

Prof. Dr.-Ing. Johannes Schroeter,
c/o
Department of Plastics Engineering,
Rosenheim University of Applied Sciences,
Hochschulstr. 1,
D-83024 Rosenheim,
Germany
Tel. +49-8031-805-627
Fax +49-8031-805-105
Email: schroeter@fh-rosenheim.de

Dipl.-Ing. (FH) Florian Felix
Felix engineering
Drosselstrasse 15
D - 82467 Garmisch - Partenkirchen
Telefon: +49(0)8821 / 752332
Mobil: +49(0)163 / 3346791
Fax: +49(0)8821 / 752296
E-Mail: info@felix-engineering.de
Homepage: www.felix-engineering.de

Neues Verfahren zum Plastifizieren von biosynthetischen Polysacchariden, angewandt an nativer Cellulose

Einleitung

Unter verschiedenen Markt- und Umweltaspekten sind in den letzten Jahren verschiedene neue Entwicklungsrichtungen bei Kunststoffen verfolgt worden. Zu nennen sind:

- Biologisch abbaubare Werkstoffe, die nicht auf die herkömmlichen Wege der Kunststoffentsorgung angewiesen sind, sondern auch mit den Abbaumechanismen der Natur verwertet werden können;
- Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen. Sie dienen zum einen dazu, reichlich verfügbare Agrarprodukte zu verwerten. Vor allem ermöglichen sie aber eine nachhaltige Kreislaufwirtschaft. Für ihre Synthese werden erneuerbare nachwachsende Rohstoffe genutzt. Bei ihrer Entsorgung über Verbrennung oder biologischen Abbau wird lediglich die Menge an CO₂ freigesetzt, die bei der Synthese der nachwachsenden Rohstoffe der Biosphäre entzogen wurde. Insofern bietet diese Technologie die Chance einer nachhaltigen Entwicklung („sustainable development“).

Erst allmählich, dafür aber umso nachdrücklicher zeichnen sich noch folgende Rahmenbedingungen ab:

- Verknappung und Kostensteigerung bei erdölbasierten Rohstoffen. Ursache hierfür ist einerseits der rapide steigende Ölbedarf von Schwellenländern (z.B. China), der derzeit alle bisherigen Prognosen übertrifft, andererseits die zur Neige gehende Kapazität an technisch einfachen und daher kostengünstig erschließbaren Lagerstätten für Erdöl.

Insgesamt muss deshalb vermehrt nach Möglichkeiten gesucht werden, vom Einbahnsystem der fossilen Rohstoffe hin zum Kreislaufsystem der nachwachsenden Rohstoffe zu kommen. Damit folgte man dem Beispiel der Natur, womit man einen langfristigen Erhalt und Schutz unserer Umwelt und insbesondere ihrer nutzbaren Rohstoffe erzielen könnte. Jedoch muss ein solcher Ansatz, der die genannten Kriterien erfüllt, insbesondere von seiner Wirtschaftlichkeit her rentabel sein, damit er sich industriell durchsetzt.

Problematik der Nutzung biosynthetischer Materialien

Es gibt verschieden Möglichkeiten, Polymerwerkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen zu erhalten. Zum einen können Polymere aus niedermolekularen natürlichen Substanzen synthetisiert werden. Das sind Fette, Eiweiße und niedermolekulare Kohlenwasserstoffe. Der Weg ist technisch gangbar. Wegen relativ hoher Rohstoffkosten und ebenfalls beträchtlicher Kosten der Polymerisierung gelang dieser Technologie bislang kein klarer Durchbruch.

Als Alternative wäre es denkbar, Polymere zu nutzen, die die Natur bereits fertig synthetisiert zur Verfügung stellt. Solche Naturpolymere sind beispielsweise

