

Green Materials – Nanocellulose

Andreas Mautner

Die Verwendung nachhaltiger Materialien, z. B. auf Basis von Cellulose, ist ein wesentlicher Beitrag zur Erhaltung des Lebensraums Erde für nachkommende Generationen. Dabei stehen sowohl der Einsatz erneuerbarer Rohstoffe und damit reduzierter Einsatz fossiler Rohstoffe wie auch die biologische Abbaubarkeit eingesetzter Produkte zur Abfallreduktion im Vordergrund. Beispielsweise ist der Einsatz von Stärke oder Polylactiden (Polymilchsäure) bei der Produktion von Kunststofffolien – als „Plastiksackerl“ – bereits weit verbreitet und als Beitrag zum Umweltschutz auch vom Kunden gewürdigt bzw. in der Werbung angepriesen. Neben dieser weitverbreiteten Anwendung im Alltagsgebrauch stehen auch und vor allem die Einsatzmöglichkeiten als Hochleistungswerkstoffe auf der Forschungsagenda. Alternativen zu Werkstoffverbunden auf Basis von Kohlenstoff (Carbon-) oder Glasfasern gelangen hierbei in den Fokus, da nicht nur Herstellung sondern auch Wiederverwertung von Faser-Verbundwerkstoffen, sowohl von energetischer Seite als auch in technologischer Hinsicht, große Herausforderungen darstellen. Daneben ist auch die Anwendung als Alternative zu Keramiken oder Hochleistungs-Polymeren als Filtrationsmembranen – Stichwort Nanofiltration oder Umkehrosiose zur Reinigung von Trinkwasser – ein potentielles Einsatzgebiet ressourcenschonender Materialien.

(Nano-)Cellulose – von Natur aus mit großartigen Eigenschaften ausgestattet

Cellulose, als einer der drei Hauptbestandteile pflanzlicher Strukturen neben Lignin und Hemi-Cellulosen, ist ein Polysaccharid-Makromolekül, das aus Glucose-Molekülen, einem Monosaccharid, aufgebaut ist. Diese Makromoleküle

bilden eine Helix, die in weiterer Folge Elementarfibrillen und schlussendlich Mikrofibrillen formen, aus denen schließlich die Zellwände von Pflanzen bestehen. Während Holz als ältester eingesetzter Roh- und Verbundwerkstoff des Menschen gilt und zugleich immer noch dank hervorragender Eigenschaften geschätzt ist, kamen in den letzten zwei Jahrzehnten auch Cellulosefibrillen im Kleinmaßstab an sich, losgelöst von Lignin und Hemi-Cellulosen, in den Brennpunkt der Wissenschaft. Nanocellulosefibrillen weisen Festigkeiten und Steifigkeiten auf, die jenen von Glasfasern überlegen sind, und deshalb als deren potentiell Ersatzmaterial in Verbundwerkstoffen in den Fokus der Materialwissenschaft und -forschung gelangt sind [1].

Die Herstellung dieser Nanocellulosefibrillen kann auf grundsätzlich zwei verschiedene Arten erfolgen. Einerseits kann ausgehend von pflanzlichen Rohstoffen beim sogenannten Top-Down-Prozess die Nanocellulose extrahiert und auf Nanomaßstäbe heruntergebrochen werden. Dies geschieht in sogenannten Mass-Colloidern oder Hochdruck-Homogenisatoren, in welchen durch hohe Scherkräfte Nanofibrillen aus Mikrofibrillen gewonnen werden. Für diesen Prozess ist jedoch ein hoher Energieeinsatz zu veranschlagen. Durch unterschiedliche Vorbehandlungen, beispielsweise durch Einsatz von Enzymen oder Chemikalien, kann der Energieeintrag jedoch deutlich reduziert werden. Fibrillendurchmesser bis zu 2 nm sind hierbei möglich, wobei die Fibrillenlänge einige Mikrometer (μm) beträgt [1]. Andererseits kann Nanocellulose auch von Bakterien im sogenannten Bottom-up Prozess erzeugt werden. Bakterien, beispielsweise vom Stamme *Acetobacter Xylinum*, sind im Stande, aus dem in Nährmedien enthaltenen Zucker Cellulose-Makromoleküle aufzubauen und diese als Schutzüberzug und

