnenen PLA/BNC-Masterbatches weisen MFR-Werte von < 10,0 g/10 min auf. Hydrolysegefahr besteht bei dieser Verarbeitungsvariante nicht, da praktisch wasserfrei gearbeitet wird. Die Verringerung des MFR-Wertes (= höhere Viskosität der Schmelze) ist ein typisches Phänomen bei der Einbringung von Füllstoffen oder Fasern in Polymere.

5.3 Ermittlung der mechanischen Eigenschaften

Die erhaltenen Materialmengen war ausreichend, um die benötigten genormten Prüfkörper für Zugprüfung DIN EN ISO 527 (1B) , Biegeprüfung DIN EN ISO 14125 (80x10x4 mm) und Schlagzähigkeit nach DIN EN ISO 179/1 1 e A auf einer Ergotech 100/420-310 Spritzgussmaschine (DEMAG) in der erforderlichen Menge herzustellen.



Abb. 40: Normprüfkörper aus BNC-verstärktem PLA

Nach Konditionierung bei Normklima (23°C, 50% rel. Luftfeuchtigkeit) erfolgte die Prüfung auf einer Zwick-Universalprüfmaschine.

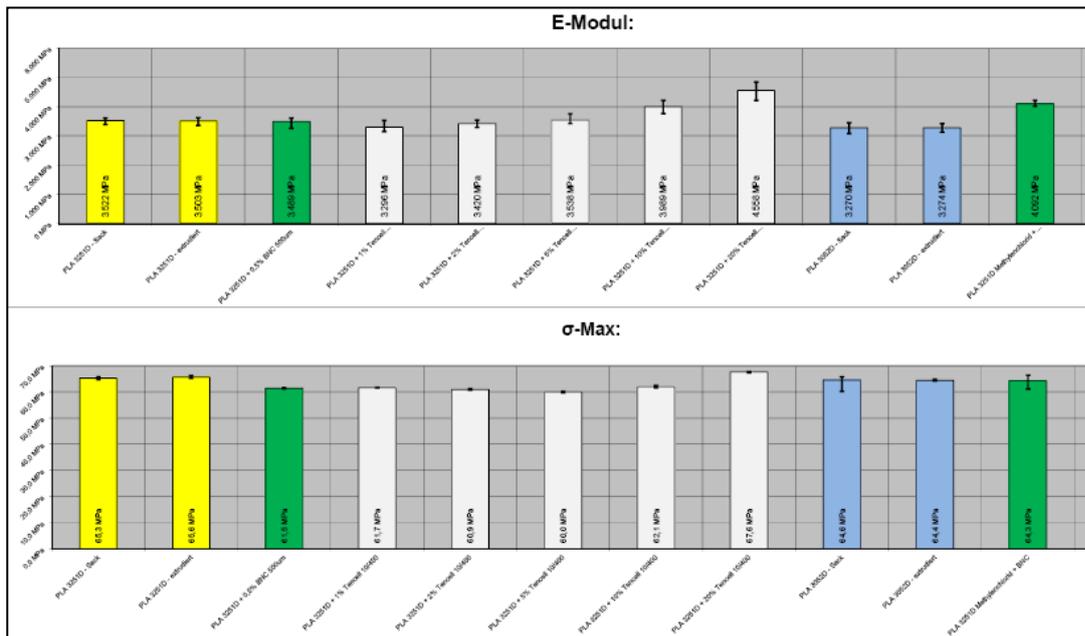


Abb. 41: Zug-E-Modul und Zugfestigkeit von BNC-verstärktem PLA

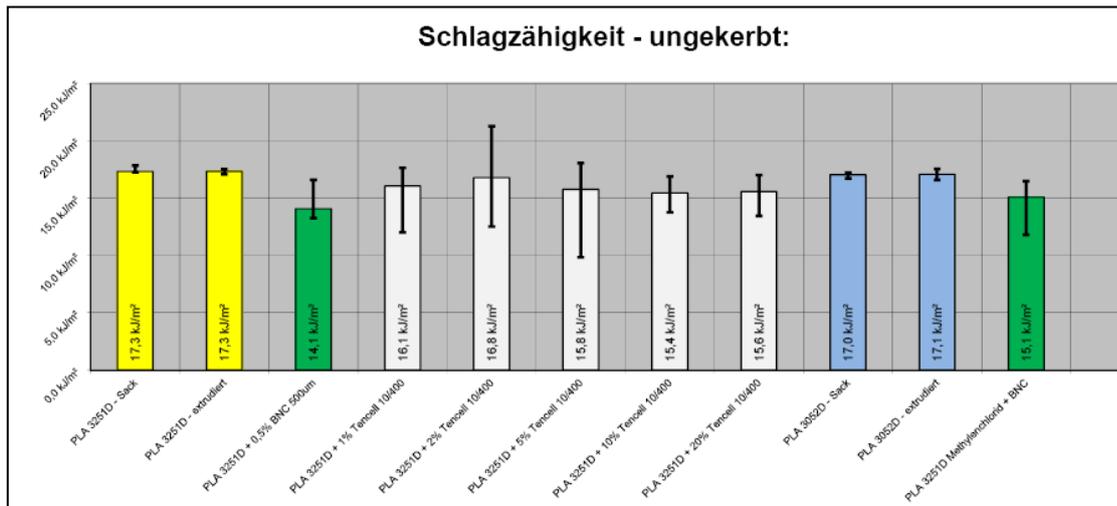


Abb. 42: Schlagzähigkeit von BNC-verstärktem PLA

5.4 Bewertung der Prüfergebnisse

Bei BNC-verstärktem PLA, hergestellt durch Direktcompoundierung aus der wässrigen BNC-Dispersion mit einem realisierten Gehalt von nominal 0,5% BNC-Fasern, konnte keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Zug-E-Modul, Biegefestigkeit, Biege-E-Modul, Schlagzähigkeit gekerbt/ungekerbt) gegenüber dem reinen Polymer festgestellt werden (Abb. 41 und 42: 3 Balken von links). Als Ursachen kommen

- ein zu geringer Gesamtfasergehalt
- die inhomogene Faserverteilung und Agglomeration
- unzureichende Faser-Matrix-Haftung

in Frage. Alle Folgeversuche waren darauf gerichtet, die möglichen Ursachen zu beseitigen.

Die bisher besten mechanischen Kennwerte wurden an BNC-verstärktem PLA ermittelt, das über das Verfahren des Lösemittelaustauschs hergestellt wurde (Abb. 41 und 42: 1. Balken von rechts).

6. Integration von Primern und Nanopartikeln in BNC

