



– Projektverbund ForCycle –

Ressourcenstrategie für Bayern unter besonderer Berücksichtigung von Sekundärrohstoffen

Abschlussbericht

Neuartige biogene Hybridpolymere
aus Cellulose und Chitin

Laufzeit: 01.03.2014 – 31.12.2016

ausgeführt durch:

Prof. Dr. Werner Kunz, M. Sc. Auriane Freyburger

Prof. Dr. Cordt Zollfrank, M. Sc. Yaqing Duan

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
und Carl von Carlowitz Center für Nachhaltige Chemie,
Universität Regensburg, 93040 Regensburg
Email: Werner.Kunz@ur.de, Tel.: 0941 943 4044

Fachgebiet Biogene Polymere, Technische Universität München
und Wissenschaftszentrum Straubing für Nachwachsende Rohstoffe,
94315 Straubing
Email: cordt.zollfrank@tum.de, Tel.: 09421 187-450

Regensburg und Straubing, im Dezember 2016



Zusammenfassung

Die Polysaccharide Cellulose und Chitin sind die häufigsten Biopolymere, die damit großen Mengen in der Natur vorkommen. Sie sind ideale Kandidaten für neue bioabbaubare Kompositmaterialien in vielfältigen Anwendungen, zum Beispiel als Textilfasern oder Verpackungsmaterialien. Die Prozessierbarkeit als Feststoff ist unumstritten. Dennoch könnte über die Lösungsrouten Zugang zu neuen Verbund- und Hybridmaterialien geschaffen werden. In dem hier vorgestellten Projekt wurde zunächst die Löslichkeit der beiden natürlichen, nicht-modifizierten Biopolymere Cellulose und Chitin verschiedenen grünen Lösungsmitteln untersucht. Die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat (BmimOAc) erwies sich als das effizienteste Lösungsmittel für beide Biopolymere gemeinsam und wurde deshalb für die Herstellung der Kompositmaterialien ausgewählt. Um die Toxizität des Lösungsmittels gering zu halten und den Auflösungsprozess umweltfreundlicher zu gestalten, wurde ein biogenes und leicht bioabbaubares Lösungsmittel (BL*) in signifikanten Mengen hinzugefügt und sein Einfluss auf die Lösungseigenschaften der beiden Polymere untersucht. Zunächst wurde das optimale Massenmischverhältnis von BmimOAc und BL ermittelt, bevor die Biopolymere aufgelöst wurden. Es zeigten sich positive Einflüsse, vor allem, was die Absenkung der Viskosität in der Mischung betrifft. Die beiden in der Lösungsmittelmischung gemeinsam gelösten Biopolymere wurden erfolgreich in zwei Arten von Kompositmaterialien vereinigt und zwar zum einen in Fasern und zum anderen in dünnen Filmen, Gelen und Beschichtungen. Die Verbundfolien aus beiden Biopolymeren wurden durch Gießen der Mischungen auf Glasplatten erzeugt, die Gele durch Abgießen in speziellen Teflon-Formen erzeugt. Zusätzlich zu den beiden Hauptpolymeren Cellulose und Chitin wurden auch Chitin/Kraft-Lignin-Kompositmaterialien untersucht. Alle Materialkombinationen wurden detailliert mittels spektroskopischer, thermischer und mikroskopischer Analyseverfahren vor allem im Hinblick auf ihre morphologischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Die mechanischen Eigenschaften der Chitin-/Cellulosegele wurden unter Zugbeanspruchungen getestet. Bei Chitin spielt die N-Acetylierung eine wichtige Rolle. Nimmt dieser stark ab, etwa durch die Lösungsmittel, wird das Chitin durch Deacetylierung in wasserlösliches und damit unbrauchbares Chitosan umgewandelt. Der Grad der N-Acetylierung des Chitins in den Verbundmaterialien wurde durch Korrelation der Ergebnisse aus der Elementaranalyse und der Infrarotspektroskopie ermittelt. Wir konnten zeigen, dass der Acetylierungsgrad durch den Lösungsprozess nur wenig beeinflusst wird. Erste Faser-Spinntests zeigten, dass das BL als Co-Lösungsmittel die Temperatur des Spinnprozesses erheblich herabsetzen kann. Dazu wurde ein Patent angemeldet, in dem gezeigt wird, dass damit vor allem das gängige Lyocell-Verfahren damit energiesparender durchgeführt werden kann. Mit Chitin beschichtete Cellulosefilme zeigten verbesserte Barriereigenschaften für flüssiges Wasser und damit seine potentielle Einsatzmöglichkeit als Verpackungsmaterial. Schließlich sei noch erwähnt, dass die eingesetzten Lösungsmittelmischungen am Ende der Herstellungsprozesse praktisch quantitativ recycelt werden können.

*BL: biogenes und bioabbaubares Lösungsmittel (der exakte Name wird in diesem Bericht wegen geplanter Patentanmeldung und folgender Publikation nicht erwähnt).

Aufgabenstellung

Cellulose und Chitin sind chemisch einander sehr ähnlich. Beide sind Polysaccharide mit mehreren hundert bis zehntausend β -D-Glucose-Molekülen (β -1,4-glykosidische Bindung) und unterscheiden sich nur durch die Acetamidogruppen and der C2-Position bei Chitin. Als Konsequenz ist Chitin härter und hydrophober als Cellulose, jedoch im reinen Zustand ein elastisches Polymer. Beide Polysaccharide sind auf Grund der äußerst stabilen Wasserstoffbrückenbindungen weder in Wasser noch in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, wobei die Eigenschaften dieser Polyzucker unter anderem vom Polymerisations- und Kristallisationsgrad abhängen. Und genau bei dieser mangelnden Löslichkeit in umweltfreundlichen Lösungsmitteln liegt das Problem, warum diese Abfälle bis heute nicht ökologisch und ökonomisch sinnvoll zu Produkten höherer Wertschöpfung umgewandelt werden können. Celluloseabfälle werden weitestgehend verbrannt und Chitinabfälle werden ins Meer zurück geworfen. Natürlich kann Zellstoff mit Hilfe des Viskoseverfahrens relativ billig in Viskosefasern umgewandelt werden, er ist auch löslich u.a. in Dimethylacetamid/Lithium-chlorid oder Dimethylsulfoxid/Tetrabutylammonium-fluorid sowie Ammoniak/ Cu^{2+} (Schweizers Reagenz), aber umweltfreundlich sind diese Lösungsmittel gerade nicht. Für Chitin ist die Situation sogar noch schwieriger, weshalb es durch Deacetylierung zu Chitosan verseift wird und dann nicht mehr die Eigenschaften von Chitin aufweist.

Daraus lassen sich folgende Ziele des vorliegenden Projektes ableiten:

1. ein umweltfreundliches Lösungsmittel zu finden, dass gleichzeitig Cellulose und Chitin in nennenswerten Mengen (jeweils mindestens 10 Gewichtspro-zent) löst.
2. aus solchen Lösungen neue Kompositmaterialien herzustellen.
3. diese Kompositmaterialien in ihren Eigenschaften zu charakterisieren und mit Hilfe interessierter, relevanter Unternehmen (Lenzing AG, Kelheim Fibres, UPM) ihre technologische Bedeutung und die industrielle Umsetzung abzuschätzen.

Hintergrund und Stand der Technik

Um die Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen zu verringern, ist es von entscheidender Bedeutung, natürliche Biopolymere für die Erzeugung neuer Materialien intensiv in Betracht zu ziehen. Trotz ihrer weltweiten Verfügbarkeit sind Biopolymere in vielen Gebieten des täglichen Lebens wesentlich weniger verbreitet als erdölbasierte Polymere. Dafür gibt es eine Reihe von Gründen: synthetische Polymere sind sehr leicht und kostengünstig herzustellen und haben aufgrund ihrer chemischen Struktur einige außerordentliche Eigenschaften (zum Beispiel das Barriere-Verhalten vom Polyethylen gegen Wasserdampf im Gegensatz zu Cellophan), die man nur schwer (=teuer) mit biobasierten Polymeren erreichen kann. Nichtsdestotrotz bieten natürliche Polymere einen enormen Schatz an potentiell nutzbaren nachwachsenden Rohstoffen. Die Polysaccharide Cellulose und Chitin sind die mengenmäßig wichtigsten Polymere weltweit. Ihr Vorkommen wird auf mehrere Milliarden Tonnen geschätzt. Während Cellulose in Pflanzen und verbunden mit Lignin im Holz vorkommt, ist Chitin die wichtigste Komponente in den Zellwänden von Pilzen und im Exoskelett von Arthropoden wie etwa Krustaceen (Krabben, Hummer, Garnelen) und Insekten. Leicht verfügbar ist es als Koppelprodukt aus der Garnelenfleischproduktion (Kurita 2001, Klemm et al. 2005).

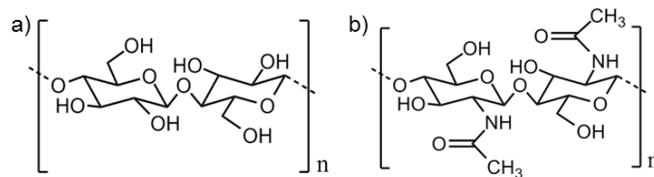


Abbildung 1: Molekülstrukturen von a) Cellulose und b) Chitin.

Cellulose und Chitin sind lineare Homopolysaccharide. Cellulose besteht aus β-1,4-glycosidisch verknüpften Glucoseeinheiten, während Chitin zwar ähnlich wie Cellulose aufgebaut ist, aber Acetamidgruppen am C2-Atom der Glucose trägt anstelle der Hydroxylgruppe, Abb. 1. Um verarbeitet werden zu können, müssen beide Polymere gelöst werden, da sie sich bei hohen Temperaturen zersetzen - die Cellulose bei 329 °C und das Chitin bei 384 °C - bevor sie ihre Schmelztemperatur erreichen (Trache et al. 2014, Jang et al. 2004). Allerdings sind beide Polymere in Wasser und auch vielen organischen Lösungsmitteln aufgrund ihrer inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen praktisch unlöslich, was ihrer Verarbeitung und beliebiger Formgebung entgegen steht (Kohr 2001) und somit eine wissenschaftlich-technische Herausforderung darstellt. Auf der anderen Seite haben diese Biopolymere überaus interessante Eigenschaften. So ist Chitin bioabbaubar, wirkt antibakteriell und ist trotz seiner Elastizität fest und zudem wasserabweisend. Es eignet sich damit für Verpackungsmaterialien im Nahrungsmittelbereich, für Medikamente und biotechnologische Anwendungen (gezielte Freisetzung von Wirksubstanzen), zur Behandlung von Abwässern, aber auch als flexible Filme in der Elektronik und sogar in der Kosmetik (Agullo et al. 2003, Islam et al. 2016, Khor 2002). Cellulose wiederum ist natürlich auch nachwachsend, bioabbaubar, eher hydrophil und hat eine hohe Zug- und Reißfestigkeit. Es wird für Filter eingesetzt, im Textilbereich, für Hygieneartikel und Nahrungsmittelverpackungen (z.B. Teebeutel) und für biomedizinische Anwendungen (Klemm et al. 2005, Zadorecki und Michell 1989, Qiu und Hu 2013, Vroman und Tighzert 2009).

Wie oben erwähnt, sind bis jetzt nur wenige Lösungsmittel bekannt, die die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen dieser Polymere aufbrechen können. Dazu gehören etwa die Systeme *N,N*-dimethylacetamid/Lithium chlorid (DMAc/LiCl; Marson und Seoud 1999, Khor et al. 2011) und alkalischer (NaOH) Harnstoff oder Thioharnstoff-Mischungen (Zheng et al, 2002). Diese Systeme haben einen relativ hohen Dampfdruck, sind korrosiv oder überaus toxisch. Kürzlich wurden deshalb ionische Flüssigkeiten (ILs), also Salze mit einem Schmelzpunkt von unter 100 °C, als Alternative vorgeschlagen. Sie haben praktisch keinen Dampfdruck (also keine *volatile organic compounds* VOC), sind nicht entflammbar und thermisch sowie chemisch sehr stabil. Eine ganze Reihe von Übersichtsartikeln beschäftigt sich mit der Löslichkeit von Cellulose und Chitin in diesen, vor allem Imidazolium-basierten ILs (Wang et al. 2012, Wang et al. 2010, Jaworska et al. 2012, Pinkert et al. 2009, Zhu et al. 2006, Qin et al. 2010, Prasad et al. 2009, Wu et al. 2008).

In Abb. 2 ist eine bibliometrische Analyse für die Schlagwörter „Chitin“, „Cellulose“ und „Löslichkeit“ in „ILs“ gegeben (SciFinder®, Chemical Abstracts). Sie beruht auf Veröffentlichungen in Zeitschriften, Patenten und auf Tagungen der letzten 15 Jahren und zeigt, wie aktiv dieses Gebiet erforscht wird. Arbeiten über die Lösungen von Chitin sind seltener, auch deshalb, weil Chitin noch schwerer als Cellulose zu lösen ist. Außerdem hat das gewöhnlich verwendete Chitin ein höheres Molekulargewicht, was zusätzlich seine Löslichkeit erschwert (Boчек et al. 2012).

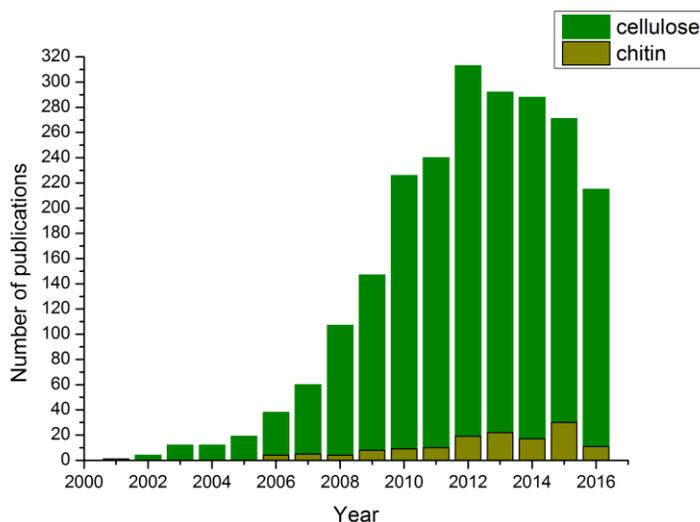


Abbildung 2: Bibliometrische Analyse (SciFinder® Datenbank) über Arbeiten, die die Auflösung von Cellulose und Chitin betreffen.

Verschiedene Auflösungsmechanismen von Cellulose und Chitin waren in der Literatur diskutiert (Lindman et al. 2010, Lu et al. 2014, Rabideau et al. 2014, Kadowaka et al. 2013, Wang et al. 2012). Am plausibelsten erscheint uns, dass die Anionen der ILs die entscheidende Rolle spielen. Sie fungieren als gute Wasserstoffbindungsakzeptoren, zum Beispiel Acetat oder Bromid und können so die Struktur der Polymere aufbrechen. Aber auch geeignete Kationen sind nötig (Lu et al. 2014). Tragen diese OH-Gruppen oder bestehen sie aus langen Alkylketten, ist ihre Wechselwirkung mit den Anionen entweder zu stark oder sie sind sterisch zu anspruchsvoll, um sich zwischen die Polymerketten zu lagern. Imidazolium-

basierte Kationen sind dagegen geeignet, weil sie acidische Protonen tragen und leicht Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen der Polymere eingehen können (Rabideau et al. 2014). Wasser und Unreinheiten in ILs stören erheblich den Auflösungsprozess, da sie konkurrierende Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können (Mazza et al. 2009). Solche Unreinheiten müssen deshalb sorgfältig ausgeschlossen werden, was den Prozess teuer und aufwändig macht. Weitere Nachteile der ILs sind ihre, wenn auch nicht stark ausgeprägte, Toxizität und ihre geringe Bioabbaubarkeit, da die N-C-Bindungen am Imidazolium-Ring gewöhnlich von Enzymen nicht gespalten werden können (Docherty et al. 2005). Umso mehr spielt die Recyclingfähigkeit dieser Lösungsmittel eine wichtige Rolle in den angestrebten Prozessen.

Einige andere Arbeiten beziehen sich auf eine andere, höchst interessante Substanzklasse zum Lösen von Cellulose und/oder Chitin: die sogenannten tiefen Eutektika (*Deep Eutectic Solvents, DES*), wie sie auch im ForCycle-Projekt von Prof. König verwendet wurden (Miller 2009, Mukesh et al. 2014, Sharma et al. 2013). Sie haben im Vergleich zu ILs wesentliche Vorteile, zum Beispiel ihre leichtere Herstellbarkeit durch einfaches Mischen, was sie auch sehr billig macht, sowie ihre wesentlich bessere Ökobilanz inklusive verschwindend geringer Toxizität und leichter Bioabbaubarkeit (Zhang et al. 2012). Allerdings sind sie im Allgemeinen noch viskoser als ILs. In der Literatur gibt es Arbeiten, in denen berichtet wird, dass beispielsweise Cholinchlorid-Thioharnstoff/Harnstoff-Mischungen tatsächlich signifikante Mengen von Cellulose und Chitin lösen können, da Harnstoff bzw. Thioharnstoff offensichtlich die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen und innerhalb der Polymerstränge aufbrechen können (Sharma et al. 2013). Sollte dem so sein, würde das ein ganz neuer Ansatz in der Cellulose- und Chitinchemie bedeuten. Basierend auf den diesbezüglichen Arbeiten (Mukesh et al. 2014, Sharma et al. 2013) und in enger Absprache mit dem indischen Kollegen ist es uns auch nach monatelanger Arbeit nicht gelungen, diese Arbeiten zu reproduzieren – ein wesentliches Hindernis im ersten Jahr des Projektes.

Sobald man echte Lösungen erhalten hat, lassen sich verschiedenste Materialien wie Fasern, Filme, Gele und Membranen herstellen (Mundsinger et al. 2015, Kadokawa et al. 2012, Ma et al. 2011). Abb. 3 illustriert den Herstellungsprozess dieser nachhaltigen Polymermaterialien. Nach der Auflösung werden die Polymere zunächst in die gewünschte Form gebracht. Ein Koagulationsmittel (Anti-Lösungsmittel, meist Wasser, Ethanol oder Aceton) wird dazu gegeben, so dass das Polymer wieder ausfällt. Danach wird das Lösungsmittel abgetrennt und recycelt. Das Material wird intensiv gewaschen und getrocknet.

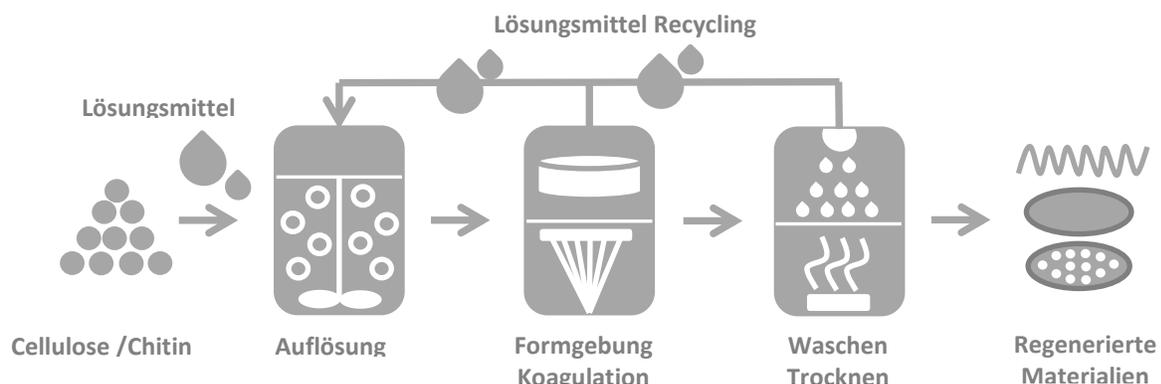


Abbildung 3: Herstellungsprozess neuer, nachhaltiger Materialien aus Cellulose und Chitin.