- Stärke
- Cellulose
- Chitin

Jedes Jahr werden von der Natur ca. 180 – 200 Milliarden Tonnen Biomasse hergestellt [1,2]. Hierbei überwiegen die Polysaccharide wie z.B. die Cellulose, welche unter den durch Photosynthese produzierten Sacchariden mit ca. 90% am häufigsten vorkommt und als strukturbildende Gerüstsubstanz den Pflanzen dient [3]. Hieraus ist ersichtlich, dass Cellulose als nachwachsende Rohstoffquelle ein nahezu unerschöpfliches Potential bietet. Sie wäre als hydrophiles, biologisch gut verträgliches und auch abbaubares Polymer vielseitig einsetzbar. Momentan werden aber lediglich ca. 3% der natürlich produzierten Celluloseaufkommen wirtschaftlich genutzt [1]. Dies erfolgt zum Großteil in der Holz – und Papierindustrie. (Siehe Bild1)

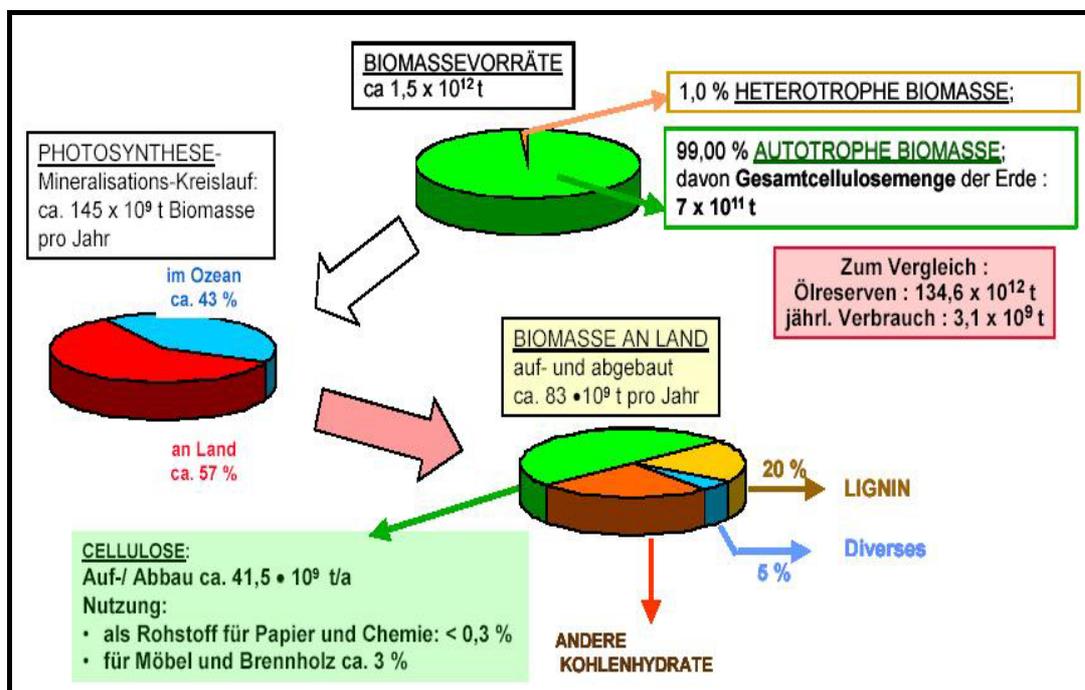


Bild 1: Anteil der Cellulose an der Gesamtbiomasse der Erde [4]

Genereller Vorteil der natürlichen Polymere ist es, bereits fertig polymerisiert zu sein. Daher entfallen die Kosten der Polymerisation.

Die nächste Hürde ist die Verarbeitung des Polymers. Bislang hat sich lediglich die Stärke mit den kostengünstigen thermoplastischen Verfahren verarbeiten lassen. Bei den beiden anderen genannten Naturpolymeren ist das bislang immer gescheitert. Damit wird der Kostenvorteil der natürlichen Synthese von komplizierten Verfahren aufgezehrt, mit denen beispielsweise Cellulose oder Chitin zu nutzbaren Produkten (z.B. Fasern, Folien) umgeformt werden können.

Native Cellulose zu schmelzen und somit thermoplastisch zu verarbeiten wird bislang einheitlich von der gesamten Fachwelt als unmöglich angesehen (vgl. [5],[6],[7],[8]).

Stattdessen gibt es auf Lösungsmittel basierende Verfahren, native Cellulose zu verarbeiten. Diese Verfahren sind seit einem Jahrhundert im technischen Einsatz.