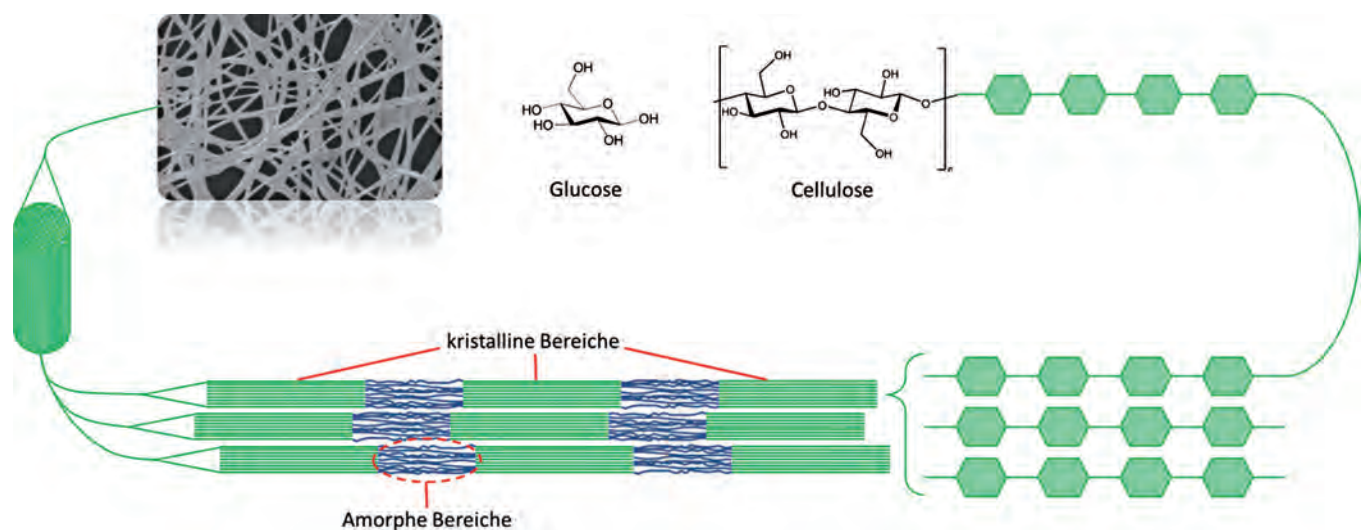


Abb. 1: Struktur von (Nano-)Cellulose (© Andreas Mautner, Universität Wien)

Nährstoffbunker einzusetzen. Dieser Schutzfilm besteht aus hochreiner Nanocellulose mit einem Anteil an kristallinen Strukturen von bis zu 90 % und Fibrillendurchmessern von 10 bis 100 nm bei einer Länge von einigen Mikrometern (μm) [2].



Abb. 2: Nanocellulose aus Bakterienkultur (© Andreas Mautner, Universität Wien)

Nanocellulose aus landwirtschaftlichen und industriellen Abfällen

Anders als bei Stärke, welche aus α -verknüpften Glucose-Bausteinen besteht, sind in Cellulose die Glucosegruppen β -verknüpft. Dieser relativ kleine geometrische Unterschied hat jedoch weitreichende Konsequenzen hinsichtlich der Anwendbarkeit, da β -verknüpfte Glucose vom menschlichen Verdauungstrakt nicht aufgespalten werden kann. Dies trifft jedoch nicht auf den Verdauungstrakt, beispielsweise von Wiederkäuern, zu. Während in menschlichen Exkrementen Cellulose mehr oder weniger unbeschadet ihren Weg durch den Körper genommen hat, sorgen das Wiederkäuen sowie bestimmte anaerobe Mikroorganismen (Bakterien, Protozoen und Hefen) im Verdauungstrakt dieser Tiere dafür, dass Cellulosefasern in kleinere Einheiten heruntergebrochen werden und dadurch schon ein großer Anteil an Vorbereitung zur Fibrillengewinnung geschehen ist. Nach Desinfizierung und Abtrennung von Nebenbestandteilen wie Protein(rest)en, DNA u.ä. ist ein kostengünstiges Material sprichwörtlich aus Mist entstanden. Ein weniger exotisch anmutender Ausgangsstoff sind Abfallströme aus der Papier- und Zellstoffindustrie [3].