Die Herstellung von Filmen und Membranen mit einstellbaren Eigenschaften sind für viele Bereiche von besonderer Bedeutung, wie etwa in der Lebensmittelverpackungstechnik. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften durch die N-Acetylgruppe an C2 im Chitin der beiden ansonsten fast identischen Polysaccharide können die Eigenschaften in Kompositmaterialien angepasst werden. Zentraler Bestandteil ist hier, dass die N-Acetylgruppe im Chitin nicht abgespalten wird und so das Chitin nicht in Chitosan umgewandelt wird, das dann wasserlöslich wird. Bei den allermeisten bisher untersuchten Lösemittelsystemen wird das Chitin zu Chitosan abgebaut und damit für Kompositmaterialien unbrauchbar. Ein Hauptaugenmerk der hier vorliegenden Forschungsarbeit liegt deshalb darauf, dass das Chitin nicht zu Chitosan umgewandelt wird.

Fasern und insbesondere auch Cellulosefasern spielen eine bedeutende industrielle Rolle, vor allem in der Textilindustrie (Schurz et al. 2002). Chitinfasern sind dagegen noch sehr selten, nicht zuletzt wegen der mangelnden Löslichkeit des Chitins. Regeneratcellulose kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. Das Viskoseverfahren Verfahren stammt aus dem 19ten Jahrhundert und wird heute immer noch großindustriell angewandt, Abb. 4. Cellulose wird dabei mit Natronlauge versetzt und anschließend mit CS₂ in lösliches Cellulosexanthogenat umgewandelt. Nach Filtration, Entgasen und eventuell weiteren Reinigungsschritten wird die Lösung durch Spindüsen in das Spinnbad gedrückt. Letzteres besteht aus Schwefelsäure (H₂SO₄), Zinksulfat (ZnSO₄) und Natriumsulfat (Na₂SO₄). Die so erhaltenen Viskosefasern haben hervorragende Anwendungseigenschaften (Weichheit, Zugstärke, Quellbarkeit ...). Jedoch führen die damit verbundenen Umweltprobleme (Kohlendisulfid (Lungengift)! Koppelprodukte, Metalle ...) und der hohe Energiebedarf dazu, dass es in Europa immer weniger angewendet wird (Shen und Patel 2010, Woodings 2001).

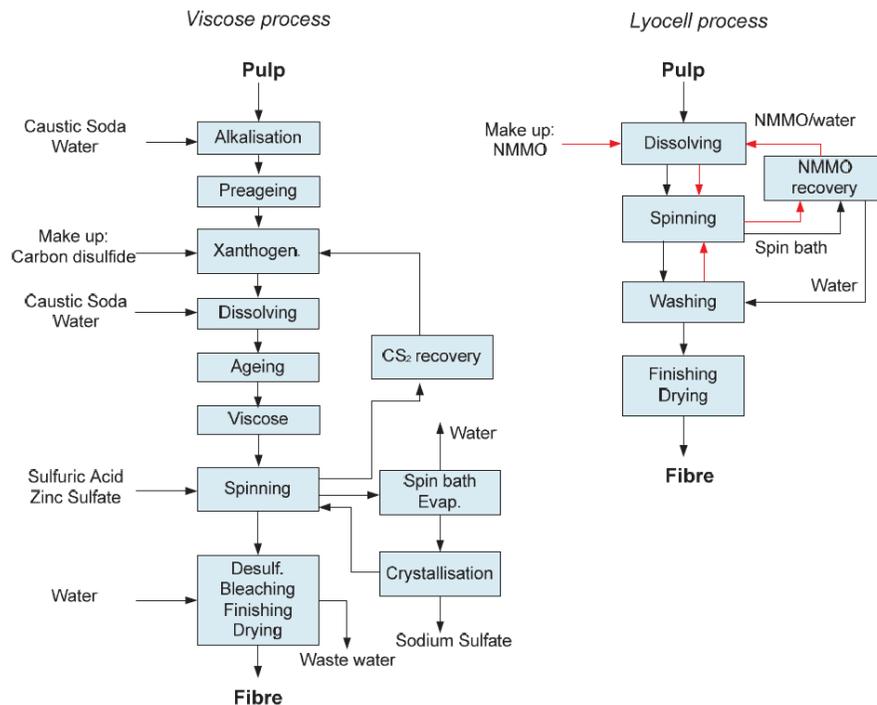


Abbildung 4: Der Viskose und der Lyocell-Prozess (Abu-Rous 2006).

In den 1990er Jahren wurde ein einfacherer und umweltfreundlicherer Prozess zum Herstellen von Cellulosefasern entwickelt. Dabei wird der Zellstoff direkt in einem Lösungsmittelgemisch gelöst, ohne vorher chemisch modifiziert zu werden. Folglich entstehen auch keine Nebenprodukte. Dieses Verfahren, unter dem Namen Lyocell oder NMMO-Prozess bekannt geworden, verwendet N-methylmorpholin-N-oxid (NMMO) mit einem definierten Anteil an Wasser, um direkt die Cellulose zu lösen. Die wässrige NMMO-Lösung wird zusammen mit dem Zellstoff bei Temperaturen zwischen 90 und 120 °C und reduziertem Druck gerührt, bis das überschüssige Wasser verdampft ist und eine homogene Lösung entsteht. Letztere wird mittels einer „Dry-jet“-Spinntechnik in sogenannte Lyocell-Fasern (Tencel®) gesponnen, Abb. 5. Dabei wird die Lösung durch einen genau definierten Luftspalt in ein Wasserbad gedrückt. Die Eigenschaften der erhaltenen Fasern sind mit denen aus dem Viskoseverfahren erhaltenen vergleichbar. Zudem zeichnen sich die Fasern durch eine verbesserte Nassfestigkeit aus. Bei diesem Prozess sind weniger Schritte als im Viskoseverfahren notwendig, und das Lösungsmittel NMMO kann recycelt und wieder eingesetzt werden, Abb. 4 (Shen und Patel 2010, Woodings 2001, Gannon et al. 1998). Trotz all dieser Vorteile hat auch das Lyocell-Verfahren einige Nachteile. Relativ hohe Temperaturen sind notwendig, die sowohl die Produktionskosten in die Höhe treiben, als auch zu einer Degradation von Cellulose und NMMO führen (Rosenau et al. 2002).

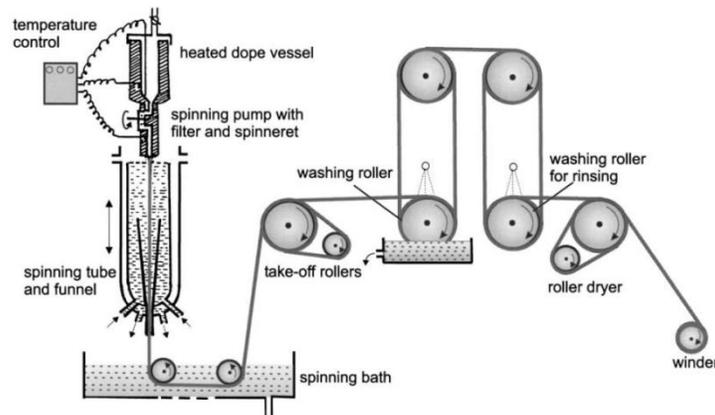


Abbildung 5: Schema des „dry jet-wet fiber“ Spinnprozesses, wie es im Lyocell-Verfahren zum Einsatz kommt (Fink et al. 2001).

IL-basierte Lösungen rücken immer mehr in den Fokus der Herstellung von Cellulose- und Chitinfasern, da diese Polymere sich selbst bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur) relativ gut in einigen von ihnen auflösen lassen. Fasern können analog zum Lyocell-Verfahren mit Hilfe des *Dry Jet-Wet Fiber*-Spinnprozesses erhalten werden (Michaud et al. 2016). Vor allem Imidazolium-basierte ILs wie 1-butyl-3-methylimidazolium Chlorid (BmimCl), 1-butyl-3-methylimidazolium Acetat (BmimOAc), 1-ethyl-3-methylimidazolium Chlorid (EmimCl), 1-ethyl-3-methylimidazolium Acetat (EmimOAc), und einige wenige nicht-Imidazolium-basierte ILs wie 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-en Acetat zeigten dabei vielversprechende Ergebnisse (Michaud et al. 2016, Vinogradova und Chen 2016, Sun et al. 2008, Cao et al. 2009). Für Chitinlösungen ist die Auswahl an ILs-Lösungsmitteln weiter eingeschränkt. Lediglich EmimOAc und Ethylmethylimidazolium Propionat scheinen in Frage zu kommen (Mundsinger et al. 2015, Barber et al. 2014). Wie im Lyocellprozess werden die Polymere erst gelöst und dann durch eine Spinnröhre durch einen Luftspalt in das Fällungsbad gedrückt.

Bei der Firma Lenzing in Österreich wurden Regeneratcellulosefasern, die aus ILs (BmimCl, BmimOAc, EmimCl, EmimOAc) erhalten wurden, mit den kommerziellen Viscose®, Modal®, and Tencel®-Fasern verglichen. Die IL-basierten Fasern zeigten ähnliche Eigenschaften wie die Tencelfasern, aber ohne zusätzliche Verbesserungen (Roder et al. 2013). Bis dato gibt es keine auf ILs basierende industrielle Verfahren, um Cellulosefasern herzustellen. Der Hauptgrund ist die teurere Synthese der ILs und vor allem der hohe Aufwand, der nötig ist, um sie in der erforderlichen Reinheit herzustellen (Kunz und Haeckl 2016).

Als einer der drei wesentlichen Bestandteile des Holzes (Chakar und Rangauskas 2004) ist das Lignin, das neben Cellulose und Chitin das am häufigsten vorkommende Biopolymer ist, Abb. 6. Die Gesamtmenge des auf der Erde vorhandenen Lignins wurde im Jahr 2012 auf ungefähr 300 Milliarden Tonnen geschätzt, und jedes Jahr bilden sich etwa 20 Milliarden Tonnen neu. Im Jahr 2010 wurden in der Zellstoff- und Papierindustrie 50 Millionen Tonnen Lignin erzeugt, wovon etwa nur 2% kommerziell für Materialanwendungen genutzt wurden (Gosselink et al. 2004). Lignin gilt deshalb auch als der nachwachsende Rohstoff mit einem sehr hohen Anwendungspotential. Lignin kann für diverse wertvolle Zusatzmaterialien angewendet werden, z.B. sind Kraft-Lignin als Metallionenadsorber für die Aufbereitung von Abwasser von Bedeutung (Mohan et al. 2006). Durch Organsolvation können Lignin erzeugt werden, die hochwertige Produkte hervorbringen könnte, wie Carbonfasern, Biokunststoffe, Klebstoffe und aromatische Verbindungen als chemische Rohstoffe (Schwarz et al. 2016). Die Kombination von Chitin und Lignin in einem Material wurde jedoch bislang kaum untersucht. Es gibt nur wenige Berichte, die nachwiesen, dass eine Modifizierung von Chitin mit Lignin zu einer Verbesserung bei der Adsorption hydrophobischer organischer Verbindungen führt. Chitin-/Lignin-Verbundmaterialien stellen eine breite Palette von Anwendungsmöglichkeiten als Bio-Adsorber, Polymerfüller und weitere dar. Es wurde jedoch bis jetzt keine Berichte über dünne Lignin-/Chitin-Verbundfolie gefunden.

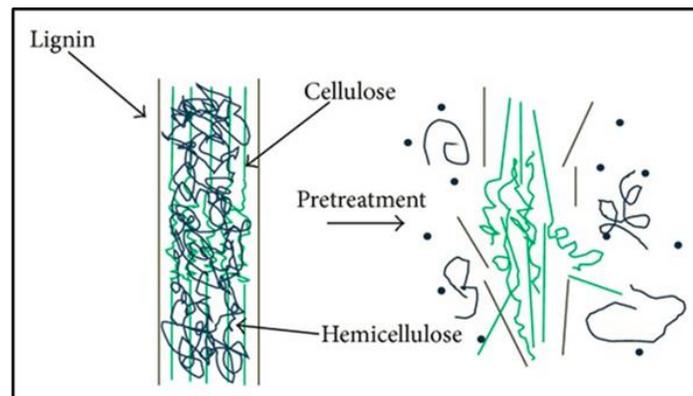


Abbildung 6. Durch chemische Behandlung kann das Lignin aus der pflanzlichen Zellwand herausgelöst werden.

Voraussetzungen – Planung – Ablauf

Der Ablauf ist:

- Synthese und Herstellung von ionischen Flüssigkeiten und der Mischungen mit weiteren Lösemittelzusatzstoffen
- Umfassende Löslichkeitstests mit Biopolymeren: Cellulose, Chitin, Lignin
- Charakterisierung der Flüssigkeiten
- Charakterisierung der Biopolymerlösungen in den ionischen Flüssigkeiten
- Ausfällen, Herstellen und Charakterisieren erster Kompositmaterialien
- Prototypische Herstellung der Kompositmaterialien im Spinnverfahren oder als Filme
- Charakterisierung der Kompositmaterialien
- Recyceln des Lösungsmittels

Material und Methoden

1. Chemikalien und Reagentien

Für die Untersuchungen wurden als Referenzbiopolymere mikrokristalline Cellulose (Merck) und Chitinpulver (α -Modifikation) aus Garnelenschalen (Sigma-Aldrich) verwendet. Die ionischen Flüssigkeiten (IL, Ionic Liquids Technologies Iolitec) wurde wie unten beschrieben vorbereitet. Alle anderen Chemikalien und Reagentien wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

2. Herstellung des Lösungsmittels und Wiederaufarbeitung

Vor der Verwendung wurden alle ILs im Hochvakuum (10^{-7} mbar) mit Hilfe einer Rotationspumpe und einer Öldiffusionspumpe getrocknet. Alle zur Herstellung von DES verwendeten Chemikalien wurden ebenfalls fünf Tage lang im Vakuum getrocknet und in dicht verschlossenen Glasgefäßen in einem Handschuhkasten unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Die Reinheit der synthetisierten ILs wurde mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie (NMR) von ^1H - und ^{13}C -NMR Messungen kontrolliert (Bruker Avance 300 Spectrometer; Frequenz: 300 MHz). Der Wassergehalt aller Proben wurde coulometrisch durch Karl-Fischer Titration (Mitsubishi CA-02, Japan) bestimmt.

3. Lösungsmethode

Polymerlösungen wurden durch Auflösen der entsprechenden Mengen an trockenen Polymeren (Cellulose und/oder Chitin) in entsprechenden Mengen an Lösungsmittel in dicht verschlossenen Glasgefäßen unter Stickstoffatmosphäre hergestellt, Tabelle 1. Proben wurden mit den zugehörigen Anfangskonzentrationen der beiden Polymere in den Mischungen codiert. So enthält, z.B. die Probe mit der Bezeichnung Ch0.5-Ce3.5 eine Mischung von 0,5 Gew.-%-Chitin- und 3,5 Gew.-%-Cellulosepulvern, zusammen in 96 Gew.-% 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetat (BmimOAc)-bioabbaubare Lösungsmittel (BL)-Lösungsmittel aufgelöst. Die Mischungen wurden bei Temperaturen zwischen 80 °C und 110 °C so lange gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops (Leitz Orthoplan) wurde das Auflösen des Polymers im entsprechenden Lösungsmittel bestätigt.

Tabelle 1. *Verschiedene Chitin-/Cellulose-Verbundproben aus der Auflösung der gewünschten Mengen von Chitin- und Cellulose -Pulvern in 76 Gew.-% BmimOAc und 20 Gew.-% BL. Jede Probe enthält insgesamt etwa 4 Gew.-% an Polymeren.*

Chitin (Gew.-%)	Cellulose (Gew.-%)	BmimOAc (Gew.-%)	BL (Gew.-%)	Bezeichnung
0,5	3,5	76	20	Ch0,5-Ce3,5
1	3	76	20	Ch1-Ce3
1,5	2,5	76	20	Ch1,5-Ce2,5
2	2	76	20	Ch2-Ce2
2,5	1,5	76	20	Ch2,5-Ce1,5

Eine andere untersuchte Lösemethode für beide Biopolymere war, dass zunächst beide Biopolymere getrennt in IL gelöst und diese nach vollständiger Auflösung gemischt wurden. Dazu wurde zunächst eine 8 Gew.-%ige klare Celluloselösung (0,4 g Cellulose) in BmimOAc (3,6g; 72 Gew.-%) und BL (1g; 20 Gew.-%) hergestellt. In analoger Weise wurde eine 2 Gew.-%ige klare Chitinlösung (0,2 g) in BmimOAc (7,8g; 78 Gew.-%) und BL (2g; 20 Gew.-%) erhalten. Dann wurden die beiden Lösungen in den zuvor bestimmten Massenverhältnissen vermischt, Abb. 7. Die Mischung wurde ein paar Minuten bei 90°C unter Rühren erhitzt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Die Proben wurden anhand der entsprechenden Massenverhältnisse der beiden Polymere in den Verbundmaterialien codiert, s.o.. So bedeutet z.B. Ch2-Ce8 die Probe mit 20 Gew.-% Chitin und 80 Gew.-% Cellulose. Die Codes der Proben aus der zweiten Methode unterschieden sich von den ersteren. Die Prozentsätze ihrer zugehörigen Lösungsmittel wurden nicht angegeben.

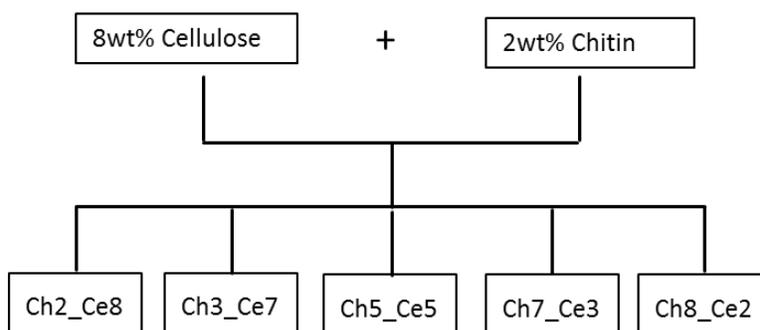


Abbildung 7. Verschiedene Chitin-/Cellulose-Verschmelzungen aus der Mischung von 8 Gew.-% Cellulose- und 2 Gew.-% Chitin-Lösungen, jeweils in den gewünschten Mengenverhältnissen. Die Proben wurden aufgrund der entsprechenden Massenverhältnisse der beiden Biopolymere in den Verschmelzungen codiert (wt% = Gew.-%).

Mit der ersten Methode könnten insgesamt bessere Lösungen erhalten werden, da sich die beiden Polymere sich in dem BmimOAc-BL-Lösungsmittel aufgrund synergistischer Effekte zusammen auflösen könnten. Aufgrund der hohen Molekularwerte der Biopolymere und insbesondere des Chitins zeigten die Lösungen jedoch eine zunehmende Viskosität mit dem steigenden Gehalt an Polymeren. Dadurch war die vollständige Auflösung erschwert. Dagegen hatte die zweite Methode im Vergleich zur ersten Methode zumindest zwei positive Effekte: Die Komposite konnten aufgrund der beiden gut aufgelösten Polymere in weitestgehend korrekten Mengenverhältnissen von Cellulose und Chitin präpariert werden. Die daraus resultierende Mischung mit variierenden Chitin-/Cellulose-Verhältnissen sind viel leichter herzustellen, selbst bei kleinen Mengen.

Die Auflösung des Chitinpulvers in den IL/BL-Mischungen wurde genauso durchgeführt wie oben beschrieben. Da das Lignin in Ethanol teilweise gelöst wird, wurde das unbehandelte Kraft-Lignin-Pulver zuerst zwei Tage lang einer Soxhlet-Extraktion mit Ethanol unterzogen. Dann wurde der nicht aufgelöste Teil bei 80 °C getrocknet und in einem Exsikkator aufbewahrt. Die Auflösung von der Chitin- und Lignin-Pulver mit dem IL/BL-Lösungsmittelsystem war wie folgt: 20 Gew.-% Lignin-Lösungen wurden aus Kraft-Lignin (1 g) in 60 Gew.-% BmimOAc (3 g) und 20 Gew.-% BL (1 g) hergestellt. In ähnlicher Weise wurden 2 Gew.-% klare Chitin-Lösungen aus Chitin (0,2 g) in 78 Gew.-% BmimOAc (7,8 g) und 20 Gew.-% BL (2 g) erzeugt. Die Lösungen wurden in einem Ölbad unter Rühren jeweils 2 Stunden bei 90 °C erhitzt. Dann

wurden die beiden Flüssigkeiten in den benötigten Massenverhältnissen vermischt, Abb. 8. Nach der Vermischung wurden sie erneut ein paar Minuten unter Rühren bei 90 °C erhitzt, um die Mischungen zu homogenisieren. Die Proben aufgrund der entsprechenden Massenverhältnisse der beiden Polymere in den Verbundmaterialien codiert. So bestand z.B. Ch5-Lig5 aus 50 Gew.-% Chitin und 50 Gew.-% Lignin.