Sie sind jedoch sehr umständlich und gefährlich, da das Naturprodukt native Cellulose mit Lösungsmitteln versetzt werden muss, welche meist stark gesundheitsschädlich, teils sogar explosiv sind, und aus denen das Polymer wieder mühsam herausisoliert werden muss (vgl. [9],[10]).

Die mangelnde Konkurrenzfähigkeit dieser Verfahren bewirkt seit Jahrzehnten fallende Marktanteile der Cellulose gegenüber den Synthesekunststoffen, wie der Vergleich zu Polyester in der Faserindustrie zeigt (Siehe Bild 2). Ursache sind nicht etwa schlechtere Materialeigenschaften der Celluloseprodukte, sondern in erster Linie die verfahrensbedingten hohen Kosten der Faserherstellung über Lösungsverfahren.

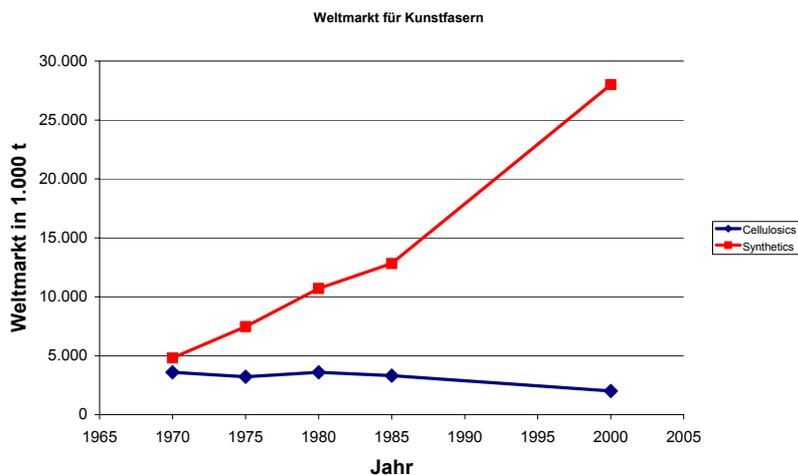


Bild 2: Entwicklung der Weltmarktmengen für Synthese- und Cellulosefasern

Neuer technischer Ansatz

Beschreibung des Verfahrens

An dieser Stelle setzt nun das neue Verfahren an.

Da, wie eben bereits erwähnt, Cellulose nicht schmilzt [6], sondern oberhalb von 180°C unter Einwirkung von Sauerstoff abbaut, ist anscheinend die thermische Belastbarkeit der Molekülketten nicht höher als die der Nebervalenzen aus Wasserstoffbrücken in der Cellulose (vgl.[11], [12], [13]).

Aus diesem Grund wird ein nicht-thermischer Ansatz verfolgt, die zwischenmolekularen Bindungen selektiv zu lösen.

Prinzip des Verfahrens ist die selektive Aufspaltung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in der Cellulose, ohne eine Verbrennung bei Anwesenheit von Sauerstoff auszulösen und ohne die intramolekularen Bindungen zu schädigen. Dadurch wird ein Schmelzen der Cellulose erreicht.

In Bild 3 ist die räumliche Lage der Wasserstoffbrückenbindungen eines Cellulosekristallits zu sehen. Es gilt, die Bindungen zwischen den Ketten und zwischen den Gitterebenen zu öffnen, ohne die Bindungen in den Ketten zu schädigen.

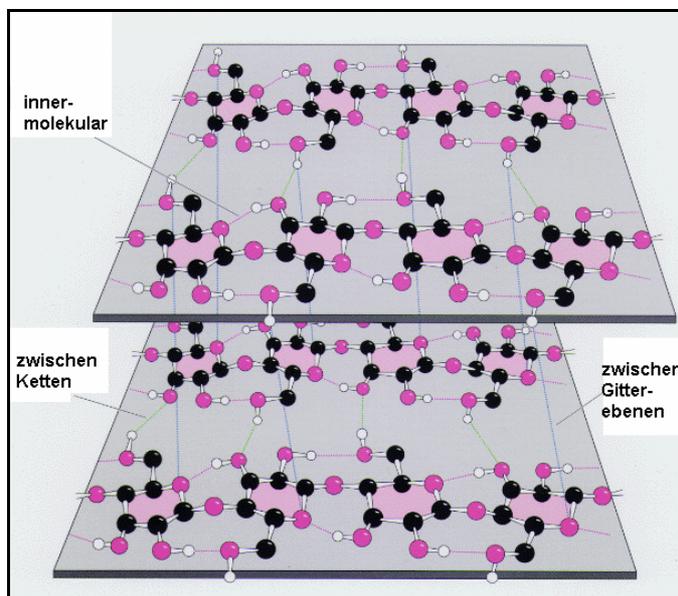


Bild 3: Lage der Wasserstoffbrücken in der Cellulose [14]