Cellulosefilter

Cellulosefilter, beispielsweise Kaffeefilter, sind aus dem Alltag aber auch aus technologischen Anwendungen nicht mehr wegzudenken. Auf Grund ihrer pflanzlichen Herkunft und des relativ einfachen Herstellungsprozesses stellen sie eine ausgezeichnete Lösung für viele Separationsvorgänge dar. Unglücklicherweise ist der Einsatz von Cellulosefilterpapieren auf Partikelgrößen im Mikrometerbereich beschränkt. Dadurch ist es nicht möglich, Verschmutzungen im Nanometerbereich, etwa Viren oder Ionen (Schwermetalle, Nitrate), heraus zu filtern. Es besteht zwar die Möglichkeit auf Regenerat-Cellulose (Cellulose, die in geeignetem Lösungs-

mittel gelöst und anschließend in gewünschter Form ausgefällt wurde) oder Cellulose-Derivate (z. B. Cellulose-Acetat) zurückzugreifen, wobei jedoch ein beträchtlicher Energie- sowie Chemikalien-Aufwand betrieben werden muss.

Nanopapiere

Die Anwendung des Herstellungsprinzips von Filterpapieren aus herkömmlichen Mikro-Cellulosefibrillen auf Nanofibrillen würde es ermöglichen, den Anwendungsbereich von Cellulosefiltern bis hin zum Nanometerbereich zu eröffnen. Die Herstellung sogenannter Nanopapiere basiert auf demselben Herstellungsverfahren wie jenes gewöhnlicher Papiere: Eine Suspension von Cellulosefasern/-fibrillen wird zu einem den Anforderungen entsprechenden Filterkuchen filtriert und durch Druck- sowie Temperatureinwirkung Wasser bis zum gewünschten Gehalt entfernt. Die Anwendung dieses Prozesses auf Nanocellulose-Suspensionen liefert transparente Nanopapiere. Die Transparenz ergibt sich aus dem Durchmesser der Fibrillen, die kleiner sind als die Wellenlänge sichtbaren Lichts. Die Größe der Nanofibrillen ist es auch, die die Porengröße der Papiere und damit den potentiellen Einsatzzweck (siehe unten) definiert. Porendurchmesser von 5 nm sind hierbei bereits realisiert worden, womit bereits große Moleküle (ca. 4000 Da), etwa Pharmazeutika, oder beispielsweise Viren abfiltriert werden können [4-5].

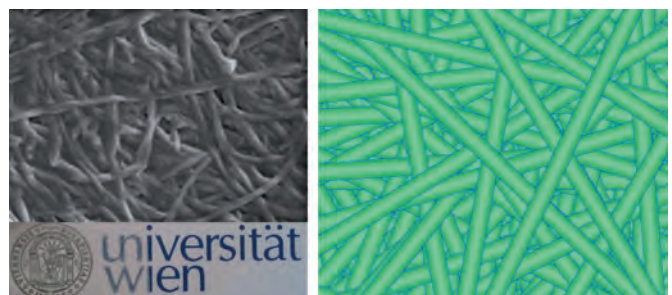


Abb. 3: Struktur von Nanocellulosepapieren: Elektronenmikroskopisches Bild (links oben) und Modell (rechts) sowie Demonstration der Transparenz von Nanocellulosepapieren (links unten) (© Andreas Mautner, Universität Wien)

Adsorptions- und Ionentauscher-Nanopapiere

Auf Grund ihrer großen Oberfläche, bedingt durch die geringen Fibrillendurchmesser, sind Nanocellulosefibrillen prädestiniert für Adsorptionsanwendungen, da sie eine hohe Anzahl an Hydroxylgruppen auf ihrer Oberfläche aufweisen. Daneben bietet die große Oberfläche reichlich Spielraum für chemische Modifikationen und das Einbringen einer Vielzahl an funktionellen Gruppen. Damit bringt für das Entfernen von Schadstoffen, wie zum Beispiel Schwermetallionen oder Nitraten, aus Trinkwasser die Anwendung von chemisch modifizierten Nanocellulosepapieren einen großen Technologiesprung mit sich. Üblicherweise werden diese Schadstoffe durch diskontinuierlich eingesetzte Adsorptionsmedien oder Nanofiltrations- (NF) bzw. Umkehrosmembranen (RO) entfernt. Während bei konventionellen Adsorptionsmedien die Entsorgung sa-