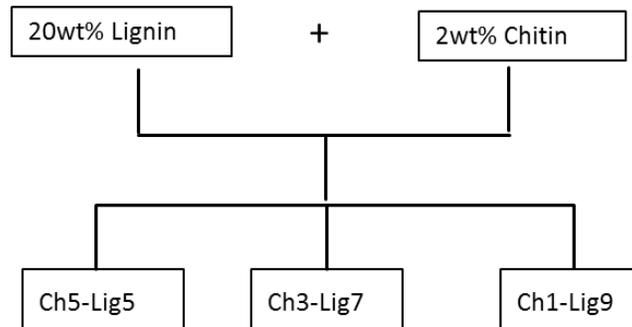


Abbildung 8. Verschiedene Chitin-/Lignin-Verbundproben aus der Mischung von 20 Gew.-% Lignin und 2 Gew.-% Chitin, jeweils in den gewünschten Mengen. Die Proben wurden aufgrund der entsprechenden Masseverhältnisse der beiden Polymere in den Verbundproben codiert (wt% = Gew.-%).

4. Rheologische Eigenschaften der Lösungsmittel und der Polymerlösungen

Die dynamische Viskosität des Lösungsmittels wurde mit Hilfe eines Kugelfallviskosimeters (Anton Paar, AMVn) im Temperaturbereich von 25 bis 110 °C bestimmt. Das Lösungsmittel befindet sich in einer geneigten Glaskapillare und die Rollzeit einer Edeltstahlkugel wird bei einem bestimmten Neigungswinkel gemessen. Die dynamische Viskosität η ergibt sich gemäß der folgenden Gleichung

$$\eta = K(\rho_{ball} - \rho_{sample})t$$

wobei K eine Kalibrierkonstante ist, die von Temperatur und Neigungswinkel abhängig ist. ρ_{ball} bezeichnet die Dichte der Kugel und ρ_{sample} die Dichte der Probe, die mit Hilfe eines Biegeschwingers (DMA 5000M, Anton Paar) gemessen wird; t ist die gemessene Rollzeit der Kugel in der Kapillare.

Das viskoelastische Verhalten der Polymerlösungen wurde mit einem Bohlin CVO 120 Rheometer (Malvern) bei verschiedenen Temperaturen (25-100 °C) untersucht. Alle Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre mit einem parallelen Plattensystem vermessen (Plattenabstand 600 μ m). Zuerst wurde der lineare viskoelastische Spannungsbereich mit Hilfe der Amplitudenveränderung bei konstanter Winkelgeschwindigkeit (rad/s) bestimmt. Danach wurde bei einer konstanten Scherspannung von 5 Pa die Frequenz im Bereich von 0,1 bis 40 rad/s verändert und die viskoelastischen Eigenschaften der Probe bestimmt: das Speichermodul G' beschreibt die elastischen Eigenschaften und das Verlustmodul G'' beschreibt die viskosen Eigenschaften, wobei die komplexe Viskosität η^* definiert ist als (Winkelgeschwindigkeit ω):

$$|\eta^*| = \sqrt{\left(\frac{G''}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega}\right)^2}$$

5. Struktur und thermische Untersuchungen von Lösungsmittel und Polymerlösungen

Die Struktur des Lösungsmittels wurde mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung (DLS: dynamic light scattering) untersucht. Als Messgerät stand ein Goniometer (CGS-II, ALV – Germany) mit 22-mW HeNe Laser (Wellenlänge $\lambda = 632.8$ nm; vertikal polarisiert) und Digitalkorrelator zur Verfügung. Um Staubpartikel zu eliminieren, wurden alle Proben durch eine 0,2 μm PTFE Membrane filtriert. Die Messtemperatur betrug 40 °C, die Meßzeit 300 s und der Streuwinkel 90°. Bei der Messung befand sich die Probe in einem Toluolbad.

Die Messung der thermischen Eigenschaften der Lösungsmittel und der Polymerlösungen erfolgte mit einem Perkin Elmer DSC 8000 (Differential Scanning Calorimetry: DSC) unter Stickstoffatmosphäre. Die Schmelztemperaturen der Proben wurden bei einer Heizrate von 20 °C/min, bei einer Equilibrierzeit von 3 Minuten bei 85°C und einer Abkühlungsrate von 5 °C/min bestimmt (Equilibrierzeit von 30 Minuten bei tiefen Temperaturen). Alle Proben wurden dreimal gemessen. Die Lösungen wurden mit der gleichen Methode vermessen, wobei die Heizrate 5 °C/min und die Abkühlungsrate 2 °C/min betrug. Der Beginn und das Maximum der Peaks wurden bestimmt.

Gelpermeationschromatographie (GPC, SECcurity GPC System, PSS, Mainz, Deutschland) wurde für die Molmassenbestimmung von Lignin angewandt. Die Messungen wurden bei 50 °C mit einer DMSO/0,075M LiNO₃-Lösung durchgeführt. Der Durchfluss betrug 0,4 mL/min. Das Polysaccharid Pullulan diente dabei als Kalibrierungssubstanz.

6. Herstellung der Materialien

Herstellung von Cellulose-/Chitin-Verbundfolien/-gele

Die Cellulose-/Chitin-Verbundfolien wurden folgendermaßen hergestellt: Jede der zuvor frisch hergestellten Lösungen (Methode 1 oder 2, jeweils 1 g) wurde in heißem Zustand auf eine Glasplatte gegossen und sofort dünn und gleichmäßig mithilfe eines Glasstabs mit einem Durchmesser von 5 mm ausgebreitet. Dann wurden sie bei Zimmertemperatur so lange stehengelassen, bis sich die Mixturen auf der Glasplatte abgekühlt und stabilisiert haben. Danach wurden sie für den Regenerationsprozess vorsichtig in ein Ethanolbad getaucht, wobei sich die Lösemittel IL/BL in dem Ethanol auflösen, wobei die Biopolymere koagulieren und den Biopolymerkompositfilm zurücklassen. Nachdem das gewonnene Material von der Glasplatte entfernt worden war, wurde es 24 Stunden lang einer Soxhlet-Extraktion mit Ethanol (100 mL) unterzogen, um die IL- und BL-Lösungsmittel vollständig aus den gewonnenen Folien zu entfernen. Die reine Cellulose-/Chitin-Verbundfolie hatte ein transparentes Aussehen. Dann wurden die Folien entfernt und zwischen zwei Teflonplatten gelegt und etwa zwei Tage lang unter den Umgebungsbedingungen stehen belassen. Nach der so durchgeführten Trocknung wurden dünne Verbundfolien erhalten.

Die Cellulose-/Chitin-Verbundgele wurden mit Hilfe einer Teflon-Form hergestellt. Die jeweilig frisch hergestellte Lösung (Methode 1 oder 2, 2 g) wurde im heißen Zustand in eine Spritze überführt. Dann wurden sie zur Gelbildung schnell in die Teflon-Form gegossen. Die Gele wurden sofort in ein Ethanolbad getaucht, wo sie für 12h belassen wurden. Nach der Entformung der Gele wurden sie 48 h in einem

Soxhlet-Apparat mit Ethanol (300 mL) extrahiert. Die Kompositgele wurden vorsichtig mit Druckluft bei Raumtemperatur getrocknet, um eine relativ gleichmäßige Form zu erhalten. Cellulose-RF und Chitin-RF bezeichneten jeweils reine regenerierte Cellulose- und Chitinfolien. Außerdem wurden als Vergleich die reinen Chitin- und Cellulosepulver als Chitin-NP und Cellulose-NP bezeichnet (Ausgangsmaterialien).

Herstellung der Chitin-/Lignin-Verbundfolien

Die Herstellung der Chitin-/Lignin-Verbundfolien erfolgte in analoger Weise. Das IL/BL-Lösungsmittelgemisch wurde durch wiederholten Austausch des Ethanolbades anstelle der Soxhlet-Extraktionen entfernt. Das Ethanolbad wurde für jede Probe in den ersten 4 Stunden alle 30 Minuten ausgetauscht, und dann zweimal pro Tag. Nachdem die Verbundfolien drei Tage lang im Ethanolbad gelegen hatten, wurden sie entfernt, zwischen zwei Teflonplatten gelegt und unter den Umgebungsbedingungen etwa zwei Tage getrocknet.

Recycling des ILs-BL-Lösungsmittelsystems

Um festzustellen, ob die zurückgewonnenen (recyclten) Lösungsmittel wiederverwendet werden könnten, wurden sie mittels $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen analysiert. Zuerst wurden die Ethanolextraktlösungen von der Soxhlet-Extraktion dem Rotationsverdampfer bei 45°C unterzogen, bis das Ethanol fast vollständig verdunstet war. Dann wurde der restliche Teil unter reduziertem Druck getrocknet und gewogen. Zuletzt wurden sie für die NMR-Analyse in d^6DMSO aufgelöst.

Chitin-Beschichtungen

Alle Cellulose wurde vor der Verwendung bei 70°C in einem Ofen 5 Tage lang getrocknet. Eine Chitin-Lösung wurde kurz auf 100°C erhitzt. Eine Seite des Cellulosefilms wurde mit dieser Chitinlösung in Kontakt gebracht und mit Hilfe einer Pinzette auf der Lösung bewegt, Abb. 9. Die mit Chitin bedeckten Filme wurden 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gelagert, damit es zu einer langsamen Gelierung der Chitinlösung kommt. Danach wurden die Materialien 2 Tage lang mit Ethanol und 2 Tage lang mit Wasser getränkt, um das Lösungsmittel zu entfernen und das Chitin weiter zu koagulieren. Die Filme wurden schließlich zwischen 2 Glasplatten bei Raumtemperatur getrocknet.

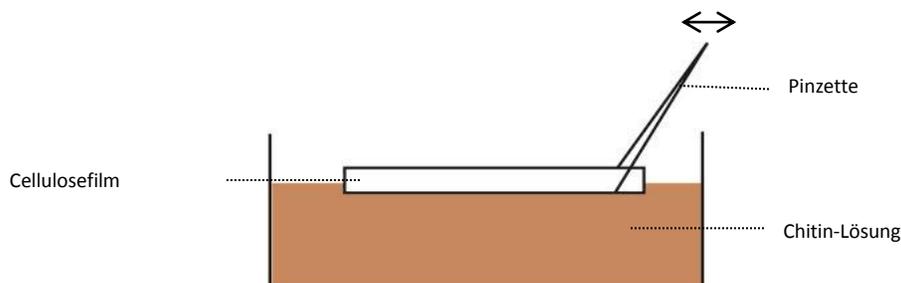


Abbildung 9. Schema der Chitin-Beschichtungsmethode des Cellulose Materials.

Spinnen der Fasern

Nach der Vorbereitung der Biopolymerlösungen wurden die Biopolymerfasern nach dem Verfahren des *Dry-Jet-Wet*-Spinnens erzeugt. Eine Laboratoriumsapparatur zum Spinnen wurde eigens dafür konstruiert, Abb. 10 dargestellt. Die Polymerlösung wird mit Hilfe von Stickstoffüberdruck (Manometer zur Druckkontrolle: 2) aus dem beheizten (13) Vorratsgefäß (5) durch die Einzelfadenspinndüse (6) gepresst. Mit den 2 Ventilen (3, 4), die zwischen der Stickstoffleitung und der Apparatur geschaltet sind, lässt sich der Stickstoffdruck regeln (3) und die Apparatur am Ende des Versuchs belüften (4). Beide lassen sich entweder mit der Hand bedienen oder elektronisch steuern (12). Nachdem die Lösung durch die Spinn-düse gepresst wurde, wird sie nach Durchlaufen einer etwa 0,5 cm langen Luftstrecke (7) in einem Wasserbad (9) extrudiert. In diesem Bad koaguliert die Lösung und bildet eine Faser. Zwei Walzen (8) im Wasserbad leiten den Faden zur eigentlichen Abnahmewalze (10) weiter, wo der gesponnene Faden mit einer konstanten Geschwindigkeit (elektronisches Steuersystem: 11) aufgewickelt wird. Schließlich wird der Faden gewaschen und auf der Rolle getrocknet.

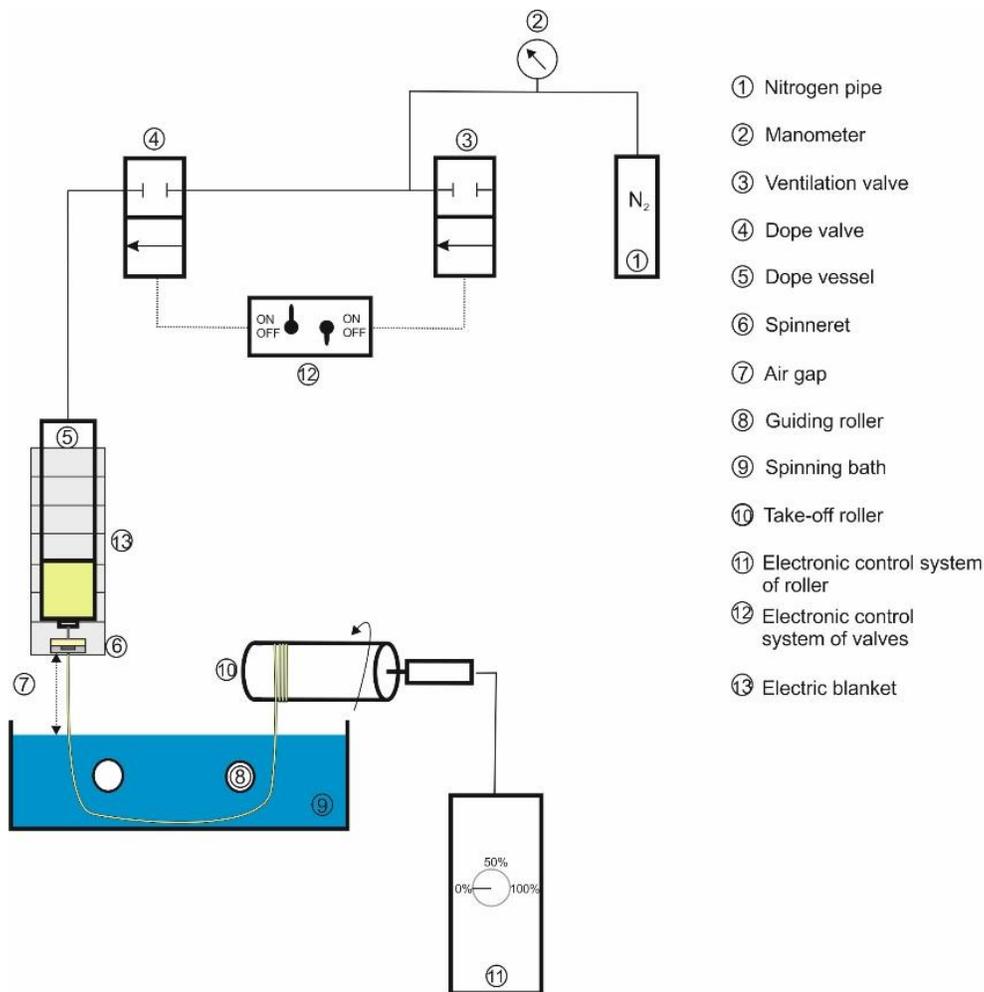


Abbildung 10: Schema der Faserspinnapparatur

Die Fasern werden mit einer 200 μm Einzelfadenspinndüse (viskose Lösungen) und mit einer 80 μm Einzelfadenspinndüse (weniger viskose Lösungen) erzeugt, Abb. 11). Die Sauberkeit der Spinndüse wurde vor jedem Experiment mit einem Mikroskop kontrolliert.

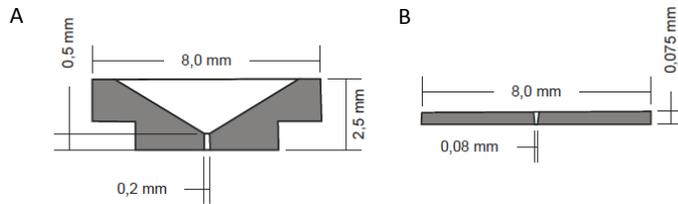


Abbildung 11. Schema der 200 μm (A)-/80 μm (B)-Einzelfadenspinndüse.

7. Charakterisierungsmethoden

Kompositfilme

Um die Zusammensetzung der erzeugten Materialien zu charakterisieren, wurden Infrarot (IR) Spektren im Bereich zwischen 400 und 4000 cm^{-1} aufgenommen. Als IR-Gerät diente ein Nicolet 380 FT-IR mit einem *Attenuated Total Reflectance* (ATR) Sensor, d.h. die Proben wurden gegen einen *Smart Diamond* ATR Sensor (Thermo Scientific) gepresst und vermessen.

Die Morphologie des Films wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM, DSM 940 A, Zeiss) im Sekundärelektronen-Bildmodus bei 10 kV erzeugt analysiert. Getrocknete Proben wurden auf Kohlenstoffklebefolien gegeben und mit Au/Pd oberflächenbeschichtet.

Die Kristallinität der Verbundfolienproben wurde durch einen mit einem eindimensionalen Hochgeschwindigkeitsdetektor (Rigaku, D/teX Ultra, Tokyo, Japan) und einem $\text{K}\beta$ -Folienfilter ausgestatteten Röntgendiffraktometer (Rigaku, MiniFlex 600, Tokyo, Japan) ermittelt. Die Röntgendiffraktogramme (XRD) wurden über den 2θ -Bereich von 5° - 35° mit einer Schrittbreite von $0,02^\circ$, einer Scangeschwindigkeit von $2^\circ/\text{min}$ und Cu- $\text{K}\alpha$ -Strahlung (40 kV, 15 mA) aufgezeichnet.

Die benetzenden Eigenschaften der Filme wurden durch die Messung des Kontaktwinkels zwischen einem Tropfen (z.B. Wasser) und dem Film bestimmt, Abb. 12. Kontaktwinkel kleiner als 90° zeigen eine gute Benetzung an, während Kontaktwinkel größer als 90° eine schlechte Benetzung bedeuten. Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem P1 Goniometer (Erna Inc., Japan) durchgeführt. Ein Tropfen von etwa 2 μL wurde mit Hilfe einer Mikropipette (Hamilton Company, USA) auf die Probenoberfläche platziert. Außerdem wurde die Adsorptionszeit jedes Tropfen gemessen.

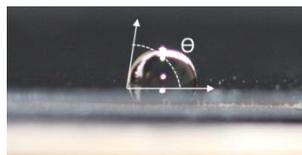


Abbildung 12: Bestimmung des Kontaktwinkels (θ) eines Wassertropfens auf einer Probenoberfläche.

Die Fähigkeit von Wasser, den Kompositfilm zu durchdringen, wurde mit Permeabilitätsmessungen untersucht. Eine Versuchsanordnung wurde entwickelt, bei dem der Film in Kontakt mit zwei verschiedenen Lösungen (Wasser und Ethyllactat) ist. Ethyllactat wurde wegen seiner vollständigen Mischbarkeit mit Wasser und seiner Eigenschaft als "grünes Lösungsmittel" (Bioabbaubarkeit, geringen Toxizität, nicht krebserregender und nicht fruchtschädigender Eigenschaften, geringen Flüchtigkeit) ausgewählt (Dandia et al. 2013). Abb. 13 zeigt den entsprechenden Versuchsaufbau. Zwei Plexiglasbehälter ($V = 9 \text{ mL}$) besitzen ein kreisförmiges Loch (Durchmesser 3 mm) in 1,2 cm Höhe. Um diese Löcher sind Dichtungsringe (grün und schwarz) angeordnet. Der Film wird vor diese Löcher zwischen die beiden Zellen platziert, welche dann so fixiert werden, dass das ganze System abgedichtet ist. Danach werden beide Zellen gleichzeitig mit 8 mL Wasser bzw. Ethyllactat gefüllt und unter Rühren 7 h in einem auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$ thermostatisierten Raum aufbewahrt. Während des Versuches werden aus beiden Zellen gleichzeitig mehrmals Proben von $150 \text{ }\mu\text{L}$ genommen. Der Wassergehalt aller Proben wird mit Hilfe einer Karl-Fischer-Titration (870 KF Titrino plus, Metrohm) bestimmt.