In dem hier vorzustellenden Verfahren wird die Cellulose einer Kombination von Energie aus elektromagnetischer Strahlung einer geeigneten Wellenlänge und mechanischer Energie ausgesetzt. Thermische Energie wird abgeführt.

Durch die elektromagnetische Strahlung werden die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen und die frei gewordenen Moleküle durch das Einwirken von Scherkräften verschoben. Damit wird die Cellulose plastisch verformbar, sie ist aufgeschmolzen. Bei Wegnahme der Zufuhr von Strahlungsenergie bilden sich die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen wieder aus, wodurch das Material in seine ursprüngliche feste Phase übergeht.

Versuche

Die Stimmigkeit dieses Ansatzes wurde experimentell überprüft. Als Celluloseproben dienten reine Baumwollwatte, Viskosewatte und Industriecellulose (native Cellulose, gewonnen aus Holz). Diese Materialien wurden zu Zylindern mit einem Durchmesser von 2 mm und einer Höhe von 2 mm verpresst (siehe Bild 4).



Bild 4: Probekörper

Diese Proben wurden zwischen zwei Stempel eingespannt, wobei ein Stempel rotierte und auch Druck ausübte. Dadurch wurde Druck und Scherung auf die Proben ausgeübt. Die elektromagnetische Strahlung wurde mittels eines geeigneten Lasers seitlich in die Probe eingebracht. Bild 5 veranschaulicht den prinzipiellen Versuchsaufbau.

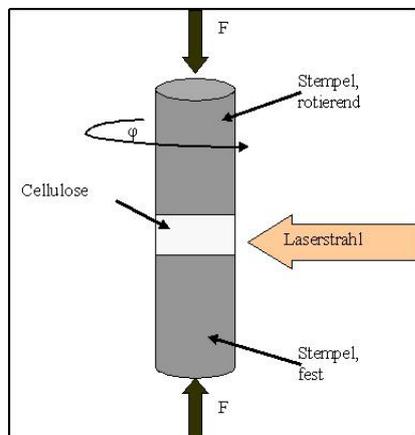


Bild 5: Prinzip Versuchsaufbau

Ergebnisse

Stereomikroskopie

Es zeigte sich, dass bei allen Proben der faserige Pressling zu einer transluzenten Scheibe verschmolzen wurde (Bilder 6, 7, 8). Lediglich an den freiliegenden Außenrändern wurde Material pyrolisiert. In diesen Randbereichen findet sich herausgepresstes Material, welches an der Umgebungsluft der elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt war, ohne dass mechanische Kräfte wirkten und thermische Energie abgeführt werden konnte.



Bild 6: Stereomikroskopie Probe Baumwollwatte

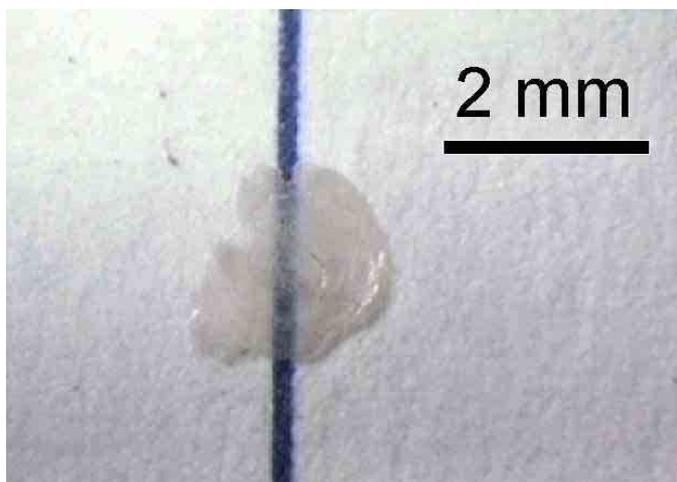


Bild 7: Stereomikroskopie Probe Viskose



Bild 8: Stereomikroskopie Probe Industriecellulose

Die Bilder 9 und 10 zeigen nochmals ein Vergleich einer Celluloseprobe vor und nach der Behandlung.