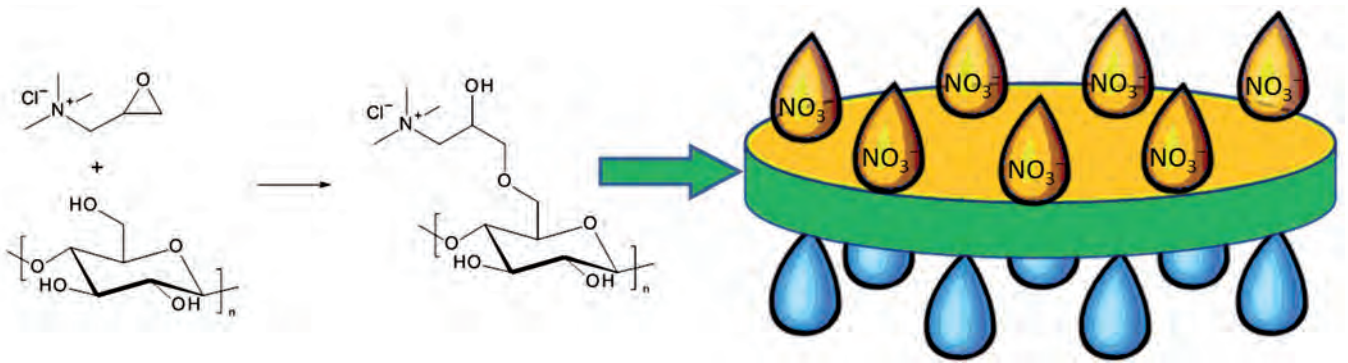


Abb. 4: Kationische Nanocellulose zur Nitrat-Entfernung (© Andreas Mautner, Universität Wien)

turierten, also schadstoffgesättigten, Schlamm ein großes Problem darstellt, werden NF/RO Membranen aus komplizierten Polymer- oder Keramikwerkstoffen hergestellt, was einen beträchtlichen Aufwand hinsichtlich benötigter Chemikalien sowie an Energie mit sich bringt.

Die Modifizierung von Cellulose mit Ammoniumgruppen erfolgt durch Reaktion mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid. Die eingebrachten kationischen Ammoniumgruppen interagieren mit anionischen Nitratgruppen aus kontaminiertem Wasser, wobei das Chloridgegenion gegen ein Nitration ausgetauscht wird [6].

Ist Wasser durch Schwermetallionen verschmutzt, so kann dieses durch Einsatz von phosphatisierter Cellulose gereinigt werden. Die Herstellung von phosphatisierter Nanocellulose erfolgt durch Umsatz mit Phosphorsäure unter Wasserabspaltung. Schwermetallkationen, wie beispielsweise Kupferionen reagieren mit den Phosphatgruppen, wobei Protonen abgespalten werden. Membranen aus phosphatisierter Nanocellulose können leicht regeneriert werden, indem mittels einer Säure die Kupferionen freigeschwen werden und durch Protonen ersetzt werden. Dabei wird wertvolles Kupfer wiedergewonnen, was zu einem wirtschaftlichen Prozess beiträgt [7].

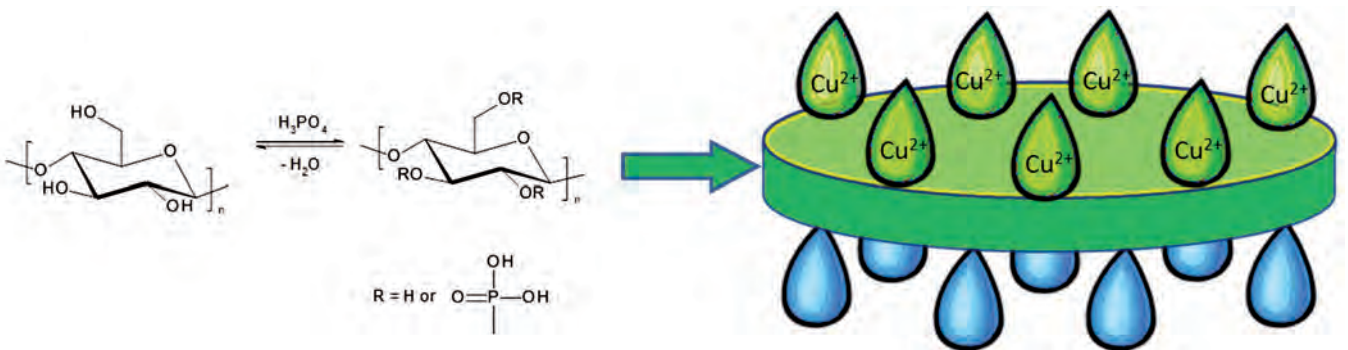


Abb. 5: Phosphatisierte Nanocellulose zur Kupfer-Entfernung (© Andreas Mautner, Universität Wien)