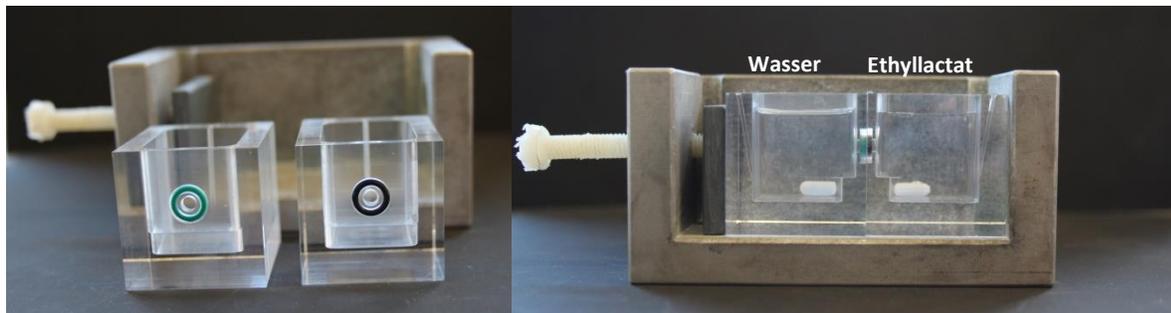


Abbildung 13: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Wasserpermeabilität der Filme.

Die Fähigkeit von Wasser, die Filme zu durchdringen, wurde mit Hilfe der Permeabilität $P_{\text{H}_2\text{O}}$ charakterisiert. Diese Permeabilität ($P_{\text{H}_2\text{O}}$ in cm/min) ist definiert als

$$J_{\text{H}_2\text{O}} = -P_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{\Delta C_{\text{H}_2\text{O}}(\text{cells})}{V}$$

wobei $J_{\text{H}_2\text{O}}$ den Fluss von Wasser bezogen auf die Einheitsfläche bezeichnet ($J_{\text{H}_2\text{O}}$: $\text{g}\cdot\text{cm}^{-5}\cdot\text{min}^{-1}$), $\Delta C_{\text{H}_2\text{O}}(\text{cells})$ bezeichnet die Differenz der Wasserkonzentration zwischen den beiden Zellen in g/cm^{-3} und V ist das entsprechende Volumen (cm^3). Der Fluss wurde gemäß der folgenden Gleichung berechnet:

$$J_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{A} \times \frac{\partial C_{\text{H}_2\text{O}} \text{ in EL cell}}{\partial t}$$

A bezeichnet die Fläche des Films, die in Kontakt mit beiden Lösungen ist (cm^2), $C_{\text{H}_2\text{O}} \text{ in EL cell}$ ist die Konzentration des Wassers in der Ethyllactat-Zelle (g/cm^{-3}) und t die Zeit (min). Für die Berechnung des Permeabilitätskoeffizienten wurden die Messwerte bei 120, 180, 300 und 420 min verwendet.

Die Oberflächenstruktur der Fasern wurde mit einem Mikroskop (Nikon Eclipse E400, Japan) untersucht, das mit einer Digitalkamera (Canon EOS 650D, Japan) verbunden ist. Um scharfe Aufnahmen zu erhalten, wurden mehrere Bilder der gleichen Probe aufgenommen und auf verschiedene Bereiche fokussiert.

Diese Bilder wurden dann mit dem Programm "*Zerene Stacker*" überlagert, um Fokusunterschiede auszugleichen.

Die mechanischen Eigenschaften und die Querschnitte wurden durch das analytische Labor von Kelheim Fibres erstellt. Der Feinheitsgrad, die Ausdehnung bei Bruch und die Zugstärke der Fasern wurden mit einem Textechno *tensile tester* (Fafegraph HR, Germany) bestimmt. Die Fasern wurden mit einem Mikrotom geschnitten und der Querschnitt mit einem Mikroskop bestimmt.

Darstellung und Bewertung der Ergebnisse

1. Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens in umweltfreundlichen, grünen Lösungsmitteln

Die Löslichkeit von mikrokristalliner Cellulose (MCC) und α -Chitin in verschiedenen Lösungsmitteln wie IL, DES und einigen anderen wurde bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefasst. Der Polymerisationsgrad (DP) ist die mittlere Zahl von Monomeren im Polymer. Nach Messungen der Grenzviskosität in N,N-Dimethylacetamid hat die MCC einen gemessenen DP von 124. Das α -Chitin aus Garnelenschalen zeigt einen DP von 1690. Daher haben wir uns auf diese beiden Biopolymere konzentriert, weil die DP relativ niedrig sind und deshalb das Auflösen der Polymere erleichtert sein sollte. Das Molekulargewicht des Kraft-Lignins wurde durch GPC bestimmt. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) betrug gerundet 600, und das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) etwa 4540. Die Polydispersität, als die Breite der Molmassenverteilung, ist mit 7 relativ hoch.

Was die ILs betrifft, zeigte sich, dass das einzig effektive Lösungsmittel, das zugleich Cellulose und Chitin in genügender Menge (5-10 Gew.-%) auflösen kann, BmimOAc ist. Es löste 10 Gew.-% MCC und 3 Gew.-% α -Chitin, wobei klare Lösungen erhalten wurden, Abb. 14. 1-Allyl-3-methylimidazolium Bromid (AmimBr) löst nur Chitin (bis zu 5 Gew.-%) und 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetat (EmimOAc) hauptsächlich Cellulose (>10Gew.-%) und nur wenig Chitin (<1Gew.-%).

Aus den verschiedenen Versuchen ergibt sich, dass die Anionen in den ILs gute Wasserstoffbrückenakzeptoren (Acetat, Bromid) sein müssen, um mit den Wasserstoffbrücken der Polymere in Konkurrenz treten zu können. Große, nichtkoordinierende Anionen wie Hexafluorophosphat und Terafluoroborat können dagegen das Wasserstoffbrückennetzwerk der Polymere nicht aufbrechen. Kationen, die Hydroxylgruppen oder lange Alkylketten beinhalten verhindern ebenfalls eine Auflösung der Polymere, weil sie entweder stark mit den Anionen wechselwirken oder aus sterischen Gründen nicht zwischen die Polymerketten eindringen können.

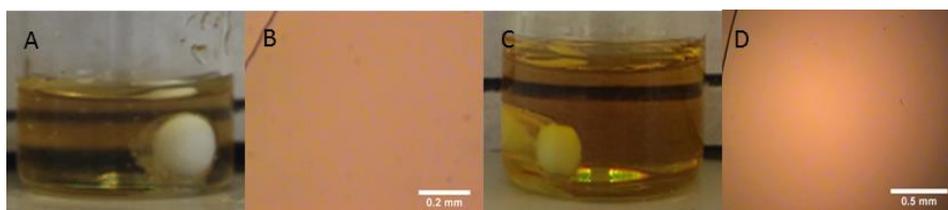


Abbildung 14: (A) 3 Gew.-% α -Chitin in BmimOAc gelöst, (B) dieselbe Lösung zwischen Polarisationsfiltern, (C) 10 Gew.-% Mikrokristalline Cellulose gelöst in BmimOAc und (D) dieselbe Lösung im Polarisationsmikroskop. Die weißen Objekte in A und C sind die Magnetstößel.

Die negativen Ergebnisse, was das Lösungsverhalten in sogenannten tiefen Eutektika (*Deep Eutectic Solvents* DES) betrifft, lässt sich durch die starken Wasserstoffbrückenbindungen im Lösungsmittel selbst und auch durch ihre hohen Viskositäten erklären. In DES quellen die Cellulose- und Chitinpolymere lediglich, lösen sich aber nicht auf.

In weiteren biobasierten Lösungsmittel wie Ethylacetat, Ethyllactat, Dimethylfuran, γ -Valerolacton, γ -Butyrolacton. γ -Hexalacton, 2-Methylfuran und 2-Methyltetrahydrofuran bilden sie nicht genügend starke oder gar keine Wasserstoffbrückenbindungen mit den Polymeren aus, selbst wenn γ -Valerolacton mit Thioharnstoff oder Lithiumchlorid gemischt wird. Die starken Basen N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) und Tetrabutylphosphoniumhydroxid werden in der Literatur als gute Lösungsmittel für Cellulose beschrieben, lösen aber das Chitinnetzwerk nicht auf (Fink et al. 2001, Abe et al. 2012).

Tabelle 1: Lösung von mikrokristalliner Cellulose und α -Chitin in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten.

ILs	Strukturen	Löslichkeit(Gew.-%)		Stärken (+) / Schwächen (-) der ILs
		Mikrokristalline Cellulose	α -chitin	
1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetat		>10	<1	(+) Löst Cellulose/Chitin (Bocek et al. 2012), Acetat: starker-H-Brücken Akzeptor (-) Giftig, wenig bioabbaubar
1-Allyl-3-methylimidazolium Bromid		Nicht löslich	5	(+) Löst Chitin (Prasad et al. 2009), Bromid: moderater H-Brücken Akzeptortyp (-) Giftig, wenig bioabbaubar
1-Butyl-3-methylimidazolium Acetat		>10	3	((+) Löst Cellulose/Chitin (Bocjek et al. 2013), Acetat: starker-H-Brücken Akzeptor (-) Giftig, wenig bioabbaubar
1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat/ 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat		Nicht löslich Nicht löslich	Nicht löslich Nicht löslich	(-) Giftig (HF-Bildung durch Feuchte)
Imidazolium formiate/ Imidazolium propanoate/ Imidazolium butyrate/ Imidazolium pentanoate/ Imidazolium heptanoate		Nicht löslich Nicht löslich Nicht löslich Nicht löslich	Nicht löslich löslich Nicht löslich löslich Nicht löslich löslich Nicht löslich	(+) Protische IL (Graeves und Drummond 2008), leicht herstellbar, geringe Viskosität (-) Giftig, wenig bioabbaubar

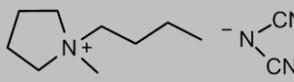
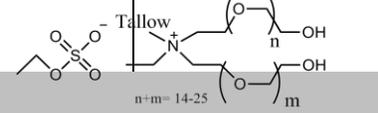
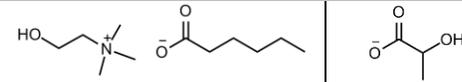
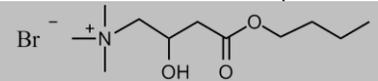
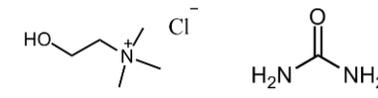
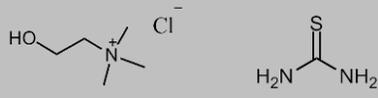
N-Methyl-N-butylpyrrolidinium dicyanamid		Nicht löslich	Nicht löslich	(+) Geringe Viskosität (Deng et al. 2008) (-) Giftig, wenig bioabbaubar
Ethylammonium formiat/ Butylammonium formiat		Nicht löslich Nicht löslich	Nicht löslich Nicht löslich	(+) Protisches ILs (Graeves und Drummond 2008), formiate: geringere Toxizität als Imidazolium oder Pyridinium-basierte ILs, leicht herstellbar
Tetraalkyl ammonium sulfat (Ammoeng® 102)		Nicht löslich	Nicht löslich	(+) Reasonable price, low toxicity (-) Contains OH groups and oligoethylenglycol units of very long chain lengths
Cholinhexanoate/ Cholinelactat		Nicht löslich Nicht löslich	Nicht löslich Nicht löslich	(+) Aus nachwachsenden Rohstoffen, biocompatibel, bioabbaubar, geringe Toxizität (-) enthält OH-Gruppen
Butylcarnitin Bromid		Nicht löslich	Nicht löslich	(+) Aus nachwachsenden Rohstoffen, biocompatibel, bioabbaubar, geringe Toxizität (-) enthält OH-Gruppen

Tabelle 3: : Lösung von mikrokristalliner Cellulose und α -Chitin in verschiedenen Tiefen Eutektischen Mischungen (DES).

DES	Strukturen	Löslichkeiten (Gew.-%)		Stärken (+) / Schwächen (-) der DES
		Mikrokristalline Cellulose	α -Chitin	
Cholinchlorid/Harnstoff (molar ratio 1:2)		Nicht löslich	Nicht löslich	(+) leicht herzustellen, umweltfreundlich, günstig (-) hohe Viskosität, Starke H-rücken-Bildung, enthält OH-Gruppen
Cholinchlorid/Thioharnstoff (1:2)		Nicht löslich	Nicht löslich	(+) leicht herzustellen, umweltfreundlich, günstig (-) hohe Viskosität, Starke H-rücken-Bildung, enthält OH-Gruppen

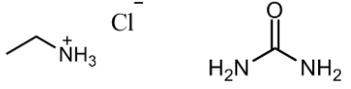
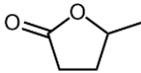
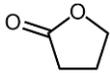
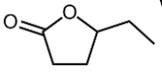
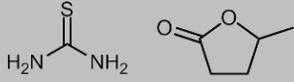
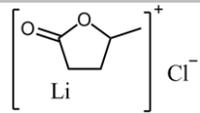
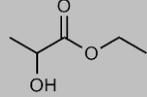
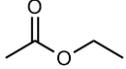
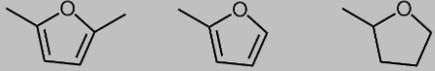
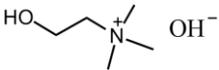
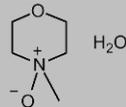
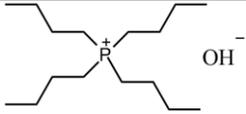
Ethylammoniumchlorid/ Harnstoff (1:2)		Nicht löslich	Nicht löslich	(+) leicht herzustellen, umweltfreundlich, günstig (-) hohe Viskosität, Starke H-rücken-Bildung, enthält OH-Gruppen
Betain/ Harnstoff (1:2)		Nicht löslich	Nicht löslich	(+) leicht herzustellen, umweltfreundlich, günstig (-) hohe Viskosität, Starke H-rücken-Bildung, enthält OH-Gruppen

Tabelle 4: Lösung von mikrokristalliner Cellulose und α -Chitin in verschiedenen andern Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Strukturen	Löslichkeiten (Gew.-%)		Stärken (+) / Schwächen (-) der Lösungsmittel
		Mikrokristalline Cellulose	α -Chitin	
γ-Valerolacton		Nicht löslich	Nicht löslich	(+) aus nachwachsenden Rohstoffen, stabil unter Normalbedingungen, nicht-giftig (Alonso et al. 2013)
γ-Butyrolacton		Nicht löslich	Nicht löslich	(+) in Wein enthalten, hoher Siedepunkt
γ-Hexalacton		Nicht löslich	Nicht löslich	(-) wird zu γ -Hydroxybuttersäure (GHB, Droge) metabolisiert (Marinetti 2001) (+) Lebensmittelzugelassener Geruchs- und Duftstoff (-) hohe Kosten
8 Gew.-%/ 15 Gew.-% Thioharnstoff in γ-Valerolacton		Nicht löslich Nicht löslich	Nicht löslich Nicht löslich	(+) Löst Cellulose und Chitin (Zheng et al 2002)
2 Gew.-% Lithiumchlorid in γ-Valerolacton		Nicht löslich	Nicht löslich	(+) Dimethylacetamid/LiCl lost sehr gut Cellulose und Chitin (Marson und El Seoud 1999), γ -Valerolacton kann das giftige Dimethylace-

tamid ersetzen

Ethyl lactat		Nicht löslich	Nicht löslich	(+) aus nachwachsenden Rohstoffen, bioabbaubar (Dandia et al. 2013)
Ethyl acetate		Nicht löslich	Nicht löslich	(+) aus nachwachsenden Rohstoffen (-) flüchtig unter Normalbedingungen, niedriger Siedepunkt
Dimethylfuran/ 2-Methylfuran/ 2-Methyltetrahydrofuran		Nicht löslich Nicht löslich Nicht löslich	Nicht löslich Nicht löslich Nicht löslich	(+) aus nachwachsenden Rohstoffen (Wang et al. 2014) (-) niedrige Siedepunkte
Cholinhydroxid (45 Gew.-% H₂O)		Nicht löslich	Nicht löslich	(+) starker H-Brücken Akzeptor, starke Base (-) stabil nur bei tiefen Temperaturen, enthält viel Wasser
N-Methylmorpholin-N-oxid Monohydrate		>10	Nicht löslich	(+) Lösemittel für den großindustriellen Lyocell process (Gannon et al. 2004), starke N-O Dipole, nicht giftig (-) teuer, thermisch sensitiv
Tetrabutylphosphonium hydroxid (60 Gew.-% of H₂O) / Tetrabutylphosphonium hydroxide (40 Gew.-% of H₂O)		5 >10	Nicht löslich Nicht löslich	(+) Löst Cellulose, geringe Viskositäten, starker H-Brücken Akzeptor, starke Base (Abe et al. 2012) (-) Korrosiv

Imidazolium-basierte ILs sind nicht ungiftig und schlecht bioabbaubar (Docherty und Kupla 2005). Das Ziel eines vollkommen „grünen“ Lösungsmittels wurde damit in diesem Projekt nicht ganz erreicht. Um das System trotzdem so umweltverträglich wie möglich zu machen und die Löslichkeiten der Polymere noch weiter zu vereinfachen, wurde ein biobasiertes Co-Lösungsmittel während der Auflösungsprozesse hinzugefügt.

Verschiedene bio-basierte Lösungsmittel kamen in die nähere Wahl. Es stellte sich schnell heraus, dass nur BL vielversprechend war, die anderen Lösungsmittel schieden aus verschiedenen Gründen aus, zum Beispiel auf Grund hoher Viskosität, Reaktivität mit den Polymere oder zu großer Dampfdruck.

Es wurde gefunden, dass in Mischungen von BmimOAc mit BL signifikante Mengen von Cellulose (5 Gew.%) und Chitin (1 Gew.%) gelöst werden können, Abb. 15. Interessanterweise konnte viel mehr BL zu dem IL dazu gegeben werden (65 Gew.%), um einen nennenswerte Menge Cellulose zu lösen als um Chitin zu lösen. Offensichtlich unterstützt BL aktiv den Auflösungsprozess von Cellulose durch Brechen ihrer Wasserstoffbrückenbindungen, während es sich gegenüber Chitin neutral verhält. In jedem Fall verbessern diese signifikanten Mengen von BL erheblich die Nachhaltigkeit der gewählten Lösungsmittel.

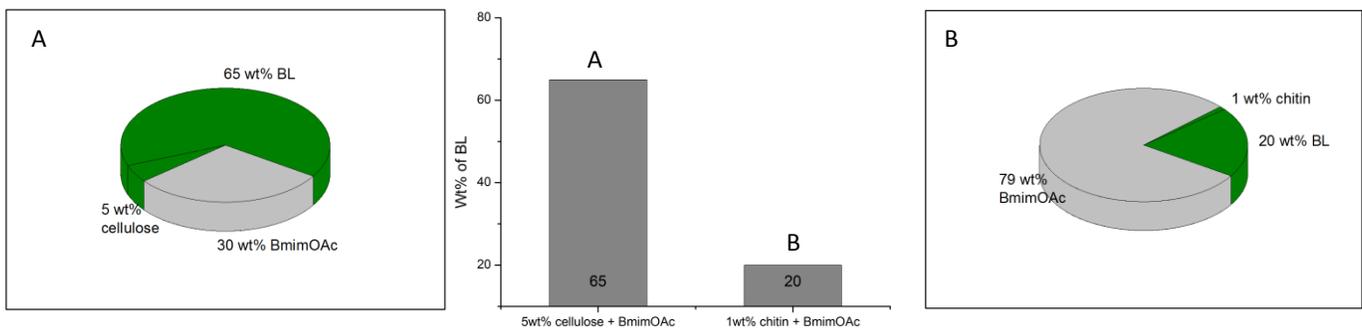


Abbildung 15: BL-Toleranz um (A) 5 Gew.-% Cellulose in BmimOAc, and (B) 1 Gew.-% Chitin in BmimOAc zu lösen. Die Diagramme zeigen den Gehalt von nachhaltigem Lösungsmittel (Gew.-%) in der jeweiligen Lösung.