Aufgabe in diesen Arbeitspaketen ist es, geeignete Haftvermittler zu entwickeln mit dem Ziel, die BNC-Fasern experimentell einfacher in die Polymerschmelze von PLA einbringen zu können. Das kann im Endeffekt zu einem Verzicht wässriger Faserdispersionen führen, indem man zum einen in stabile handelsübliche Polymerdispersionen (beispielsweise Polypropylen, Polychloropren, PU) die BNC dispergiert und durch schonende Trocknung das Wasser entfernt. Zum anderen kann durch stufenweisen Austausch des Wassers durch ein organisches Lösemittel, welches z. B. für PLA geeignet ist, ein BNC-Compound hergestellt werden. In den genannten Fällen erhält man ein Masterbatch mit hohem BNC-Gehalt. Dieser sollte einfacher der PLA-Schmelze im Extruder zudosiert werden können als die wässrigen Dispersionen.

6.1 Urethan-System

Impranil DLN Dispersion von Bayer Materials Science und Basonat-Crosslinker (BASF Urethanbasis), als wässrige Dispersion wurden wie folgt mit BNC kombiniert: 0,5 g der Fasersuspension wurde zunächst für 15 min im Ultraschallbad homogenisiert, anschließend mit 0,88 g Impranil DLN Suspension und 0,12 g Basonat gut homogenisiert. Die Suspension wurde auf eine geeignete Unterlage gebracht und für 60 min bei Raumtemperatur vorgetrocknet. Die vollständige Trocknung erfolgte innerhalb von 60 min bei 150 °C (Trockenschrank). Es entsteht ein farbloses und transparentes Komposit, das in weiteren Arbeiten mit den Projektpartnern auf die Eignung zur Extrusion mit PLA untersucht werden soll.

6.2 Silane

Darüber hinaus sind erste Versuche zur Problematik der Silanhaftvermittler durchgeführt worden. Dazu wurden Aminoalkoxisilane in schwach saurer Lösung vorhydrolysiert. In weiteren Arbeiten sollten die Experimente in Anwesenheit der wässrigen BNC Suspensionen erfolgen. Wegen des dringenden Erfordernisses, zunächst alternative Möglichkeiten der Einbringung der BNC-Fasern in das Polymer zu entwickeln, wurden diese Arbeiten nicht weiter verfolgt.