Bild 9: Stereomikroskopie Probe Viskose vor der Behandlung

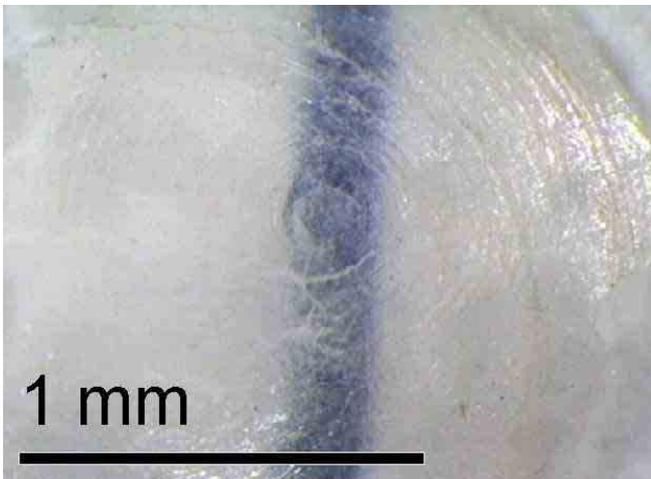


Bild 10: Stereomikroskopie Probe Viskose nach der Behandlung

REM - Analyse

Die folgenden REM–Aufnahmen belegen, dass ein Zusammenschmelzen der Fasern zu einem homogenen Kontinuum gelungen ist. In Bild 11 ist die Aufnahme einzelner Viskosefasern zu sehen. Bei Betrachtung von Bild 12, auf welchem die behandelte Viskoseprobe in gleicher Vergrößerung wie Bild 11 zu sehen ist, kann man feststellen, dass ein faserartiger Verbund nicht mehr vorliegt. Die Spuren auf der Oberfläche (Siehe Bild 12 und 13) entstanden durch die Oberflächenstruktur des Stempels.