Der Einsatz dieses sehr polaren (Dipolmoment >4) und aprotischen Lösungsmittels hat auch einen weiteren Vorteil, es verringert signifikant die Viskosität von BmimOAc, Abb. 16. Damit ist in den BmimOAc/BL-Mischungen der Massentransport erleichtert und die Auflösung der Polymere geht leichter und schneller. Im Allgemeinen werden die Polymere wegen der hohen Viskositäten bei hohen Temperaturen um die 100 °C gelöst. Mit dem Hinzufügen von BL kann diese Temperatur erheblich verringert werden, was wiederum Energiekosten spart.

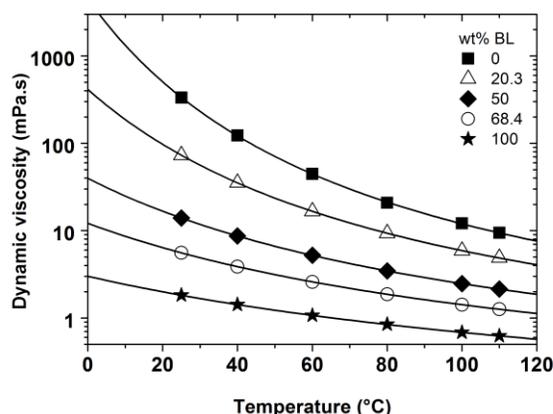


Abbildung 16: Dynamische Viskosität von BmimOAc, von Mischungen von BmimOAc/BL mit 20,3; 50; 68,4 Gew.% BL und von reinem BL als Funktion der Temperatur. Die Linien sind Anpassungen mit Hilfe der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung.

Da die Rheologie einen wichtigen Einfluss auf die Polymerverarbeitung hat, wurden rheologische Eigenschaften der Lösungen mit und ohne BL untersucht. Zwei Lösungen wurden ausgewählt, um das viskoelastische Verhalten von Chitinlösungen zu vergleichen: 1) 1 Gew.-% α -Chitin gelöst in BmimOAc und (2) 1 Gew.-% α -Chitin gelöst in 20 Gew.-% BL und 79 Gew.-% BmimOAc, und die Messungen wurden bei 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C, und 100 °C durchgeführt. Wie Abb. 17 zeigt, wurden für alle Lösungen scherverdünnendes Verhalten beobachtet. Erwartungsgemäß sank die Viskosität mit zunehmender Temperatur. Um den Einfluss von BL zu verdeutlichen, ist in Abb. 18 die komplexe Viskosität bei einer Winkelgeschwindigkeit von 1.18 Rad/s aufgetragen. Die Viskositätsabnahme durch das Hinzufügen von BL ist bei niedrigeren Temperaturen etwas stärker ausgeprägt. Die Viskosität einer 1%igen Chitinlösung in der reinen IL bei 100 °C entspricht etwa der Viskosität der gleichen Menge Chitins in der BmimOAc/BL-Lösung bei 80 °C.

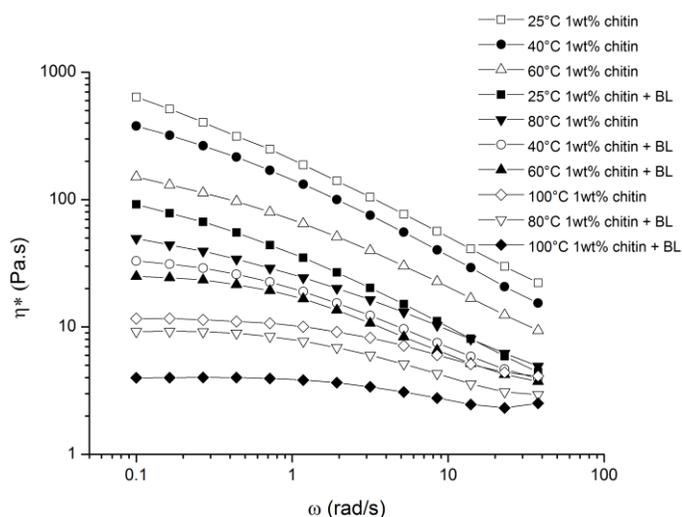


Abbildung 17: Komplexe Viskosität als Funktion der Winkelgeschwindigkeit für eine Ein-gewichtsprozentige α -Chitin-Lösung in BmimOAc (offene Symbole) und in einer BmimOAc/BL-Mischung (79:20 Gew.-%, dunkle Symbole) bei verschiedenen Temperaturen.

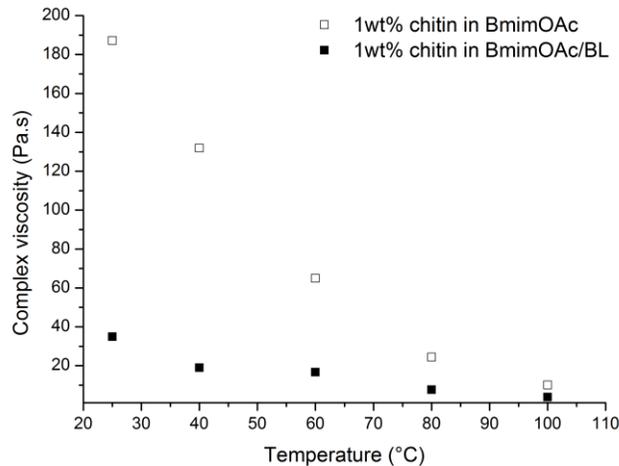


Abbildung 18: Komplexe Viskosität bei einer Winkelgeschwindigkeit von 1.18 rad/s einer 1%igen α -Chitin-Lösung in BmimOAc (offene Quadrate) und in BmimOAc/BL (79/20 Gew.-%, dunkle Quadrate) bei verschiedenen Temperaturen.

Die Änderungen der dynamischen Module, d.h. des Speichermoduls (G') und des Verlustmoduls (G'') für die beiden Chitinlösungen als Funktion der Winkelgeschwindigkeit bei 25 °C sind in Abb. 19 aufgetragen. G' beschreibt den elastischen, G'' den viskosen Anteil. Wie es typisch für ein Polymergel ist, überwiegt bei niedrigen Frequenzen der viskose, bei hohen der elastische Anteil (Mezger 2006). Durch Hinzufügen von BL sinken die Werte der Module und der Crossover-Wert ($G'=G''$) verschiebt sich von 0,5 zu 1,2 Rad/s. BL macht also die Chitinpolymerketten zugleich flexibler und mobiler. Für die anderen Temperaturen wurden entsprechende Beobachtungen gemacht.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Hinzufügen von BL die Viskositäten herabsetzt und es damit möglich macht, die Lösungen bei niedrigeren Temperaturen herzustellen. Aus diesem Grund wurden auch alle späteren Hybridmaterialien aus BmimOAc/BL-Mischungen erzeugt.

Parallel dazu haben wir auch Cellulose in NMMO-Monohydrat (NMMO mono) und verschiedenen Co-Lösungsmitteln aufgelöst. Zunächst wurden wieder die maximalen Polymerlöslichkeiten bei verschiedenen Additivkonzentrationen gemessen. Darüber hinaus wurden dynamische Lichtstreuungsmessungen (DLS) durchgeführt, um den Einfluss der Co-Lösungsmittel auf die Struktur von NMMO mono zu untersuchen. Schließlich wurden auch die rheologischen Eigenschaften und thermischen Stabilitäten eingehend charakterisiert. Es wurden unter verschiedensten experimentellen Bedingungen Cellulosefasern aus diesen Lösungen erzeugt. Die erhaltenen, sehr vielversprechenden Ergebnisse sind in einer Erfindermeldung zusammengefasst und zum Patent angemeldet und werden deshalb hier nicht näher beschrieben.

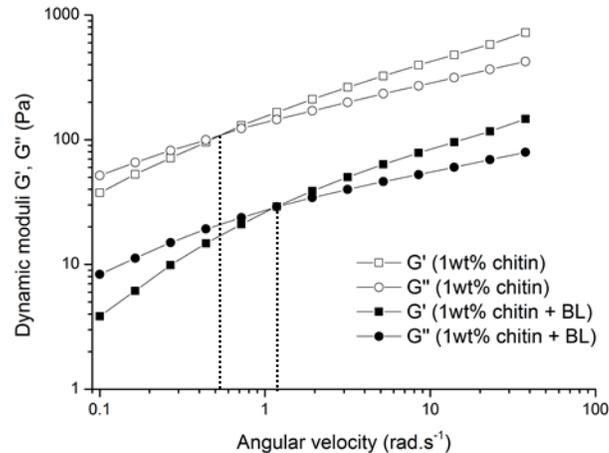


Abbildung 19: Speichermodul (G' , quadratische Symbole) und Verlustmodul (G'' , runde Symbole) als Funktion der Winkelgeschwindigkeit für Lösungen von 1% Chitin in BmimOAc (offene Symbole) und in BmimOAc/BL (ausgefüllte Symbole), gemessen bei 25 °C.

2. Herstellung neuer Materialien aus den nachhaltigen Biopolymeren Cellulose und Chitin

Mit Hilfe der Auflösung der Biopolymere in geeigneten Systemen und deren Lösungen lassen sich sehr viele Materialbildungsprozesse durchführen. In diesem Projekt wurden hauptsächlich zwei Strategien verfolgt, um Biopolymer-Kompositmaterialien herzustellen:

- Regenerierung/Formgebung von Chitin- und Cellulosekompositen zu Filmmaterialien, dreidimensionalen Gelen und Beschichtungen mit den gelösten Polymeren.
- Beschichtung von Cellulosematerialien mit gelöstem Chitin.

Biopolymer-Kompositfilme und -gele

Die Chitin-/Cellulose-Verbundfolien waren nach dem Soxhlet-Prozess fast alle transparente gelartige Materialien, Abb. 20. Die Gele hatten nach der Trocknung ein mehr oder weniger weißes Aussehen entsprechend ihrer Dicken. Alle von ihnen waren nach der Trocknung bei Raumbedingungen geschrumpft und erschienen transparent, jedoch mit einer leichten gelben Färbung. Es wurde festgestellt, dass die Verbundfolien/-gele vor und nach der Trocknung elastische Materialien waren, Abb. 20e und 20f. Nach der Trocknung waren sie insgesamt fester.

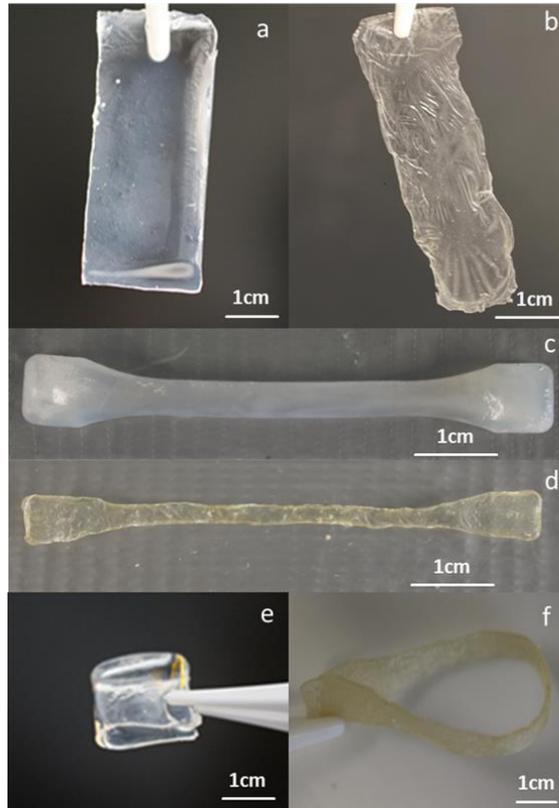


Abbildung 20: Ausgewählte Beispiele an Cellulose Chitin Verbundmaterialien: Ch3-Ce7-RF (a), Ch5-Ce5-RG (c), Ch3-Ce7 -RG(d)) und nach Raumtrocknung (Ch7-Ce3-RF(b), Ch5_Ce5-RF(e), Ch8-Ce2 -RG(f))

Reines Kraft-Lignin konnte aus 20 Gew.-%igen Lösung in BmimOAc-BL nicht regeneriert werden, um ein gelartiges Material zu erhalten, Abb. 21a. Durch Zusatz von Chitin konnten dünne Lignin/Chitin-Folien erzeugt werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Chitin-/Lignin-Verbundfolien mit steigendem Chitingehalt fester und homogener wurden. Besonders die Ch5-Lig5-Folie mit einem Gehalt von 50 Gew.-% Chitin zeigte eine gute Durchmischung und transparente Erscheinung, Abb. 21d. Die braune Farbe der Folien wird durch das Lignin hervorgerufen.

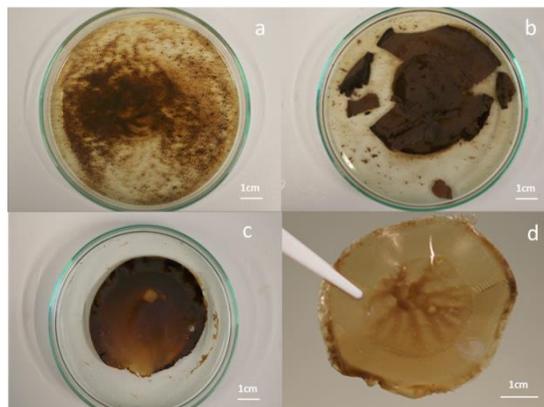


Abbildung 21: Fotografien von regenerierten Proben mit diversen Lignin-/Chitin-Zufuhrmassenverhältnissen aus dem Ethanolbad (20Gew.-%Lignin (a), Ch1-lig9-RF (b), Ch7-Lig3-RF (c), Ch5-Lig5-RF (d))

Um den Grad der N-Acetylierung des Chitins in den Verbundmaterialien zu ermitteln, wurden Proben mit der Elementaranalyse und ATR-FTIR-Spektroskopie untersucht. Die Bestimmung des DA-Wertes aus den Massen- bzw. Atomprozenten für Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Wasserstoff (H) aus den Cellulose-/Chitin-Verbundmaterialien ist relativ schwierig. Daher wurden die trockenen regenerierten Chitinmaterialien gemessen, die durch die Auflösung von reinem 1 Gew.-%, 2 Gew.-% und 3 Gew.-%-Chitinpulver in der gewünschten Konzentration von BmimOAc-BL-Lösungsmitteln hergestellt wurden. Die Proben wurden als Chitin_R1, Chitin_R2, Chitin_R3 jeweils entsprechend ihrer Massenverhältnisse benannt. Die DA-Werte wurden über das N/C-Verhältnis aus der theoretischen Molekularformel des Chitins berechnet ($C_8H_{13}NO_5$, Tab. 5).

Tabelle 5: Ergebnisse der Elementanalysen (EA) in Massenprozent (Ma%) der einzelnen Elemente der regenerierten Chitinfolie und des reinen Chitinpulvers

	C (Ma%)	H (Ma%)	N (Ma%)	O (Ma%)
Chitin_NP	45,522	6,947	6,631	36,570
Chitin_R1	41,390	6,154	5,830	32,079
Chitin_R2	37,896	5,727	5,435	33,177
Chitin_R3	40,706	6,139	5,867	34,277

Die ATR-FTIR-Spektren zeigen, Abb. 22, dass die regenerierten Proben (Chitin_R1, Chitin_R2, Chitin_R3) ähnliche Signale wie das reine Chitinpulver aufweisen. Die beiden Bereiche bei 1655 und 1625 cm^{-1} beziehen sich jeweils auf die Streckschwingung von C=O und C-N des Amids I, die für das Chitin mit der N-Acetylgruppe typisch sind. Tatsächlich sind diese beiden Bereiche die wichtigsten Bereiche für die Unterscheidung zwischen Chitin und Chitosan. Je geringer der DA im Chitin, desto höher die Absenkung in der Adsorption des Bereichs bei 1655 cm^{-1} . Der Bereich bei 3450 cm^{-1} der Streckung von O-H. Für eine gut getrocknete Probe entspricht diese Absorption den intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in den Proben. Sie erscheint immer als eine breites Signal.

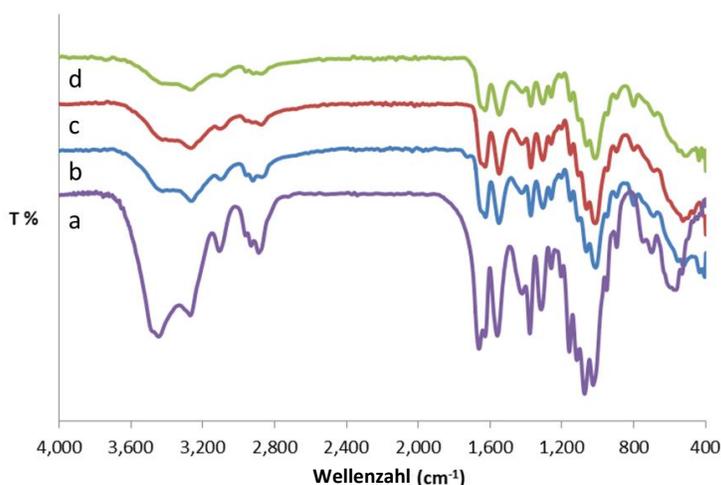


Abbildung 22: ATR- FTIR-Spektrum der regenerierten Chitinfolie und des rohen Chitinpulvers (chitin_NP (a), chitin_R1(b), chitin_R2(c), chitin_R3(d))

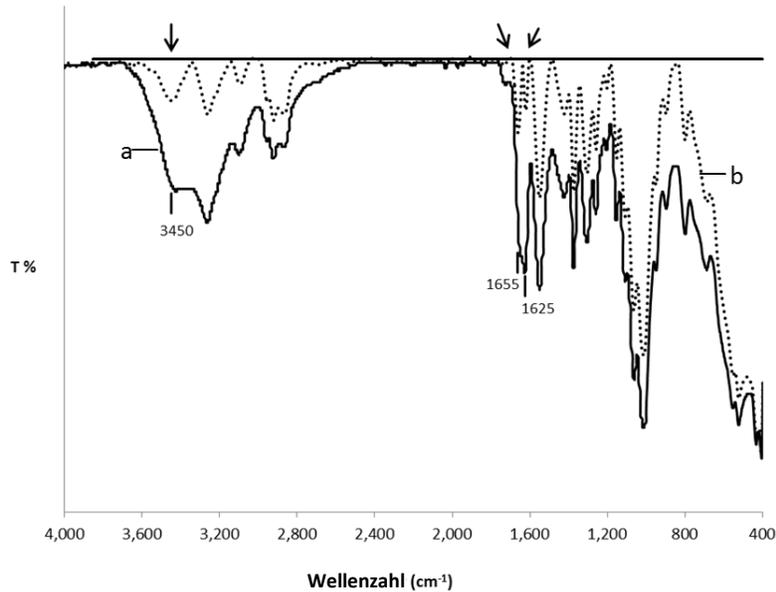


Abbildung 23: ATR- FTIR-Spektrum der regenerierten Chitinfolien und seine Referenzkurven mit der entsprechenden Basislinie (chitin_R2 (a), Referenz chitin_R2(b))

Auf der Basis der obigen ATR-FTIR-Spektren konnte der DA-Wert des Chitins durch die vorgeschlagene Gleichung (Kasaai et al. 2008, Shigemasa et al. 1996) ermittelt werden, nachdem das Spektrum durch eine Basislinie korrigiert wurde, Abb. 23.

$$DA\% = (A_{1655} + A_{1625}) / A_{3450}$$

Tabelle 6 zeigt, dass es eine gute Korrelation zwischen den beiden Methoden gibt. Außerdem haben alle regenerierten Chitinfolien ähnliche DA-Werte wie das reine Chitinpulver. Dies zeigte, dass Chitin durch die Auflösung in der BmimOAc-BL -Lösung nicht zu Chitosan abgebaut wurde. Deshalb behielten die Chitin-/Cellulose -Verbundmaterialien ihre Zufuhrmassenverhältnisse. Außerdem wies es darauf hin, dass die Verbundmaterialien nur aus Chitin und Cellulose bestanden, was ein bedeutender Meilenstein ist.

Tabelle 6: Die DA-Werte der regenerierten Chitinfolien und des rohen Chitinpulvers, jeweils berechnet mit den beiden Methoden EA und ATR-FTIR.

	DA% (EA)	DA% (ATR_FTIR)
Chitin_NP	95,8	90,7
Chitin_R1	92,6	85,4
Chitin_R2	92,3	82,7
Chitin_R3	91,0	80,2

Die Identifikation der weiteren chemischen Funktionen der Verbundfolien mit diversen Chitin-/Cellulose-Massenanteilen erfolgte mit Hilfe nach dem FTIR im ATR-Modus, Abb. 24. Alle Infrarotspektren der Verbundfolien zeigen ziemlich deutliche Signale des Chitins. Die Abnahme des Chitin-Massenverhältnisses in den Verbundproben steht gut im Einklang mit einer Abnahme der Absorption des Amid I-Bereichs bei 1655 cm^{-1} .