6.3 PLA Masterbatch

Beim Projekttreffen am 12. Juli 2011 wurde vom KAT Kompetenzzentrum Ingenieurwissenschaften/Nachwachsende Rohstoffe über prinzipielle Probleme bei der Verarbeitung der stark wasserhaltigen BNC-Fasern berichtet. Während des Treffens wurde daher das Konzept der Einarbeitung von Haftvermittlern modifiziert und der Ansatz entwickelt, die BNC (geliefert von Polymet Jena) und die PLA (zur Verfügung gestellt vom KAT Kompetenzzentrum) schon vor der Zugabe in den Spritzguss-Extruder miteinander zu einem Compound zu verarbeiten. Dieser Masterbatch sollte dann dem KAT Kompetenzzentrum übergeben und im dortigen Technikum getestet werden.

Da PLA nicht wasserlöslich ist und die BNC-Dispersion zu 99% aus Wasser besteht, ist eine direkte Compoundierung der beiden Komponenten nicht möglich. Es ist jedoch möglich, die BNC-Dispersion mit Hilfe eines Lösungsmittelaustausches in organische Lösungsmittel „umzugewöhnen“. Die PLA wird in demselben Lösungsmittel gelöst, beide Komponenten werden miteinander vermischt und das Lösungsmittel wird durch Abdampfen entfernt.

Beim „Umgewöhnen“ wird mit Hilfe eines Lösungsmittelaustauschs das an den Fasern gebundene Wasser entfernt und durch ein organisches Lösungsmittel (z. B. Isopropanol) ersetzt. Dieser Vorgang muss mindestens zwei Mal wiederholt werden, damit ein vollständiger Austausch erfolgt. Im Anschluss daran kann das jetzt aktuelle Lösungsmittel (Isopropanol) wieder durch ein neues Lösungsmittel (z.B. Aceton) mittels der beschriebenen Methode ausgetauscht werden. Wichtig ist dabei, dass sich das „neue“ Lösungsmittel mit dem „alten“ Lösungsmittel mischt, da sonst der Lösungsmittelanteil, der an den BNC-Fasern gebunden ist, nicht vollständig entfernt werden kann.

Bisherige Versuche zum Lösungsmittelaustausch wurden hauptsächlich mit BNC-Vliesen und nicht mit BNC-Fasern durchgeführt. Vorversuche zeigten, dass eine Beschleunigung dieses Austauschprozesses durch Rühren nicht möglich war, da die Fasern stark aggregierten.

Löseversuche mit der zur Verfügung gestellten PLA ergaben, dass diese Qualität (3251D) lediglich in Dichlormethan löslich war. Eine Lösung mit 30 Masseprozent (Ma%) PLA in Dichlormethan ist viskos, aber verarbeitbar.

So ergab sich für die Umgewöhnung der BNC-Fasern folgende Lösungsmittelreihe:

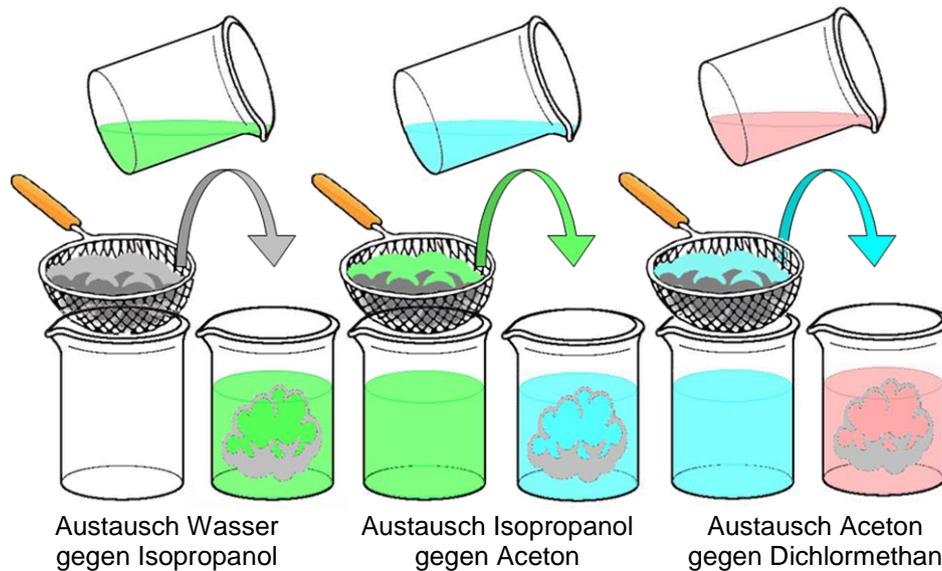


Abb. 43: Lösemittelaustausch

1,5 kg PLA wurden in einem Rührgefäß in 3,0 kg Dichlormethan gelöst. Im Anschluss wurden die in Dichlormethan überführten BNC-Fasern hinzugegeben und 4 Stunden mit Hilfe eines Flügelrührers gerührt – zunächst 40 U/min., dann langsame Steigerung auf 160 U/min. Aufgrund der Konsistenz der PLA-Lösung konnte nicht auf einen Rührer verzichtet werden, jedoch wurde die Rührgeschwindigkeit sehr niedrig gewählt, um ein Aggregieren (Verfilzen) der Fasern zu vermeiden.

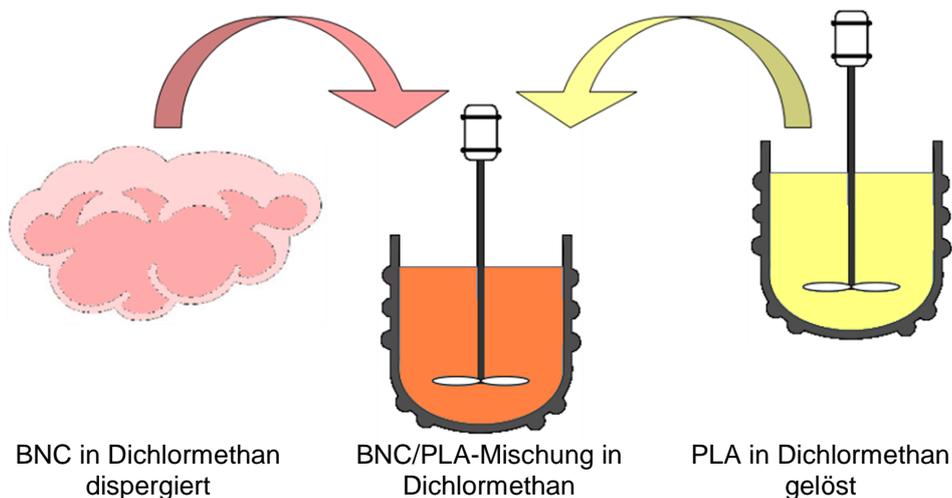


Abb. 44: Vereinigung von Faserdispersion und Polymerlösung (CH_2Cl_2)

Die Dispersion hatte eine Brei-ähnlich Konsistenz und war dem optischen Eindruck nach homogen – trotz Rührereinsatz ergaben sich keine Probleme durch Aggregatbildung. Die Mischung wurde auf zwei Schalen verteilt ausgegossen und mehrere Tage im Abzug stehen gelassen, so dass das Dichlormethan abdampfen konnte. Es ergaben sich 3 kg fester Polymer-Blend, welcher dem KAT Kompetenzzentrum zur Verfügung gestellt wurde.