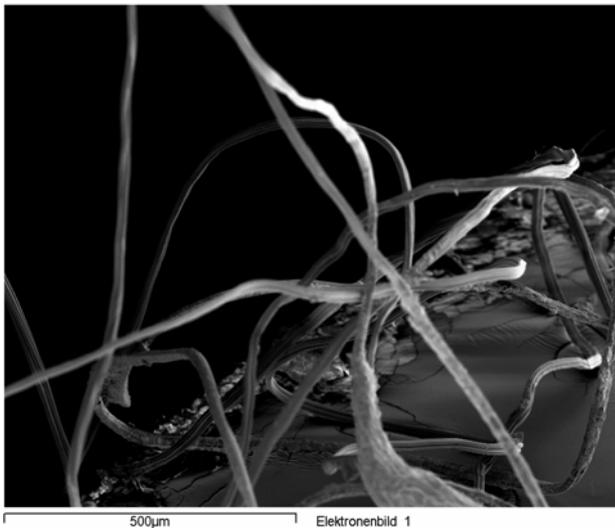


Bild 11 : REM – Aufnahme einzelner Viskosefasern

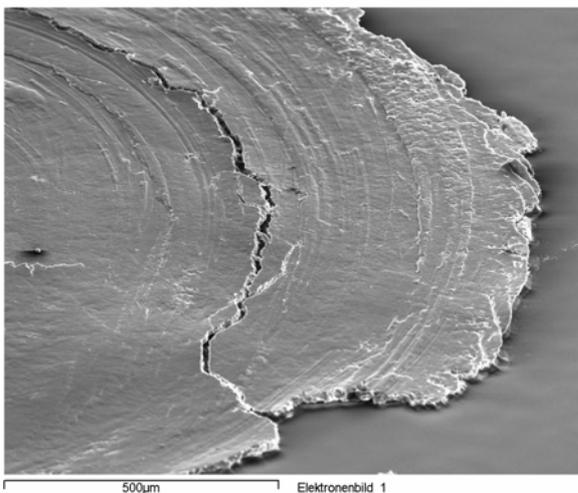


Bild 12

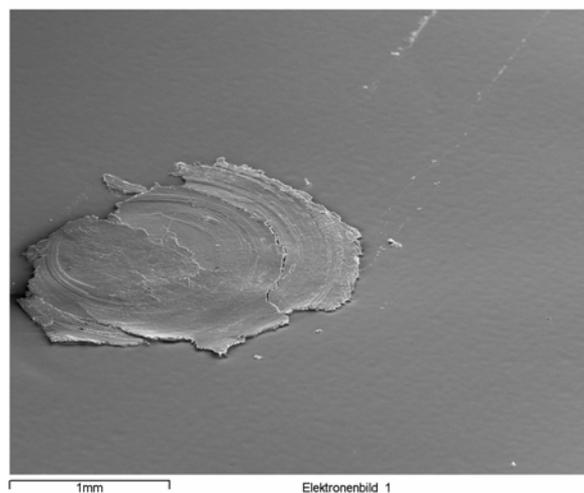


Bild 13

Bild 12 und 13: REM – Aufnahme Viskoseprobe nach der Behandlung

Anhand einer Probe aus reiner Baumwollwatte (native Cellulose) ist nochmals die erfolgreiche Verschmelzung zu einem Kontinuum belegt (Siehe Bild 14).

In Bild 14 ist die Kante einer Baumwollprobe zu sehen, wobei sich eindeutig ein homogener Verbund erkennen lässt.

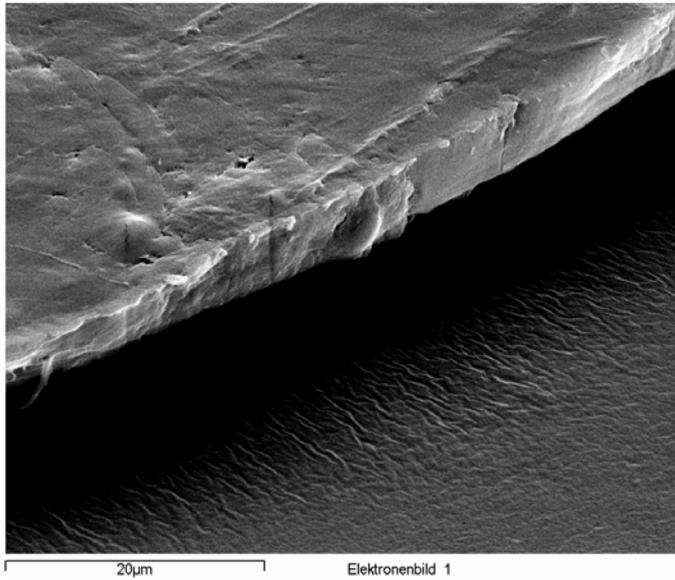


Bild 14 : REM – Aufnahme Kante Baumwollprobe

IR - Analyse

Die IR – Spektren nativer Cellulosen (Bilder 15 und 16) geben einen weiteren Hinweis darauf, dass die selektive Aufspaltung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen gelungen ist, ohne die Cellulosemoleküle dabei zu schädigen.

Bei beiden Proben, der Baumwollwatte (Bild 15) und der Industriegellulose (Bild 16), ist der Transmissionsgrad im Bereich um 3320 1/cm leicht gestiegen, was auf eine geringe Reduktion der Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen schließen lässt.