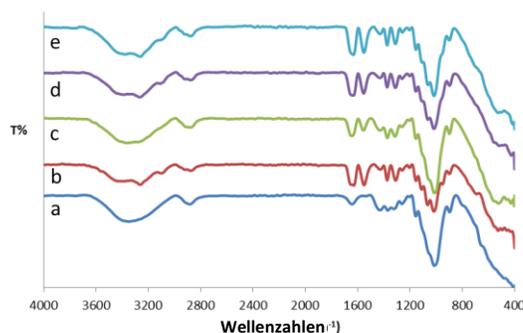


Abbildung 24: ATR- FTIR-Spektrum der regenerierten Chitin-/Cellulose-Verbundfolien in verschiedenen Massenverhältnissen (Cellulose-RF (a), Chitin-RF(b), Ch2-Ce8-RF(c), Ch3-Ce7-RF (d), ch5-Ce5-RF(e))

Abb. 25 zeigt die XRD-Diagramme der regenerierten Verbundfolien mit verschiedenen Chitin-/Cellulose-Massenverhältnissen sowie die reine regenerierte Chitin- und Cellulose-Folie. Das reine Chitin- und Cellulosepulver, das für die Herstellung der Verbundfolien verwendet wurde, wurde zum Vergleich ebenfalls analysiert. Es wird deutlich, dass die regenerierten Verbundfolien im Vergleich zu den reinen Chitin- oder Cellulosepulver deutlich geringere Kristallinitätsgrade aufweisen. Besonders die regenerierte reine Cellulosefolie erscheint fast amorph aus, Abb. 25a. Mit steigendem Gehalt an Chitin im Verhältnis zur Cellulose erschienen die Beugungsintensitäten aufgrund der kristallinen Struktur des Chitins immer deutlicher, Abb. 25b-f. Das Ergebnis weist darauf hin, dass, während die Celluloseketten in den BmimOAc-BL-Lösungen große Freiheitsgrade besitzen, die Chitinketten allmählich verstärkt kristalline Strukturen ausbilden. Außerdem zeigt das XRD-Diagramm des reinen Chitinpulvers eine Serie scharfer und starker Beugungsintensitäten bei $2\theta=9,1^\circ$, $18,9^\circ$ und $26,3^\circ$ und schwacher Signale bei $13,4^\circ$, $20,8^\circ$, $23,1^\circ$, was denen des α -Chitins zuzuordnen ist. Diese schwachen Signale erschienen jedoch nicht bei den regenerierten Folien. Tatsächlich wurden zwei breite und relativ schwache Intensitäten bei $2\theta=8,7^\circ$, $19,6^\circ$ in der regenerierten reinen Chitinfolie und anderen Folien mit Chitin gefunden, die vermuten lassen, dass ein Übergang von α -Chitin (anti-parallel) zu β -Chitin (parallel) stattgefunden haben könnte. Nach Literaturangaben wandelte sich die Kristallstruktur des reinen Chitins sich nach der Regenerierung in eine semi- α -Form um. Das Phänomen könnte jedoch auch von dem nur unvollständig aufgelösten Chitin verursacht worden sein. Die Beugungsintensitäten bei $2\theta=27^\circ$ sind auf den Kleber zwischen der Probe und dem Probenhalter zurückzuführen.

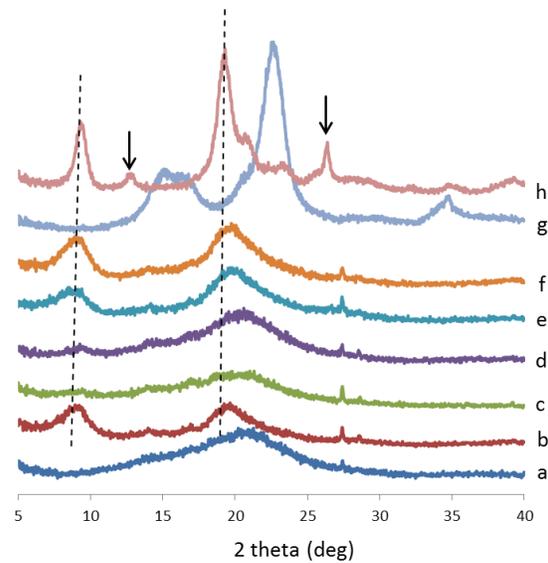


Abbildung 25: XRD-Diagramme der regenerierten Chitin-/Cellulose-Verbundfolien in diversen Massenverhältnissen (Cellulose-RF (a), chitin-RF (b), Ch2-Ce8-RF (c), Ch3-Ce7-RF (d), Ch5-Ce5-RF (e), Ch7-Ce3-RF (f)), sowie Cellulose-NP (g) and Chitin_NP (h).

Die Morphologie der hergestellten Verbundmaterialien wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Abb. 26 zeigte die REM-Aufnahmen der Oberflächen der Folien und Gele mit diversen Chitin-/Cellulose-Masseverhältnissen. Die Oberflächen der regenerierten Folien glatter waren als die entsprechenden Oberflächen der regenerierten massiveren Gele. Außerdem besaß das Cellulosegel eine Mikrofaserstruktur. Die Morphologie der Proben wurde mit steigendem Chitingehalt immer rauer. Zusätzlich zeigte die Oberfläche des Chitingels die poröse Struktur, während diese bei der dünnen Folie relativ glatt aussah. Dies resultierte möglicherweise aus dem hohen Molekularwert und der schlechten Löslichkeit des Chitins. Dieser Befund steht im Einklang mit lichtoptischen Mikroskopaufnahmen der Lösungen. Dennoch wiesen alle Proben eine homogene Morphologie auf. Dieses Ergebnis wies darauf hin, dass Cellulose und Chitin ein homogenes Biopolymermaterial bildeten. Anhand der REM-Aufnahmen ließ sich leicht feststellen, dass die Morphologie der Chitin-/Lignin-Verbundfolien integraler wirkte und mit steigendem vorhandenem Chitingehalt fester wurde, was gut mit den weiteren Untersuchungen übereinstimmt, Abb. 27. Außerdem waren alle Verbundfolien homogen, wenn auch mit verschiedenen Chitin und Lignin-Massenverhältnissen.

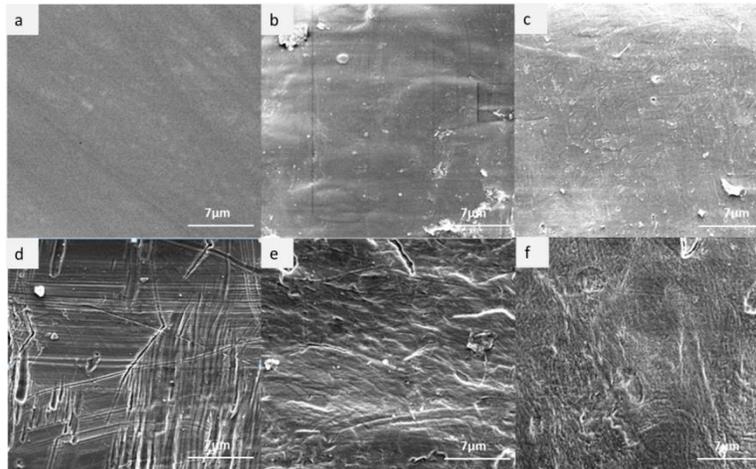


Abbildung 26: REM-Mikrofotografien der Oberfläche der regenerierten Verbundfolien/-gels, zubereitet in Chitin-/Cellulose -Zufuhrmassenverhältnissen (Cellulose-RF (a), Ch5-Ce5-RF (b), Chitin-RF (c), Cellulose-RG (d), Ch5-Ce5-RG (e), Chitin-RG (f))

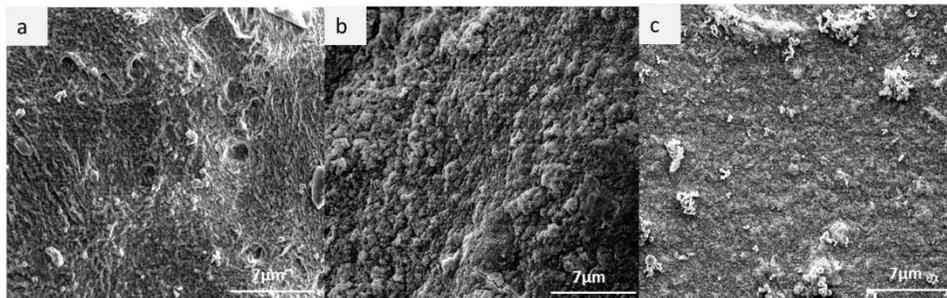


Abbildung 27: REM-Mikrofotografien der Oberfläche der regenerierten Verbundfolien, zubereitet in Chitin-/Lignin-Zufuhrmassenverhältnissen (Ch5-Lig5-RF (a), Ch3-Lig7-RF (b), Ch9-Lig1-RF (c))

Mithilfe einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) und Differenzialthermoanalyse (DTA) mit einer Heizrate von 10 °C/min unter einer inerten Ar-Atmosphäre wurden die thermische Eigenschaften der Cellulose/Chitin-Komposite untersucht, Abb. 28. Reines Chitin-RF zeigt die höchste Start- (T_{onset}) bzw. End- (T_{end}) Abbautemperatur von allen regenerierten Folien. So lag die T_{onset} von Chitin-RF bei etwa 289 °C, was jeweils um etwa 47 °C, 13 °C und 6 °C höher lag als bei Cellulose-RF, Ch5-Ce5-RF und Ch8-Ce2-RF. Alle Verbundfolien zeigen aufgrund der Pyrolyse ihrer Polymerketten einen starken Gewichtsverlust zwischen 259 °C und 283 °C. Zudem lag die thermische Stabilität der Proben mit höherem Chitingehalt erwartungsgemäß näher an dem reinen Chitin-RF. Das Ergebnis weist darauf hin, dass die Chitin- und Celluloseketten in den Verbundmaterialien physikalisch vernetzt vorliegen. Durch die höhere Kristallinität der Chitinfraktion werden auch höhere *Onset*-Temperaturen gemessen. Insgesamt zeigen die Verbundmaterialien aus Cellulose und Chitin eine gute thermische Stabilität bis 220 °C, die für viele Anwendungen ausreichend ist.

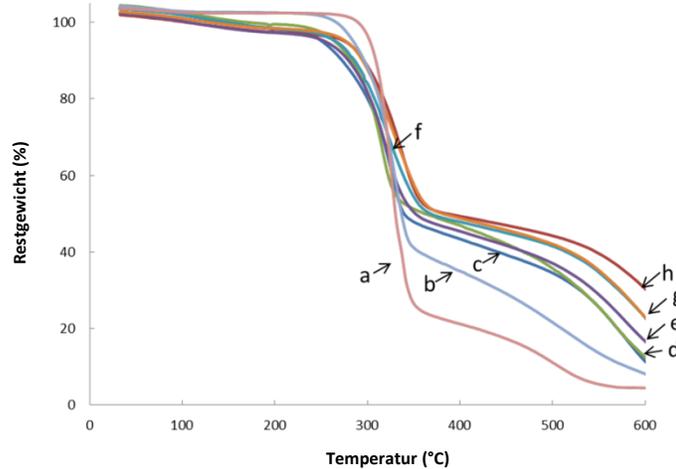


Abbildung 28: TGA- Kurven von Verbundfolien, zubereitet in verschiedenen Chitin-/Cellulose-Zufuhrmassenverhältnissen und rohes Cellulosepulver. (cellulose-NP(a), Chitin-NP (b), Cellulose-RF (c), Ch2-Ce8-RF (d), Ch5-Ce5-RF (e), Ch7-Ce3-RF(g), Ch8-Ce2-RF(f), Chitin-RF (h))

Die mechanischen Eigenschaften der Chitin-/Cellulose-Verbundmaterialien wurden durch eine Zugfestigkeitsprüfung analysiert, Abb. 29. Der Zugprüfungstest wurde unter einer einachsigen Zugspannung durchgeführt, so dass die Belastung über den Querschnitt der Verbundmaterialien gleichmäßig verteilt wurde.

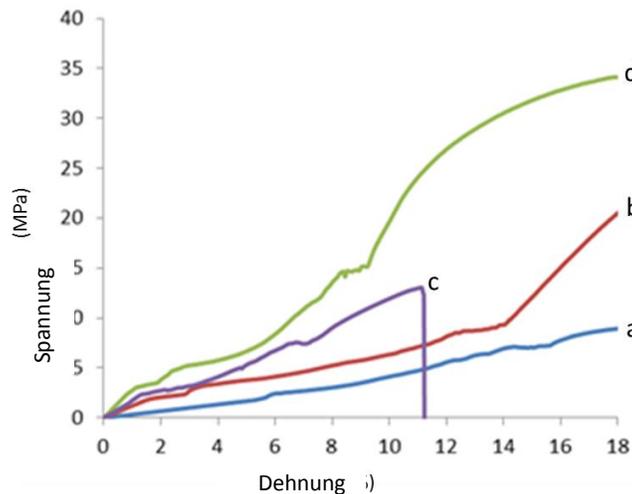


Abbildung 29. Spannungs-Dehnungskurven von Verbundgels, zubereitet in verschiedenen Chitin-/Cellulose-Zufuhrmassenverhältnissen (cellulose-RG(a), Ch3-Ce7-RG (b), Ch7-Ce3-RG(c), Chitin-RG (d))

Abhängig von der Chitin-/Cellulose-Zusammensetzung zeigten die Verbundmaterialien unterschiedliche Spannungs-Dehnungskurven, Abb. 29. Es schien, dass von allen getesteten Proben das Cellulose-RG die niedrigste Zugfestigkeit aufwies, während Chitin-RG die niedrigsten Festigkeiten hatten. So zeigt z.B. das Ch3-Ce7-RG-Verbundgel, welches mehr Cellulose als Chitin enthielt, eine höhere Zugfestigkeit als reines Cellulosegel, aber eine niedrigere Bruchdehnung als reines Chitingel. Allerdings zeigte die Probe Ch7-Ce3-RG mit einem Gehalt von 70 Gew.-% Chitin sowohl eine höhere Bruchdehnung als auch Zugspannung als reine Cellulose- und Chitingele, was darauf hinwies, dass die höhere Festigkeit durch die Interaktion der

Cellulose mit dem Chitin hervorgerufen wird. Das Ergebnis zeigt zusätzlich, dass die Chitin-/Cellulose-Verbundmaterialien die Vorteile der mechanischen Eigenschaften sowohl von Chitin als auch von Cellulose vereinen. Außerdem können im Vergleich mit der Literatur (Kadokawa et al. 2012), Chitin-/Cellulose-Verbundmaterialien aus den von uns entwickelten IL-Systemen nicht nur bei niedrigeren Temperaturen und in kürzeren Zeiträumen generiert werden, sondern zeigten zudem auch eine höhere Festigkeit. Ihre Festigkeit und ihre elastischen Eigenschaften verspricht eine breite Palette von möglichen Anwendungen.

Durch Messung der Kontaktwinkel können Informationen über das Benetzungsverhalten der Verbundfolien (Docherty et al. 2005) gewonnen werden. Der Wasserkontaktwinkel ist als der Winkel definiert, den ein Wassertropfen mit der Folienoberfläche einnimmt. Die Folien sind hydrophil, wenn die Kontaktwinkel kleiner als 90° sind, was bedeutet, dass die Benetzung der Oberfläche mit Wasser begünstigt wird. Im Gegenteil sind die Folien eher hydrophob, wenn ein Winkel kleiner als 90° ist, was eine ungünstige Benetzung bedeutet. Der Wasserkontaktwinkel wurde mit Hilfe eines auf der Oberfläche sitzenden Tropfens gemessen. Zuerst wurden die Folien auf einer dünnen Metallschicht platziert. Anschließend wurde aus einer Mikroliter-Pipette ein Tropfen steriles und gefiltertes Wasser auf der Oberfläche einer Folie abgesetzt. Mit Hilfe eines optischen Systems wurde das Profil des Wassertropfens auf der Folie beobachtet. Die Tangente des Tropfenprofils an der Kontaktstelle mit der Oberfläche wurde gemessen und ergab den Wert des Kontaktwinkels, Abb. 30. Zum Zweck der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit wurde die Messung des Kontaktwinkels für jede Folie zehnmal wiederholt.

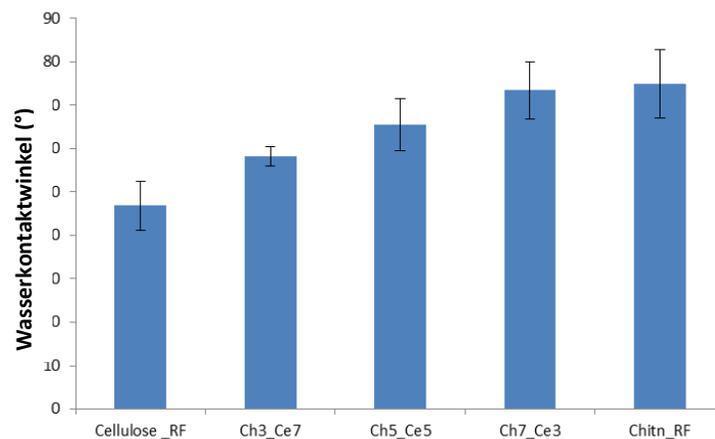


Abbildung 30: Säule der Wasserkontaktwinkel auf der Oberfläche von Verbundfolien, zubereitet in diversen Chitin-/Cellulose-Zufuhrmassenverhältnissen mit ihrer entsprechenden Standardabweichung (± 7.9 ; ± 6.5 ; ± 6.0 ; ± 2.2 ; ± 5.6)

Die verschiedenen Wasserkontaktwinkel der unterschiedlichen Cellulose-/Chitin-Verbundfolien zeigte eine klare Tendenz, dass, je mehr Chitin in einer Folie enthalten ist, die Folie einen umso größeren Kontaktwinkel besitzt. Jedoch war sogar der größte Kontaktwinkel (Chitin-RF) unter allen getesteten Proben kleiner als 90° , was bedeutet, dass der hydrophile Charakter bei allen Proben überwiegt. Außerdem können die Oberflächeneigenschaften durch die Zugabe spezifischer Mengen Chitin geändert werden. Den-

noch kann durch Erhöhung des Massenanteils an Chitin die Hydrophobie in den Verbundmaterialien erhöht werden.

Die Wasserabsorptionsfähigkeit der getrockneten regenerierten Verbundmaterialien wurde folgendermaßen gemessen: Zunächst wurden die Proben mit unterschiedlichen Chitin-/Cellulose-Massenverhältnissen in kleine Stücke mit gleicher Größe (0,5x1 cm) geschnitten und bei 80 °C über Nacht in einen Ofen gelegt, um alles darin enthaltene Wasser zu entfernen. Anschließend wurden die Proben gewogen und in 20 mL-Glasfläschchen überführt und mit 15 mL Wasser bedeckt, Abb. 31. Danach wurden sie jeweils nach 24 Stunden und 48 Stunden erneut gewogen. Für eine statistische Analyse wurde der Vorgang für jede Probe dreimal wiederholt. Es ergab sich, dass alle Proben Wasseraufnahme zeigten und dass ihr Gewicht sich nach 24 Stunden Wasseraufnahme deutlich zunahm. Nach 48 Stunden konnte fast keine Gewichtsveränderung mehr beobachtet werden. Außerdem veränderten die Proben ihr äußeres Erscheinungsbild kaum. Die Proben trotz Wasseraufnahme waren immer noch fest, aber elastisch, Abb. 31c. Diese Analyse zeigt, dass die Chitin-/Celluloseverbunde einen Wasser gegenüber stabilen Materialtyp darstellen.