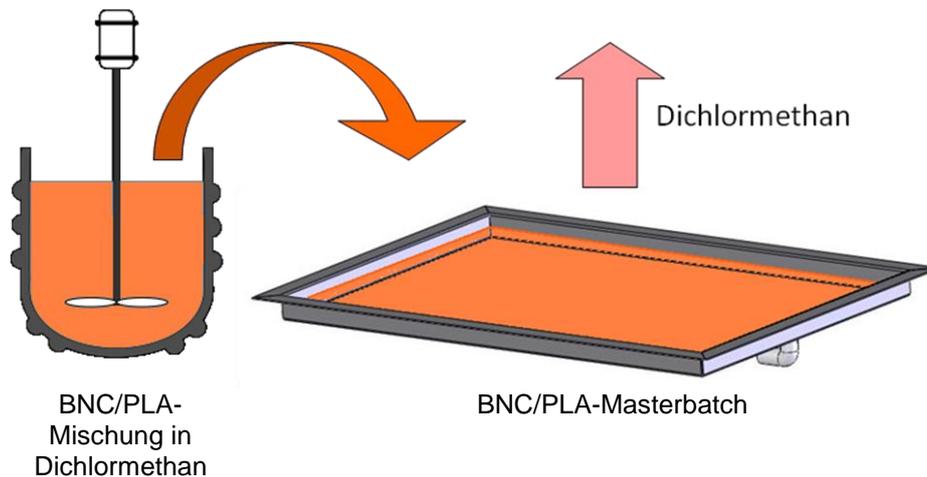


Abb. 45: Entfernung des Lösemittels

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Herstellung eines BNC/PLA-Masterbatches erfolgreich war. Die „Umgewöhnung“ der BNC auf das für die Compondierung notwendige Lösungsmittel Dichlormethan war gut möglich und das Mischen mit der gelösten PLA verlief ohne Aggregation der BNC-Fasern.

Ein Nachteil der erarbeiteten Methode ist die Notwendigkeit eines halogenierten Lösungsmittels, welches zur Entfernung abdampfen muss. Aufgrund der hohen Belastung für die Umwelt ist eine Suche nach Alternativen erforderlich. Mögliche Strategien werden im Folgenden genannt:

- alternative PLA/alternatives Lösungsmittel

Es gibt PLA-Qualitäten, die in nicht-halogenierten Lösungsmitteln löslich sind, bspw. PLA 4060D (löslich in Tetrahydrofuran).

- Varianten für den Lösungsmittelaustausch

Durch Zentrifugieren der BNC-Fasern könnte eine größere Lösungsmittelmenge entfernt werden als durch einfaches Abtropfen lassen. So wäre es möglich, den Lösungsmittelaustausch effektiver zu gestalten und die benötigte Menge an organischem Lösungsmittel zu verringern. Eine mögliche Schwierigkeit wäre die Neigung der Fasern zum Verfilzen, was durch das Zentrifugieren evtl. begünstigt würde.

7. Modifikation der wässrigen BNC-Dispersion für eine bessere Compondierbarkeit

Durch den Einsatz von bspw. Stärke oder Siliciumdioxid kann die BNC-Faserdispersion stabilisiert werden. Erste Laborversuche zeigten, dass die Konsistenz deutlich erhöht werden konnte. Durch Binden des Wassers waren eine Konsistenz ähnlich der von flüssigem Honig aber auch eine deutlich höhere Konsistenz, wie bei einem zähen Brei, einstellbar.

8. Projektmanagement

Projektverlauf

ZW-Bescheid	06.12.2010
Projektstart	17.01.2011
Laufzeit	13 Monate (12 Monate + 1 Monat kostenneutrale Verlängerung)
1. Projekttreffen	09.03.2011 Magdeburg (HS Magdeburg-Stendal)
2. Projekttreffen	12.07.2011 Jena (POLYMET Jena e.V.)
Abschlussgespräch	18.01.2012 Magdeburg (HS Magdeburg-Stendal)

Förderliche/hemmende Umstände

Durch intensive Kontakte (insbesondere Zwischen der FSU/ITUC und HSMD/KAT) bereits in der Antragsphase, konnte ohne Anlaufverzögerungen unmittelbar zum Projektstart mit den praktischen Arbeiten begonnen werden. Dies betrifft sowohl die Bereitstellung von BNC-Fasern (ITUC, POLYMET Jena e.V.), als auch Verarbeitungsversuche, Probencharakterisierung und Materialprüfungen (HSMD). Die interdisziplinäre, vertrauensvolle und sehr kollegiale Zusammenarbeit aller Partner war Voraussetzung für einen erfolgreichen Projektverlauf.

Da sich die Direktverarbeitung wässriger BNC-Dispersionen durch Compoundierung im Projektverlauf als technologisch sehr kompliziert herausgestellt hatte, wurden zusätzliche Konzepte zur Einbringung der Fasern in das Polymer erarbeitet und umgesetzt. Hierzu wurden Versuchsreihen mit gefriergetrockneter (lyophyllisierter) BNC durchgeführt. Zweite Alternative war ein Verfahren, bei dem das Wasser über einen mehrstufigen Lösemittelaustauschprozess entfernt wurde. Damit war für alle Partner zusätzlicher Arbeitsaufwand sowohl bei der Faserbereitstellung, als auch in der Herstellung der faserverstärkten Biopolymere erforderlich.