Verbundwerkstoffe

Verbundwerkstoffe aus Glas- oder Kohlenstofffasern sind mittlerweile aus vielen Bereichen nicht mehr wegzudenken. Während an vorderster Werkstofffront, z. B. in der Luft- und Raumfahrt aber auch in der Formel 1 oder im Yachtbau, auf Grund des hervorragenden Festigkeits-Massen-Verhältnisses, Faserverbundwerkstoffe unentbehrlich geworden sind, öffnen sich auch abseits dieser High-Tech-Anwendungen Applikationen, beispielsweise in der Kraftfahrzeugindustrie. Obgleich die Vorteile dieser Materialien auf der Hand liegen, sind die Nachteile nicht auf den ersten Blick ersichtlich. Zum einen benötigt die Herstellung sowohl von Carbon- als auch von Glasfasern große Mengen an Energie, zum anderen ist die Entsorgung bzw. vor allem die Wiederverwertung dieser Materialien problematisch. Während sich gebrauchte Stahlbleche problemlos im Hochofenverfahren beimengen lassen und so neue Güter entstehen können, sieht die Sache bei Verbundwerkstoffen

anders aus. Während sich bei thermoplastischen Verbunden die Kunststoffmatrix theoretisch noch relativ einfach wiederaufschmelzen und damit von den Faserverstärkungen trennen ließe, ist dies bei Hochleistungskompositen, die üblicherweise auf Basis von Duromeren bestehen, nicht möglich. Abseits thermischer Wiederverwertung ist bislang somit kaum eine ökologisch und ökonomisch sinnvolle Verwertung gebrauchter Güter aus diesen Materialien möglich.

Als Alternative zu Glas- und Kohlenstofffasern kamen daher immer wieder Naturstofffasern ins Gespräch. Während eine stoffliche Wiederverwertung auch nicht ohne weiteres möglich ist, sind zumindest der Rohstoff und die Herstellung aus ökologischer Sicht weitestgehend unbedenklich. Handelt es sich bei der Matrix um einen abbaubaren Kunststoff, bspw. Polymilchsäure, so wäre auch das Abfallproblem gelöst. Verbundwerkstoffe aus abbaubaren Kunststoffen und Naturfasern haben jedoch einen gewaltigen Nachteil: Man kommt an die hervorragenden Eigenschaften von Glas- oder

Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffen noch nicht heran. Dies liegt vor allem an der zu geringen Adhäsion von (hydrophilen) Fasern an (hydrophobe) Polymere. Des Weiteren unterliegt die Qualität der Fasern größeren Schwankungen als bei synthetisch hergestellten Fasern, da Wetter- und Umwelteinflüsse sich direkt auf die Eigenschaften der Fasern auswirken. Man kann dies umgehen, indem Cellulosefasern aus Lösung gesponnen werden, was bereits praktiziert und zum Teil erfolgreich angewandt wird. Ein anderer Ansatz besteht darin, auf Nanocellulose zurückzugreifen und deren außergewöhnliche Eigenschaften auszunutzen. Unglücklicherweise haben sich auf dem Wege zu Verbundwerkstoffen mit Nanocellulose große Schwierigkeiten gezeigt. Zum einen ist die homogene Verteilung von Nanofibrillen in der Polymermatrix außerordentlich schwierig, das Problem der Hydrophilie der Fasern bleibt (trotz Modifizierung) vielfach ungelöst und die Entwicklung neuartiger Produktionsprozesse, mittels derer wässrige Suspensionen der Nanocellulosefibrillen verarbeitet werden können, steckt noch in den Kinderschuhen [8].