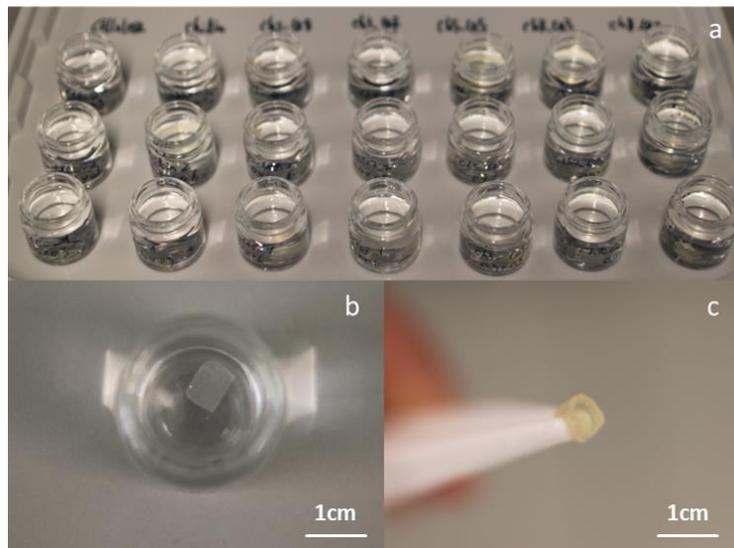


Abbildung 31: Photographien des Wasserabsorptionstests mit den Chitin-/Cellulose-Verbundfolien in verschiedenen Massenverhältnissen (a) eines kleinen Stücks Ch5-Ce5-RF in Wasser, (b) des elastischen Ch5-Ce5-RF nach 24 Stunden Wasserquellung (c).

Aus Abb. 32 geht klar hervor, dass die Wasserabsorptionsfähigkeit der Verbundmaterialien mit dem steigenden Massegehalt an Chitin anstieg. Besonders das reine Chitin-RF konnte etwa doppelt so viel Wasser wie die Cellulose-RF absorbieren. Die Ergebnisse des Wasserkontaktwinkeltests mit der Wasserabsorption zeigen, dass die Chitin-/Cellulose-Verbundmaterialien als Verpackungsmaterialien in einer feuchten Umgebung angewandt werden können.

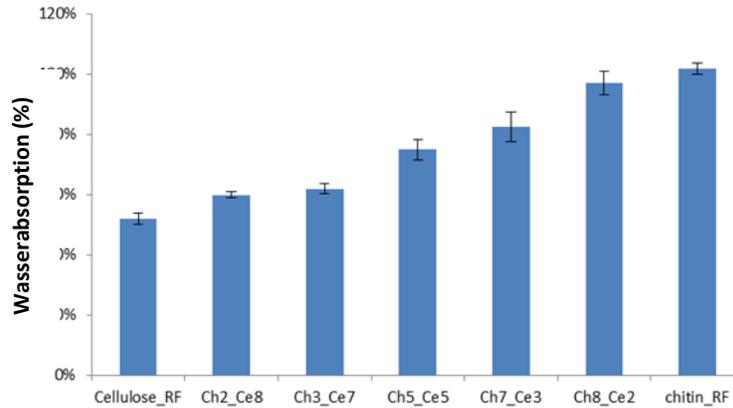


Abbildung 32: Säule der Wasserabsorption von Verbundfolien, zubereitet in verschiedenen Chitin-/ Cellulose-Massenverhältnissen

Wiederaufarbeitung von BmimOAc

BmimOAc ist ein teures Lösungsmittel. Aus Nachhaltigkeitsgründen und aus wirtschaftlichem Interesse ist die Wiederaufarbeitung ein wichtiges Thema, besonders wenn es Prozesse im großen Maßstab betrifft. Die Wiederaufarbeitung von BmimOAc wurde untersucht, um das anti-Lösungsmittel (Ethanol) und das co-Lösungsmittel (BL) am Prozessende von der ionischen Flüssigkeit abzutrennen. Zuerst wurde das Gemisch in einem Rotationsverdampfer bei 30 mbar behandelt, um das Ethanol unter sanften Bedingungen abzutrennen. Danach wurde das BL entfernt, indem man die Mischung 5 Tage lang im Hochvakuum (10^{-7} mbar) einer Öldiffusionspumpe beließ. Das gereinigte BmimOAc wurde durch ^1H NMR-Messungen in Dimethylsulfoxid- d_6 untersucht. Die chemische Struktur der ionischen Flüssigkeit war unverändert und Spuren von Ethanol oder BL konnten nicht nachgewiesen werden. BmimOAc konnte praktisch vollständig zurückgewonnen werden und wurde mindestens zweimal wiederverwendet. Die chemischen Strukturen von recyceltem BmimOAc und BL wurden durch Kernresonanzspektroskopie identifiziert. Wie Abb. 33 zeigt die ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Spektren der recycelten Lösungsmittel und belegt eindeutig, dass die chemischen Strukturen von BmimOAc und BL sich durch die Aufbereitung der Verbundmaterialien nicht änderten. Daraus kann Folgendes abgeleitet werden: Die angewandten grünen Lösungsmittel sind stabil und lassen sich gut recyceln. Zweitens kann durch das Recycling das Problem des hohen Preises von BmimOAc gelöst werden. Natürlich muss für eine kommerzielle Wiedergewinnung des BmimOAc die Methode weiter optimiert werden, um rentabel zu sein. Dass eine Wiederaufarbeitung prinzipiell möglich ist, zeigt dieser „*Proof of Concept*“. Damit ist es auch wirtschaftlich möglich, aus den Biopolymeren Cellulose und Chitin über die Lösungsroute mit ionischen Flüssigkeiten und nachhaltigen Lösemittelzusätzen (BL) biobasierte und umweltfreundliche Verbundmaterialien herzustellen.

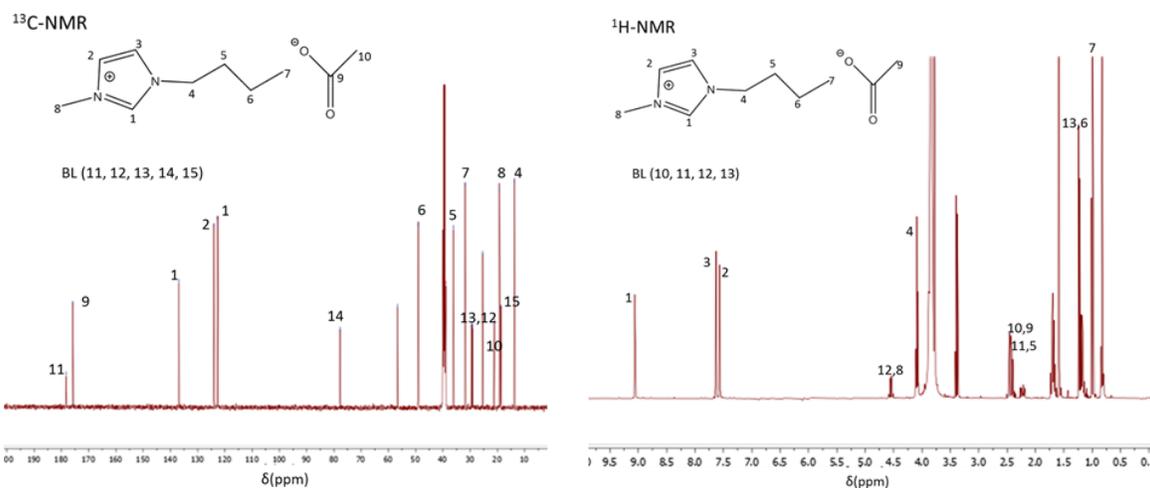


Abbildung 32. ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Spektren von recyceltem BmimOAc und BL

Cellulose/Chitin Faserkomposite

Zunächst wurden Cellulosefasern mit dem selbstgebauten *Spin*-Setup durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). Dazu wurden 5 Gew.-%ige Lösungen von mikrokristalliner Cellulose in NMMO und Co-Lösungsmittel benutzt. Die Fasern wurden durch ein 80 μm Spinndüse bei jeweils 25 und 30 °C und unter 2,6 bar gesponnen. Die mechanischen Eigenschaften und die Charakterisierung der Querschnitte wurden bei Kelheim Fibres untersucht, die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und Abb. 33 zusammengefasst. Die mechanische Qualität war nicht so gut wie die in der Textilindustrie und auch bei nichtgewebten Fasern als Standard betrachtete. Die Anforderungen sind dort eine Feinheit von 1.3 to 6 dtex, Dehnfähigkeit vor Bruch von > 20 % und eine Reißfestigkeit von 23 cN/tex. Die in unserem Labor erhaltenen Fasern erreichten nicht diese Werte. Außerdem zeigten nur die Fasern, die bei 30 °C gesponnen wurden, die typischen zirkularen Querschnitte, Abb. 33. Allerdings liegen diese unbefriedigenden Resultate zu einem (unbekannt) großen Teil an unserer Laborspinneinheit, die es nicht erlaubt, die optimierten Industrieprozesse nachzustellen. Dazu müssten wir Zugang zu den Pilotanlagen der Firmen Lenzing oder Kelheim Fibres haben, was leider im Rahmen dieses Projektes nur sehr begrenzt möglich war.

Immerhin konnten bei der Lenzing AG in Österreich aus unseren Mischungen NMMO/Co- Lösungsmittel Fasern aus Cellulose höheren Polymerisationsgrades (DP 950) und bei hohen Cellulosekonzentrationen (11,3 Gew.-%) gesponnen werden. Das Co- Lösungsmittels erlaubte es, bei deutlich niedrigeren Temperaturen (75 °C statt 120 °C) zu spinnen und Fasern mit wesentlich besseren mechanischen Eigenschaften zu erhalten als die, die wir in unserem Labor herstellen konnten, Tabelle 7. Jedoch bedürfte es noch wesentlich mehr Experimente in Pilotanlagen, um die Parameter weiter zu optimieren und die Qualität der Fasern weiter zu erhöhen.

Tabelle 7: Mechanische Eigenschaften verschiedener Cellulosefasern.

	Labor-Fasern (25°C)	Labor-Fasern (30°C)	Industriegespinnene Fasern (75°C)
Feinheit [dtex]	11,59 ± 3,74	9,84 ± 2,66	1,2±0,21
Bruchdehnung [%]	6,40 ± 2,28	8,33 ± 3,42	9,2
Zugfestigkeit [cN/tex]	4,32 ± 1,11	6,88 ± 2,37	32,9

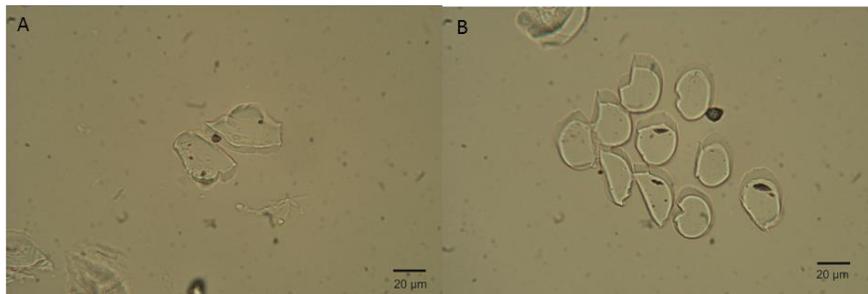


Abbildung 33: Querschnitt von Cellulosefasern, mit der Laborapparatur gesponnen, bei (A) 25°C und (B) 30°C.

Mit der Laborapparatur wurden ebenfalls Cellulose-Chitin-Hybridfasern gesponnen. Zunächst wurden die Parameter optimiert, um stabile Fasern zu erhalten. Die höhere Viskosität der Lösung erschwert den Spinnprozess gegenüber der reinen Cellulose. Die gewählte Cellulose/Chitin-Lösung bestand aus 1 Gew.-% MCC, 0,5 Gew.-% Chitin, 20 Gew.-% BL und 78,5 Gew.-% BmimOAc, die gewählten Bedingungen waren: 70°C und 7 bar. Als Spinndüse wurde eine mit einem Durchmesser von 200 µm gewählt, der Luftspalt betrug 0,5 cm. Wie in Abb. 34 zu sehen, konnten so tatsächlich homogene Fasern mit einer glatten Oberfläche erhalten werden. Detailliertere Charakterisierungen der Hybridfasern stehen noch aus.

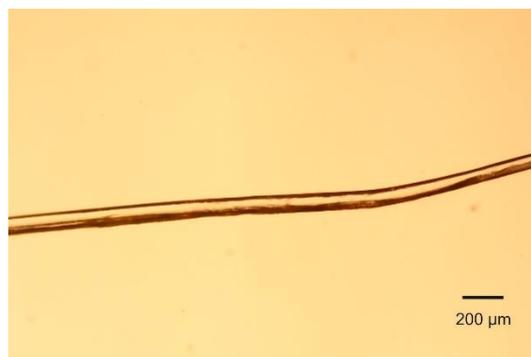


Abbildung 34: Oberflächenstruktur von Cellulose/Chitin-Hybridfasern, gesponnen bei 70°C und 7 bar aus einer Lösung bestehend aus 1 Gew.-% MCC, 0,5 Gew.-% Chitin, 20 Gew.-% BL und 78,5 Gew.-% BmimOAc.
Neue funktionale Materialien

Filme aus Regeneratcellulose sind sehr hydrophil. Die hohe Dichte an OH-Gruppen an der Oberfläche führt zu einer hohen Wasserbenetzbarkeit (Yamane et al. 2006). Die Hybridmaterialien aus Cellulose und Chitin sollen dagegen eine Barrière-Funktion enthalten, unter anderem gegen Wasser. Zum Beispiel wäre es wünschenswert, in Pappschachteln wie sie in der Nahrungsmittelindustrie zum Ausliefern von Pizzas und Fastfood verwendet werden, die umweltschädlichen perfluorierten Schichten durch umweltfreundliche mit vergleichbaren Barriereeigenschaften zu ersetzen. Chitin als natürliches, bioabbaubares und antibakterielles Material sollte dazu der ideale Kandidat sein, wobei auch an den Einsatz als Verpackungsmaterial für medizinische Produkte gedacht ist. Cellulose-basierte Materialien sind aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken: Papier, Pappe, Cellophan, Filter Papier, Textilien und viele mehr. All diesen Materialien könnte mit einer Chitinbeschichtung eine zusätzliche Funktion gegeben werden. Im Rahmen dieses Projektes wurden zwei Cellulosematerialien mit Chitin beschichtet: zum einen gewöhnliches Filterpapier, zum andern vier verschiedene Textilmaterialien bestehend aus Cellulose.

Chitinbeschichtung von Cellulose-Filterpapier

Die Chitinbeschichtung von Filterpapier wurde realisiert, indem das Papier in eine heiße Chitinlösung bestehend aus 1,6 Gew.-% Chitin, 30 Gew.-% BL und 68, Gew.-% BmimOAC bei 100 °C für 1 Minute, 3 Minuten und 5 Minuten getaucht wurde. Die Chitinlösung wurde ursprünglich durch Auflösen von 2 Gew.-% Chitin in 10 Gew.-% BL und 88 Gew.-% BmimOAc hergestellt. Da die Lösung zu viskos war, wurde sie mit BL weiter verdünnt bis zum Endwert von 30 Gew.-% BL. Nach dem Trocknen des Hybridmaterials wurde es unter dem REM analysiert. Eine Chitinbeschichtung mit einer Dicke von $\approx 15 \mu\text{m}$ konnte auf allen Filterpapieren nachgewiesen werden, Abb. 35 und 36A. Jedoch wurde das dünnste Filterpapier während des Eintauchprozesses vollständig aufgelöst. Wie aus Abb. 35 hervorgeht, werden die Löcher immer größer, je länger die Papiere in die Lösung eintauchen. Nach 20 Minuten sind alle Filterpapiere aufgelöst.

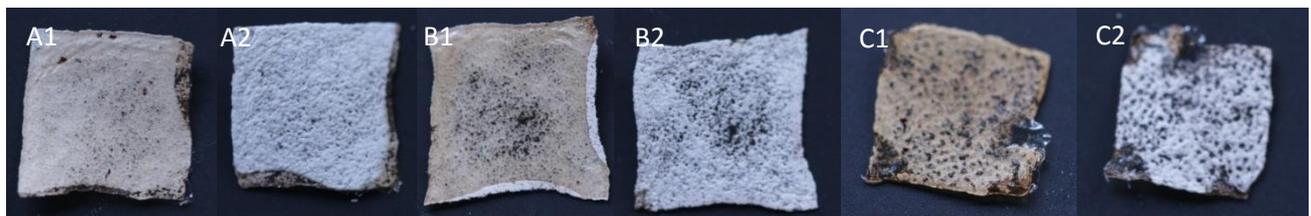


Abbildung 35: Bilder von Cellulose-Filterpapieren, die mit Chitin beschichtet wurden. (1) Chitin-Seite, (2) Filterpapier-Seite. Das Filterpapier war 1 min (A), 3 min (B), 5min (C) in eine Chitinlösung, bestehend aus 1,6 Gew.-% Chitin, 30 Gew.-% BL und 68,4 Gew.-% BmimOAc bei 100 °C eingetaucht.

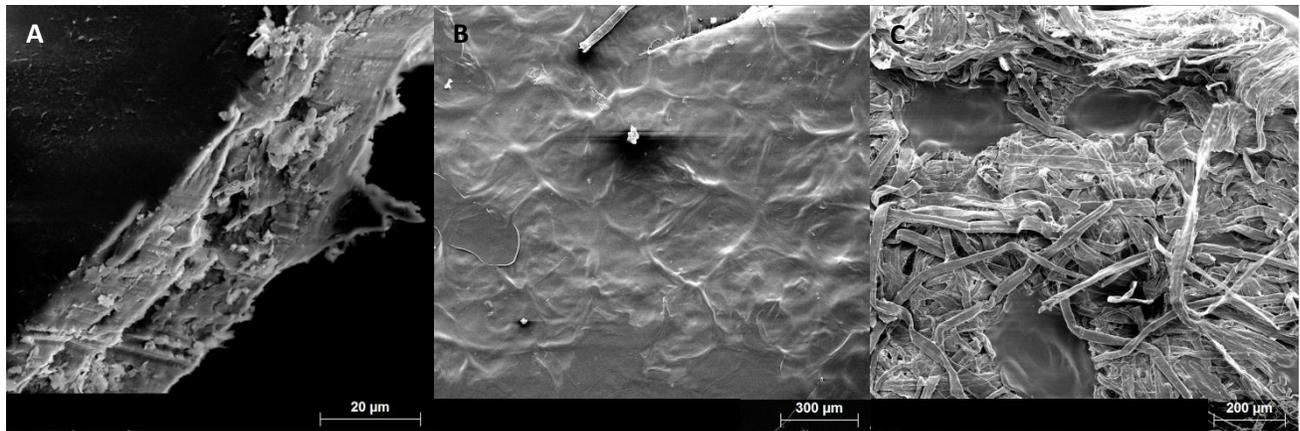


Abbildung 36: REM-Aufnahmen von mit Chitin beschichteten Filterpapieren. (A) Querschnitt des Papiers nach 1 min Eintauchen in die Chitinlösung, (B) Chitinseite des Papiers nach 3 min Eintauchzeit, (C) Celluloseseite des Papiers nach 3 min Eintauchzeit in die Lösung bestehend aus 1,6 Gew.-% Chitin, 30 Gew.-% BL und 68,4 Gew.-% BmimOAc bei 100 °C.

Tabelle 8 enthält die Kontaktwinkel eines 2 µL großen Wassertropfens auf beiden Seiten des Hybridmaterials sowie die Zeit, die es dauert, bis der Tropfen vollständig vom Material absorbiert ist. Auf der Chitinseite werden die Kontaktwinkel mit zunehmender Kontaktzeit mit der Chitinlösung kleiner, Abb. 37, die Absorptionszeiten bleiben hingegen annähernd gleich. Auf der Celluloseseite wurden die Tropfen sofort absorbiert, außer bei einem Kontakt des Filterpapiers mit der Lösung von 5 min. Dies kann wohl auf die Degradation der Cellulose im Bad zurückgeführt werden.

Tabelle 8: Kontaktwinkel und Absorptionszeit eines 2 µL-Wassertropfens auf dem Cellulose-Filterpapier (FP), das einseitig mit Chitin beschichtet ist. Die Probe 0 min bezieht sich auf das unbehandelte Filterpapier.