Projektmanagement

Die Hochschule Magdeburg-Stendal ist Bewilligungsempfänger und damit auch Koordinator des Projektes. Alle im Rahmen des Projektmanagements erforderlichen projektspezifischen (Koordinierung der Arbeiten der Partner, Probenmanagement) sowie administrativen Arbeiten, (Erstellung und Weiterleitung von Dokumenten, Kommunikation mit Projektträger, Mittelanforderung, Nachweisführung) wurden erbracht. Die Projektbewirtschaftung erfolgte über das Dezernat Haushalt.

Es fanden zwei Projekttreffen (März 2011 in Magdeburg und Juli 2011 in Jena) statt, in denen über den aktuellen Arbeitsstand berichtet, sowie die Aktualisierung von Aufgabenstellungen innerhalb der bestehenden Arbeitspakete beraten wurde. Der Zwischenbericht wurde am 25.07.2011 bei der DBU eingereicht. Am 18. Januar 2012 wurde in Anwesenheit von Herrn Dr. Hempel von der DBU in Magdeburg ein Abschlussgespräch durchgeführt, bei dem die Projektpartner die vorläufigen Endergebnisse vorgestellt haben. Da zu diesem Zeitpunkt beim Kompetenzzentrum Ingenieurwissenschaften/Nachwachsende Rohstoffe an der Hochschule Magdeburg-Stendal noch ein bereits geplanter (externer) Versuchstag ausstand, wurde im Vorfeld eine kostenneutrale Laufzeitverlängerung bis zum 29. Februar 2012 beantragt. Das Bewilligungsschreiben wurde von Dr. Hempel zu diesem Treffen übergeben.

9. Veröffentlichungen/Publikationen

Nach der Bewilligung wurden Angaben zum Projekt auf folgenden Internetseiten der Partner veröffentlicht:

<http://www.polymet-jena.de/de/der-verein/foerderungen>

<http://www.forschung-sachsen-anhalt.de/index.php3?option=projektanzeige&pid=15713&PHPSESSID=8d227>

Das Projekt ist im Jahresbericht 2011 des Kompetenznetzwerks für Angewandte und Transferorientierte Forschung (KAT) als Beispiel mit besonderer Bedeutung für die weitere Entwicklung des Kompetenzzentrums Ingenieurwissenschaften/ Nachwachsende Rohstoffe aufgeführt (S.12).

Darüber hinaus sind die Ergebnisse wie folgt publiziert bzw. zur Publikation vorgesehen:

Hochschule Magdeburg-Stendal

- „Nanocellulose in Verbundwerkstoffen“ Poster, Expertentreffen Neue Materialien, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle(Saale) 20. März 2012
- „Nanocellulose in Biocomposites“ Poster mit Posterpräsentation, NAROSSA 18.th International Conference for Renewable Resources and Plant Biotechnology, Magdeburg 04. – 05. Juni 2012
- „Faserverstärkung von Biopolymeren mit biotechnologisch gewonnenen Nanocellulose-Fasern (BNC)“ Vortrag (angenommen), 9. Internationales Symposium naro.tech „Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen“ mit EPNOE Industrial Meeting, Erfurt 05. und 06. September 2012
- „Zellulose Nanofasern - Anwendung in RP-Materialien“, Vortrag (angenommen), 6. Merseburger Rapid-Prototyping Forum, Merseburg, 13. September 2012

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC)

- Bacterial Nanocellulose - Continuous Processing & Product Design, ACHEMA 2012, 20.06.2012, Frankfurt am Main

10. Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick

Die Machbarkeit der Herstellung BNC-verstärkter Biopolymer wurde untersucht. Es ist gelungen, BNC-verstärktes PLA nach verschiedenen technischen Verfahren herzustellen.

Als Hauptproblem bei der **Direktcompoundierung** hat sich die Dosierung der BNC-Faser in das aufgeschmolzene Biopolymer im Compounder herausgestellt: neben dem Erfordernis der Entfernung großer Mengen Wassers bei der Zugabe der BNC-Dispersionen muss die Auflösung von Faseragglomeraten bewerkstelligt werden, denn auch in der ursprünglichen Lieferform (wässrige Dispersionen mit Feststoffgehalt zwischen 1% und 2 %) liegt die BNC nicht als Einzelfaser, sondern als Faseragglomerat vor. Das Problem der Agglomeration bzw. Re-Agglomeration ist auch bei der Verarbeitung von anderen Nanopartikeln (CNT, Nanoclays) allgemein bekannt und bisher nur ungenügend gelöst.