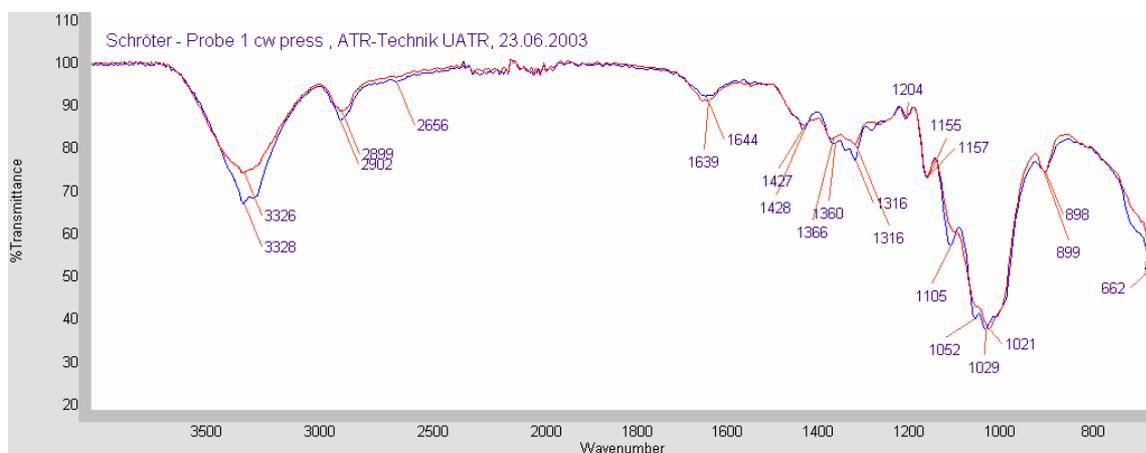


Bild 15: IR – Spektren der Baumwollwatte vor (blau) und nach der Behandlung (rot)

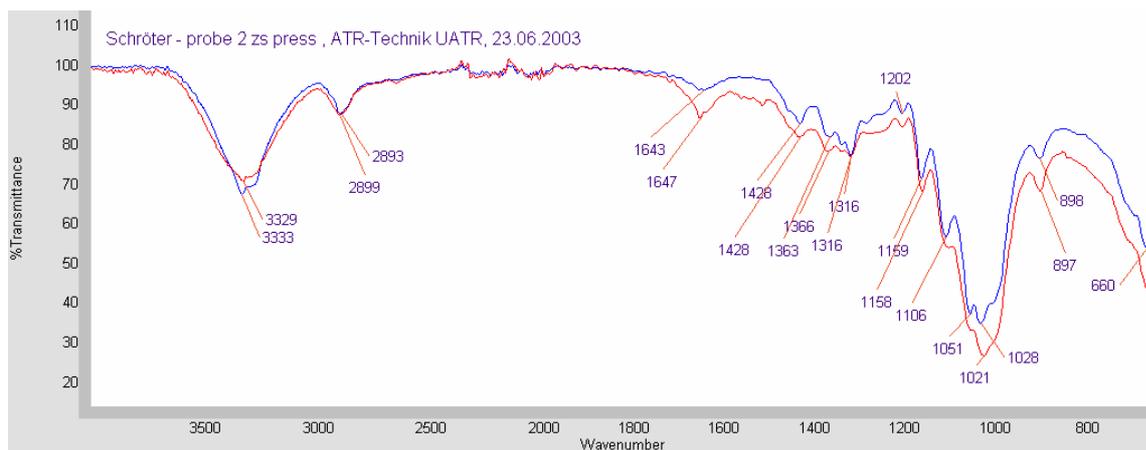


Bild 16: IR – Spektren der Industriegellulose vor (blau) und nach der Behandlung (rot)

Ausblick

Es ist entgegen der weitläufigen Doktrin gelungen, native Cellulose zu schmelzen und plastisch zu verformen. Damit erschließt sich die Möglichkeit, das häufigste Polymer der Natur kostengünstig zu marktfähigen Produkten zu verarbeiten.

Entscheidend war, dass es mittels des beschriebenen Verfahrens gelungen ist, selektiv intermolekulare Wasserstoffbrücken bei einem biosynthetischen Polysaccharid reversibel zu öffnen. Dadurch wird ein Schmelzen des Polymers erreicht und eine plastische Verformbarkeit ermöglicht.

Selbstverständlich bedarf es bis zur industriellen Anwendung dieses Verfahrens noch einigen Entwicklungsaufwandes. Lohnendes Ziel ist aber die Möglichkeit, auf eine schier unerschöpfliche und ubiquitäre Rohstoffbasis zurückgreifen zu können und somit langfristig ein wirtschaftlich attraktives Verfahren gleich bleibend kostengünstig nutzen zu können.