Papier-Verbunde

In den Frühzeiten der Forschung an Verbundwerkstoffen war der Einsatz von Papier als Basismaterial bereits Thema. Auf Grund der einfachen Verfügbarkeit sowie der simplen Handhabung und besseren Eigenschaften von Materialien auf Basis fossiler Rohstoffe kam diese Technologie jedoch nie zum Durchbruch. Dies hat sich in den vergangenen Jahren gewandelt, als durch das Aufkommen von Nanocellulosefilmen bzw. Nanopapieren auch ein Fortschritt bei mechanischen Eigenschaften der Komposite zu erwarten war. Zudem ist das Bewusstsein gestiegen, dass alternative Werkstoffe, welche nicht auf fossilen Rohstoffen basieren, notwendig sind und gebrauchte Güter nicht auf der Müllhalde enden müssen. Präformen auf mit Nanocellulose verstärkter Naturfaserbasis waren eine der Entwicklungen, die auf dieser Ebene zu Formteilen mit sehr guten mechanischen Eigenschaften geführt haben. Wurden Nanopapiere zur Komposit-Produktion verwendet, so konnten mechanische Eigenschaften erzielt werden, die schon sehr nahe an Glasfaserverbunde heranreichen und herkömmliche Hochleistungspolymere in den Schatten stellen [9].

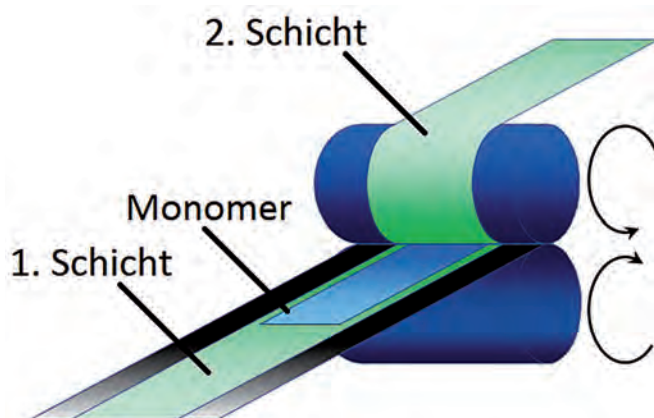


Abb. 6: Herstellung von Papier-Verbunden durch Laminierung
(© Andreas Mautner, Universität Wien)

Literatur

- [1] Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D. & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 5438-5466.
- [2] Lee, K.-Y., Buldum, G., Mantalaris, A. & Bismarck, A. (2014). More Than Meets the Eye in Bacterial Cellulose: Biosynthesis, Bioprocessing, and Applications in Advanced Fiber Composites. *Macromol. Biosci.*, 14, 10-32.
- [3] Jonoobi, M., Mathew & A.P., Oksman, K. (2012). Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Ind. Crop. Prod.*, 40, 232-238.
- [4] Mautner, A., Lee, K.Y., Lahtinen, P., Hakalahti, M., Tammelin, T., Li, K. & Bismarck, A. (2014). Nanopapers for organic solvent nanofiltration. *Chem. Commun.*, 50, 5778-5781.
- [5] Mautner, A., Lee, K.-Y., Tammelin, T., Mathew, A.P., Nedoma, A.J., Li, K. & Bismarck, A. (2015). Cellulose nanopapers as tight aqueous ultra-filtration membranes. *React. Funct. Polym.*, 86, 209-214.
- [6] Mautner, A., Maples, H.A., Sehaqui, H., Zimmermann, T., Perez de Larraya, U., Mathew, A.P., Lai, C.-Y., Li, K. & Bismarck, A. (2015). Nitrate removal from water using a nanopaper ion-exchanger. *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 2, 117-124.
- [7] Liu, P., Borrell, P.F., Božič, M., Kokol, V., Oksman, K. & Mathew, A.P. (2015). Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag^+ , Cu^{2+} and Fe^{3+} from industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 294, 177-185.
- [8] Lee, K.-Y., Aitomäki, Y., Berglund, L. A., Oksman, K. & Bismarck, A. (2014). On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Comp. Sci. Tech.*, 105, 15-27.
- [9] Lee, K.-Y., Tammelin, T., Schultfer, K., Kiiskinen, H., Samela, J. & Bismarck, A. (2012). High performance cellulose nanocomposites: comparing the reinforcing ability of bacterial cellulose and nanofibrillated cellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 4078-4086.