Eine Variante, die Schwierigkeiten die bei der Verwendung der wässrigen BNC-Dispersionen bestehen zu umgehen besteht darin, zunächst ein „BNC/PLA-Masterbatch“ herzustellen, das dann mit PLA auf den erforderlichen Fasergehalt „verdünnt“ werden kann. Dieses Masterbatch wurde durch ein **Lösungsmittelaustauschverfahren** hergestellt und zu BNC-verstärktem PLA verarbeitet. Diese Materialien zeigen die besseren mechanischen Eigenschaften. Nachteil ist die Verwendung von Methylenchlorid auf Grund der Löslichkeitseigenschaften der Komponenten.

Verfahren, bei denen **gefriergetrocknete BNC** verwendet werden soll umgehen die wässrige Phase und die Verwendung chlorierter Lösungsmittel. Hierzu ist es aber erforderlich, die Bestandteile der herzustellenden BNC-verstärkten Biopolymere bereits in fester Form (vor dem eigentlichen Zusammenführen im Compounder) bis auf nm-Größe zu vermahlen. Dieses Verfahren wird aktuell zur Verbesserung der Materialeigenschaften von WPC durch die Zugabe von Carbonanotubes (CNT) erfolgreich eingesetzt, stand aber während der Projektlaufzeit nicht zur Verfügung.

Die besten Materialeigenschaften ergeben sich für BNC/PLA-Masterbatches, die über ein Lösemittelaustauschverfahren hergestellt wurden. Hiermit wurden aus der Literatur bekannte Werte übertroffen.

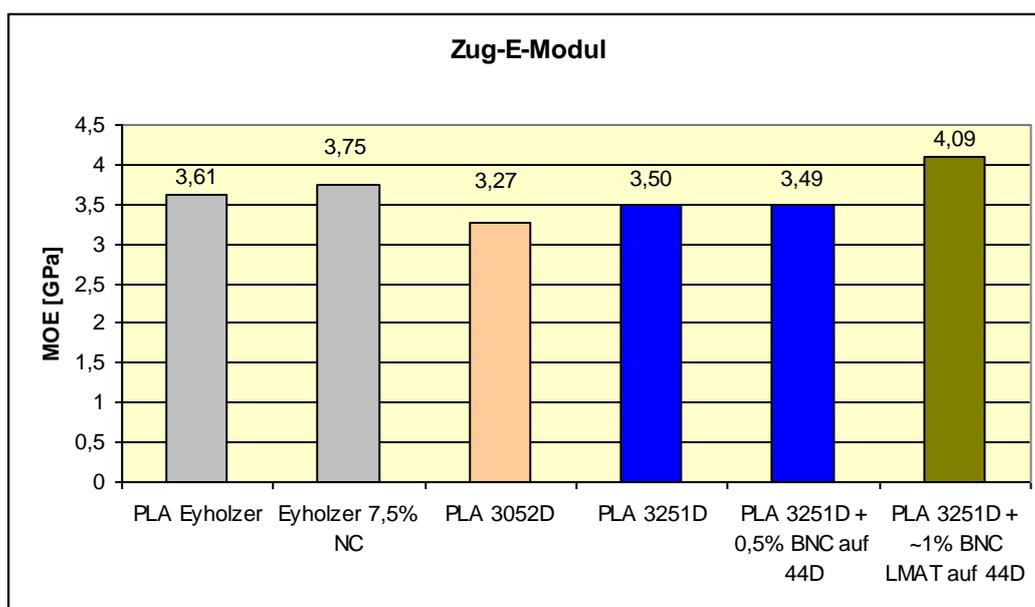


Abb. 46: Zug-E-Modul von PLA und BNC/PLA-Composites [BNC/PLA-Masterbatch: grüner Balken]

Insgesamt konnten die, aus theoretischen Überlegungen abgeleiteten und im Antrag als Zielgröße formulierten Materialeigenschaften nicht erreicht werden. Als Hauptursache ist in erster Linie die große Agglomerationsneigung der Nanofasern anzusehen. Hier sind Verbesserungen in den technischen Prozessen der Einarbeitung der BNC in das Polymer erforderlich. Inwieweit eine Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung zur Verbesserung der mechanischen Werkstoffeigenschaften beitragen kann, muss ebenso weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die gefundenen Ergebnisse stehen im Einklang mit aktuellen Untersuchungen am Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung (TITK) in Rudolstadt: hier wurden für Bakterienzellulose in Polypropylen als thermoplastischer Matrixwerkstoff analoge Materialeigenschaften festgestellt [7]