Es wird in jedem Fall erwartet, dass mit dieser Technologie binnen kurzer Zeit die bisherigen Lösungsmitteltechnologien für die Herstellung von Cellulosefasern und –folien verdrängt werden können. Zudem sind nennenswerte Einbrüche in die Märkte für Synthesefasern und –folien zu erwarten, da die Cellulose hier lediglich wegen ihrer Kostennachteile auf dem Rückzug war. Gestärkt durch die neue Technologie wird die Cellulose diese Entwicklung umkehren.

Außerdem liegt nahe, dass mittels dieses Verfahrens ein Schmelzen vieler anderer biosynthetischer Polysaccharide, wie beispielsweise des Chitins (z.B.: Krabbenschalen) möglich ist und somit eine Vielzahl neuer Werkstoffe erschaffen werden können. Die molekularen Gegebenheiten vieler biosynthetischer Polysaccharide gleichen denen der Cellulose sehr.

Insgesamt wird durch die hier vorgestellte Entwicklung die Verarbeitung natürlicher Polymere in einem wirtschaftlich attraktiven Rahmen ermöglicht, und somit eine erhebliche Konkurrenz gegenüber Synthesepolymeren geschaffen. Dadurch könnte ein neuer und besonders rentabler Wirtschaftszweig im Kunststoffsektor entstehen, denn die biosynthetischen Polymere haben gute technische Anwendungseigenschaften, sind biologisch abbaubar, CO₂-neutral und beruhen auf einer gigantischen, unerschöpflichen und kostengünstigen Rohstoffquelle.

Quellen

- [1] Cellulose; Schriftreihe des Fonds der chemischen Industrie, Heft 24, Frankfurt am Main 1985
- [2] Simon, J.; Müller, H. P.; Koch, R.; Müller, V.; Polymer degradation and stability 59, 1998, S. 107 – 115
- [3] Engelskirchen, K. in Bartl, H., Falbe, J. (Hrsg.) : Methoden der organischen Chemie (Houben – Weyl); Bd E20, Erweiterungs- und Folgebänder zur 4. Auflage; Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987
- [4] Schmidtbauer, J.: Man-Made Cellulosics – Ökologisch und Funktionell Textiltechnik und Ökologie, Seminar Klippeneck 2001, S.16 – 17
<http://www.texma.org/lenzing.pdf>
- [5] Frank, Adolf : Kunststoffkompendium. 4. Auflage, Vogel, Würzburg 1996, S.416
- [6] Krässig, H., Steadman, R. G., Schliefer, K., Albrecht, W.: Cellulose In: Elvers, B. (Hrsg.): Ullmann´s encyclopedia of industrial chemistry. 5. Auflage, Bd. A5. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1986, S. 383
- [7] Shirashi, N.; Aoki, T.; Norimoto, M.; Okumura, M.; Make cellulose thermoplastic. Chemtech, Juni 1983, S. 366
- [8] Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung; Homepage ,2002-12-04
http://www.iap.fraunhofer.de/german/fgebiete/bereiche/native_polymere/index.html
- [9] N.N.: Erkrankungen durch Schwefelkohlenstoff. Merkblatt zu BK Nr. 18 der Anl. 1 zur 7. BKVO (Bek. des BMA v. 24.2.1964, BArbB1 Fachteil Arbeitsschutz 1964, 31)
- [10] Gilbert, R.D., Kadla, J.F.: Polysaccharides - Cellulose. In: Kaplan, D. L.: Biopolymers from Renewable Resources. Berlin: Springer 1998, S. 79
- [11] Krässig, H.: Cellulose: Morphologie, Struktur, Zugänglichkeit und Reaktivität.

Das Papier 44(1990)12 S. 617-624

[12] Clark, J.:New thoughts on cellulose bonding.TAPPI Journal 67(1984)12 S. 82-83

[13] Calahorra, M.E., Cortázar, M., Eguizabal, Guzman, G.M.: Thermo gravimetric
Analysis of Cellulose: Effect of Molecular Weight in Thermal Decomposition.
of. Applied Polymer Science 37(1989) S. 3305-3314

[14] Garret, R.H., Grisham, C.M.: Biochemistry. 2. Auflage. New York: Saunders
College Publishing, 1999