- Steigerung des E-Moduls, meist schon bei geringen Fasergehalten
- Verringerung der Schlagzähigkeit
- Uneinheitliches Bild bei der Zugfestigkeit (teilweise Erhöhung, teilweise Absenkung)

Die vorrangig vorgesehenen Arbeiten zur Verstärkung des Biopolymers PLA mit biotechnologisch erzeugter Nanozellulose erforderte alle zur Verfügung stehenden BNC-Mengen, sowohl aus dem kontinuierlichen als auch aus dem Batch-Verfahren. Für die durchgeführten Vorversuche, Stabilisierung der wässrigen Dispersionen, Gefriertrocknung und Herstellung von PLA-Masterbatches durch Lösemittelaustausch wurden erheblich mehr als die zunächst abschätzbaren und zwischen den Partnern vereinbarten Materialmengen hergestellt, aufbereitet und modifiziert. Daher waren Arbeiten zur Verstärkung von Polypropylen während der Projektlaufzeit nicht mehr möglich. Auch hat die zur Verfügung stehende Zeit wegen der hohen Aufwände für die Verfolgung alternativer Verarbeitungswege zur Direktcompoundierung für diese Untersuchungen nicht mehr ausgereicht.

Durch die während der Projektlaufzeit bekannt gewordenen Arbeiten der Gruppen in Rudolstadt und Bad Langensalza zur Faserverstärkung von Polypropylen mit Bakterienzellulose erschien es zudem sinnvoll die eigenen Aktivitäten mit diesem Polymer erst dann fortzuführen, wenn weitere Informationen dazu vorliegen. Hierzu hat inzwischen ein Gespräch stattgefunden.

Das Projekt hat bei allen Partnern dazu beigetragen, das Wissen sowohl im Bereich der eigenen Kernkompetenzen weiterzuentwickeln, als auch Erfahrungen in den jeweils „neuen“ Wissensgebieten (bakterielle Nanozellulose für das Kompetenzzentrum Ingenieurwissenschaften/Nachwachsende Rohstoffe; Compoundierung, Spritzguss und mechanische Prüfungen für die Partner aus Jena) zu erwerben.

Ausblick

Die Aktualität der untersuchten wissenschaftlichen Fragestellung wird durch aktuelle Publikationen und das Feedback bei der Vorstellung von Projektergebnissen auf Konferenzen bestätigt. Die Projektpartner sind auch nach Ende der Projektlaufzeit in Kontakt und prüfen die Möglichkeit der Weiterführung der Arbeiten. Hierzu werden v. a. die Kontakte genutzt, die sich im Zusammenhang mit der Veröffentlichung von Teilergebnissen ergeben. Dort sollen auch mit potenziellen Kooperationspartnern Gespräche geführt werden. Erforderlich für eine weitere Bearbeitung des Themas ist zusätzliches Know-how aus dem Bereich der Nanopartikel (z. B. Nanoclays, Carbonanotubes, Nanovermahlung). Parallel zur Suche potenzieller Projektpartner werden geeignete nationale und internationale Programme (z. B. EU NMP) auf Fördermöglichkeiten geprüft.

11. Literaturverzeichnis

[1] M. J. A. van den Oever, G. Perez Sanchez, G. Yilmaz: Cellulosic Nanofibre Composites NAROSSA 2008: Proceedings 14th International Conference for Renewable Resources and Plant Biotechnology

[2] Eichhorn, J. S. et. al : Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites; *J Mater. Sci* (2010) 45: 1-33

[3] Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D. and Dorris, A. (2011), Nanocellulosen: eine neue Familie naturbasierter Materialien. *Angew. Chem.*, 123: 5550–5580.

[4] Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers* **2010**, 2, 728-765.

[5] Eyholzer, Ch.: Dried Nanofibrillated Cellulose and its Bionanocomposites, PhD Thesis, Luleå University of Technology, 2011

[6] L. C. Tomè et al.: *Green Chem.*, 2011, 13, 419

[7] Nechwatal, A.; Ganß, K.; Frankenfeld, K.; Schlufte, K.: Verbundwerkstoffe mit Bakteriencellulose – Potential für technische Prozesse *naro.tech* 2012, 9. Internationales Symposium „Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen“, Erfurt