Probe	Zeit in der Lösung (min)	Kontaktwinkel (°)	± (°)	Absorptionszeit (s)	± (s)
FP-Seite	0	0	0	0	0
Chitinseite	1	55	4	830	240
FP-Seite		0	0	0	0
Chitinseite	3	49.3	1.2	795	40
FP-Seite		0	0	0	0
Chitinseite	5	46	3.2	855	148
FP-Seite		19.5	3.5	100	28

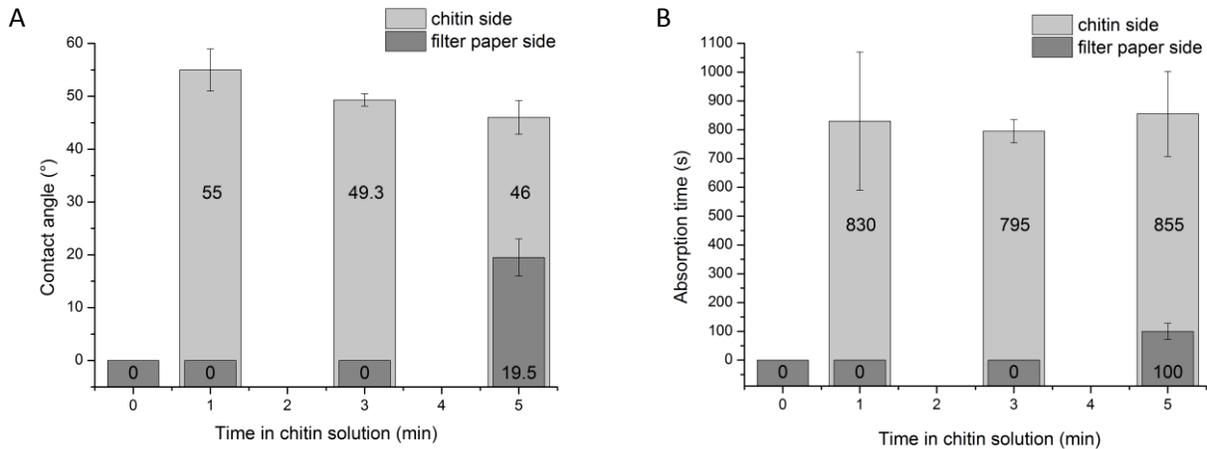


Abbildung 37: Beziehung zwischen (A) dem Kontaktwinkel und (B) der Absorptionszeit des Wassertropfens auf der Oberfläche des Materials (Cellulose- und Chitin-seite) und der Kontaktzeit mit der Chitinlösung. 0 min bezieht sich auf das ursprüngliche Filterpapier vor dem Eintauchen.

Das Problem mit dem Filterpapier ist somit, dass die Eintauchzeit genau kontrolliert werden muss. Trotzdem zeigen sich hier schon einige vielversprechende Tendenzen. Um diese weiter herauszuarbeiten, wurde auf andere, von Lenzing zur Verfügung gestellte Materialien übergegangen.

Beschichtung von auf Cellulose basierenden Textilien

Vier verschiedene gewaschene und zugeschnittene Cellulose-Textilien wurden von der Lenzing AG geliefert: Tencel®, Baumwolle, Viskose und Modal. Ihre Beschreibung ist oben im experimentellen Teil gegeben. Zunächst wurde die Auflösungszeit von 1 Gew.-% jedes Textils in BmimOAc untersucht, um seine Degradation während des Chitin-Beschichtungsprozesses zu vermeiden, Abb. 38. Wie aus Abbildung 38 hervorgeht, löst sich jede Probe nach einer gewissen Zeit auf. Viskose und Modal schneller als Baumwolle. Jedoch sind in allen Fällen die Zeiten genügend lang (mindestens 100 min), um eine Chitinbeschichtung durchführen zu können, ohne dass die Cellulose gelöst oder abgebaut wird.

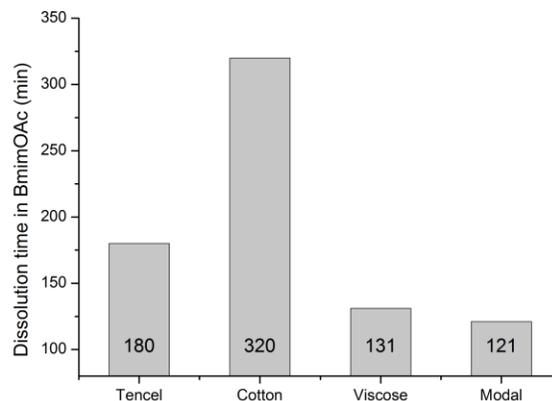


Abbildung 38: Auflösungszeit von 1% der Textilmaterialien: Tencel, Baumwolle (Cotton), Viskose, Modal in BmimOAc bei 100 °C.

Wie bei der Beschichtung des Filterpapiers wurde deshalb die Beschichtung durchgeführt, indem die Textilien in eine heiße Lösung von 1,6 Gew.-% Chitin, 30,1 Gew.-% BL und 68,3 Gew.-% BmimOAc bei 100 °C für 5 Minuten getaucht werden. Danach wurden sie nacheinander mit Ethanol und Wasser gewaschen und zwischen zwei Glasplatten bei Raumtemperatur getrocknet. Die damit erhaltenen Materialien sind in Abb. 39 gezeigt. In keinem der Fälle trat eine Modifikation der Texturseite auf. Die Chitinbeschichtung zeigte sich in Form des erhofften dünnen und transparenten Films.

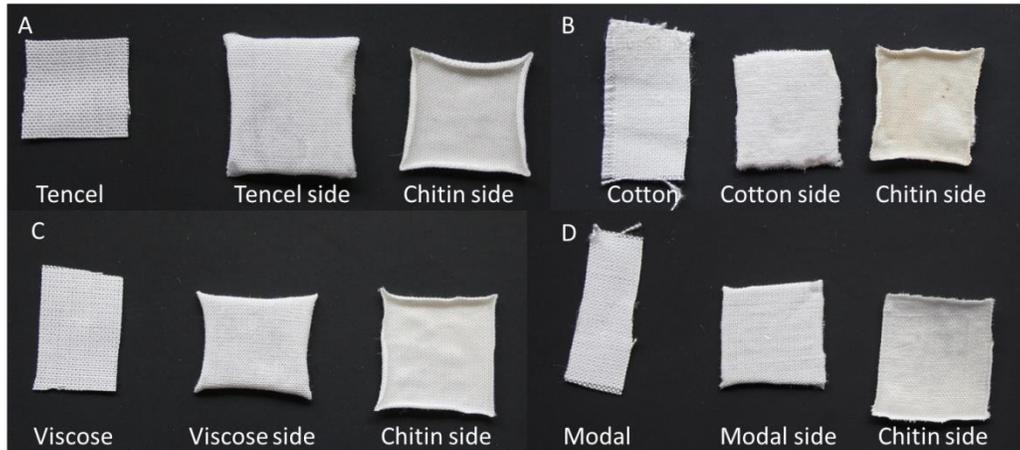


Abbildung 39: Bilder der unbehandelten Textilien (jeweils links) und der mit Chitin beschichteten Textilien mit der Cellulose-Seite in der Mitte und der Chitin-Seite rechts. (A) Tencel, (B) Cotton, (C) Viskose und (D) Modal.

Für eine eingehendere Charakterisierung wurden IR-ATR-Spektren von beiden Seiten aufgenommen, um die vorhandenen funktionalen Gruppen zu bestimmen. Abb. 40 zeigt die Spektren der Chitin-Seiten der beschichteten Textilien. In allen Fällen konnten die typischen Chitin-Banden nachgewiesen werden und zwar die Amid-I-Duplett-Banden bei 1650 und 1625 cm^{-1} und die Amid-II-Bande bei 1550 cm^{-1} . Die Banden bei 3430 und 3261 cm^{-1} können den OH- und NH-Streckschwingungen zugeordnet werden, die Bande von 2875 bis 3090 cm^{-1} den CH und CH₃ symmetrischen Streckschwingungen und der asymmetrischen CH₂ Streckschwingung. Die Banden bei 1373 und 1307 cm^{-1} sind typisch für die CH-Biegeschwingung, die CH₂-Vibration und die symmetrische CH₃-Deformationsschwingung. Bei 1010 cm^{-1} erscheint die breite Bande der C-O-Streckschwingung (Chitin et al. 1960).

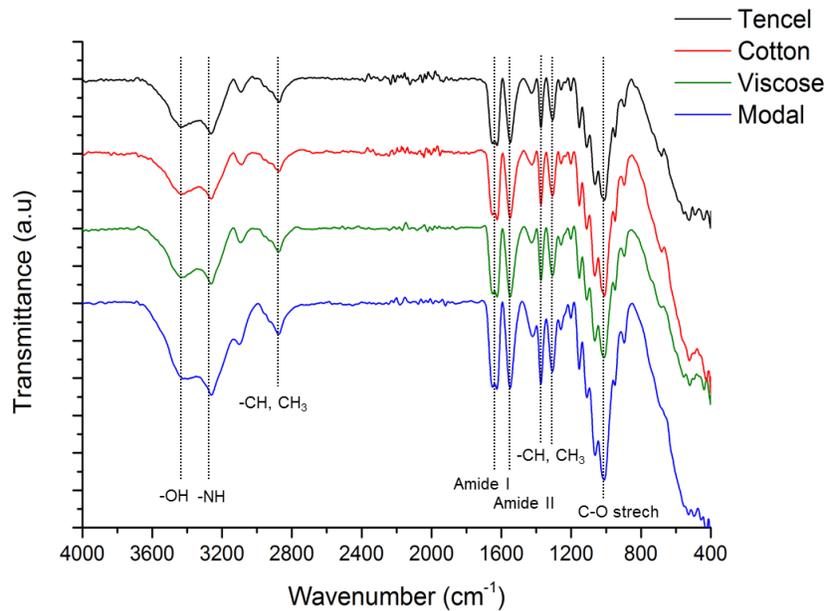


Abbildung 40: FTIR-ATR Spektren der Chitin-Seite der beschichteten Textilien.

In Abb. 41 werden die IR-ATR-Spektren der unbeschichteten Textilseiten mit denen der unbehandelten Materialien verglichen. In jedem Fall sind die Spektren sehr ähnlich. Das heißt, während des Beschichtungsprozesses wurden die Textilien nicht angegriffen und modifiziert. Die Strukturen der Cellulose-Polymere sind im Allgemeinen Cellulose I (Kristallstruktur mit parallelen Ketten), Cellulose II (antiparallele Ketten) und amorphe Cellulose. Nur bei Baumwolle zeigen sich leichte Unterschiede im Vergleich mit den anderen Textilien. Eine genaue Analyse der Banden bestätigt, dass die natürliche Baumwolle aus Cellulose vom Typ I besteht, während die anderen künstlich hergestellten Materialien hauptsächlich aus Cellulose vom Typ II und aus amorpher Cellulose bestehen (Carillo et al. 2004).

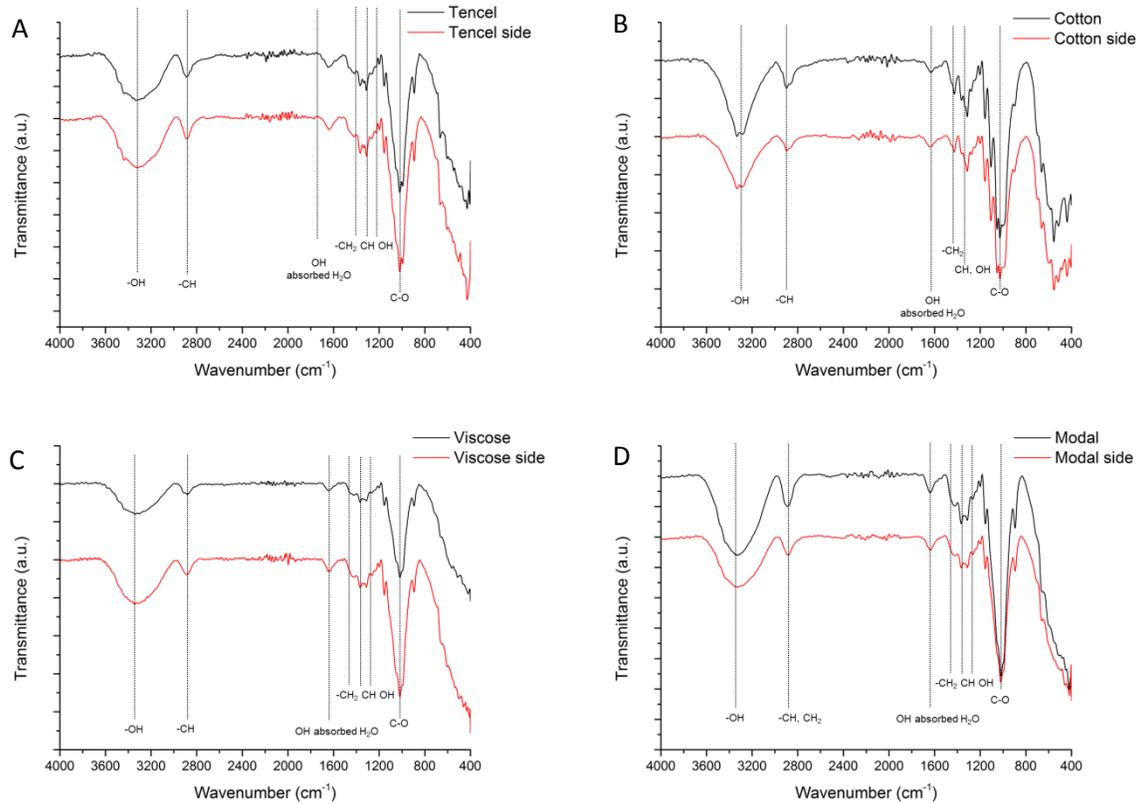


Abbildung 41: FTIR-ATR-Spektren der Cellulose-Seite jedes mit Chitin beschichteten Textils. (A) Tencel, (B) Cotton, (C) Viskose und (D) Modal.

Die Oberflächen von beiden Seiten sowie die Querschnitte der beschichteten Materialien wurden ebenfalls mittels REM untersucht. In Abb. 43 sind die Bilder für die Oberflächen des Viskosetextils gezeigt. Die Viskoseseite besteht aus rechtwinklig verknäuelten Fasern, das Netzwerk ist intakt. Die Chitinseite besteht aus einer homogenen, glatten Oberfläche. Ähnliche Beobachtungen wurden auch für alle anderen Textilien gemacht. Die Querschnitte zeigen, wie erwartet, für alle Materialien zwei Schichten: die verknäuelten Cellulosefasern auf der einen Seite und die dünne, homogene Chitinschicht auf der anderen. Letztere wurde mit Hilfe der REM-Bilder auf eine Dicke von $10 \pm 2 \mu\text{m}$ geschätzt.

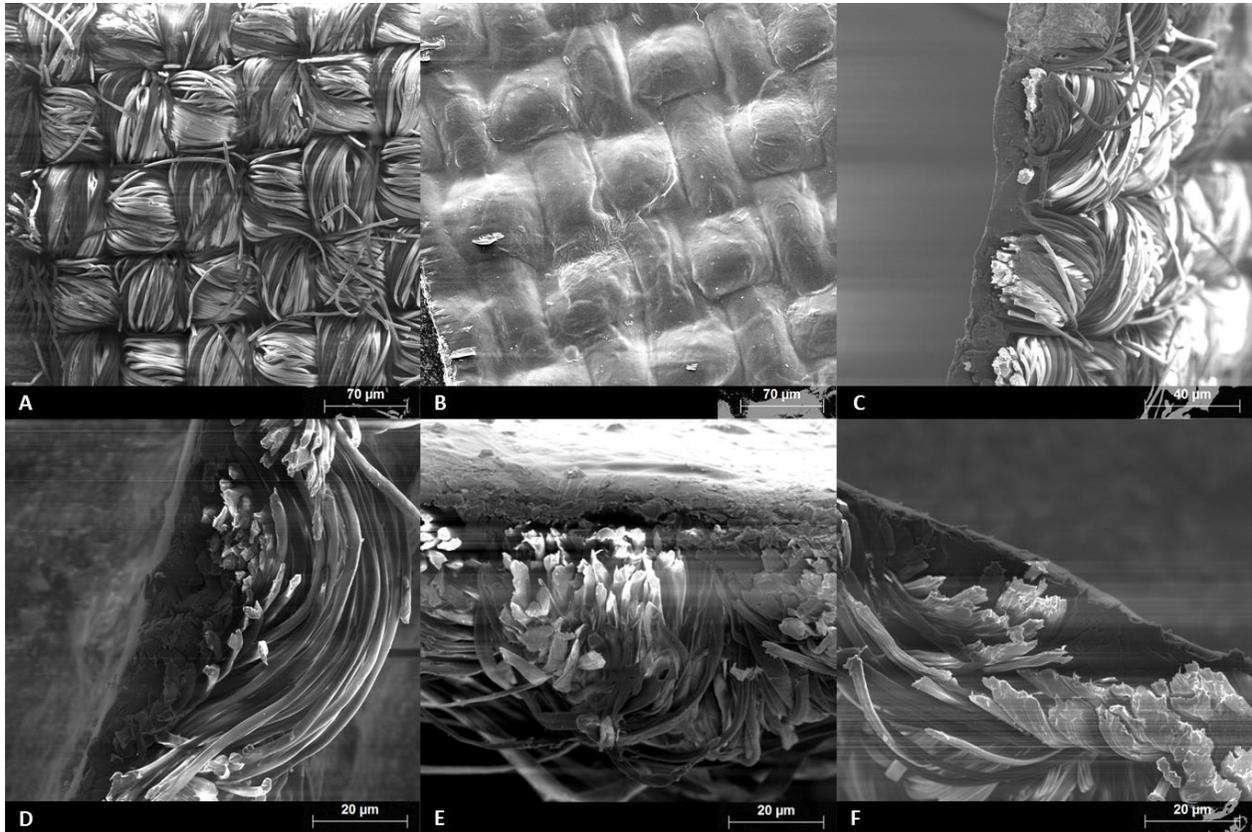


Abbildung 43: REM-Bilder der beschichteten Textilien. (A) Viskose-Seite der beschichteten Viskose. (B) Chitin-Seite der beschichteten Viskose. Querschnitte der beschichteten Materialien: (C) Viskose, (D) Tencel, (E) Baumwolle und (F) Modal.

Die Benetzungs- und Barriereeigenschaften wurden mittels Wasser-Kontaktwinkelmessungen und Permeabilitäts- bzw. Absorptionsmessungen charakterisiert. Tabelle 9 und Abbildung 44 enthalten die Ergebnisse für die einzelnen beschichteten und unbeschichteten Textilien. Bei den unbeschichteten, reinen Cellulosematerialien konnte kein Kontaktwinkel gemessen werden, da der Wassertropfen sofort absorbiert wurde. Nur bei der Baumwolle konnte für wenige Sekunden ein Winkel von 85 °C erhalten werden, wahrscheinlich auf Grund der sehr kompakten Struktur der Baumwolle. Für die beschichteten Textilien wurden auf der Chitin-Seite Kontaktwinkelwerte um die 90° gemessen, außer für das Material Modal, bei dem ein kleinerer Wert (84°) erhalten wurde.

Das wesentliche und für das ganze Projekt bedeutende Ergebnis ist jedoch, dass der 2 μL-Wassertropfen auf der mit Chitin beschichteten Seite erst nach 20 min vollkommen absorbiert war, während er auf der Cellulose-Seite, wie bei den unbeschichteten Materialien auch, sofort absorbiert wurde. Dies ist wesentlich, bedeutet es doch, dass mit der Chitinbeschichtung tatsächlich eine wirksame Barriere gegen Wasserpenetration in das Textil aufgebaut werden konnte.

Tabelle 9: Kontaktwinkel und Absorptionszeit eines 2 μL Wassertropfens des einseitig mit Chitin beschichteten Textils.

Probe	Kontaktwinkel (°)	\pm (°)	Absorptionszeit (s)	\pm (s)
Tencel	0	0	0	0
Tencel beschichtet; Chitinseite	89.5	3.6	1414	170
Tencel beschichtet; Celluloseseite	0	0	0	0
Baumwolle BW	85	5	9.5	3.1
BW beschichtet; Chitinseite	90.5	3	1308	336
BW beschichtet; Celluloseseite	0	0	0	0
Viskose	0	0	0	0
Viskose beschichtet; Chitinseite	89.7	4.1	1264	81
Viskose beschichtet; Celluloseseite	0	0	0	0
Modal	0	0	0	0
Modal beschichtet; Chitinseite	83.7	2.6	1182	208
Modal beschichtet; Celluloseseite	0	0	0	0

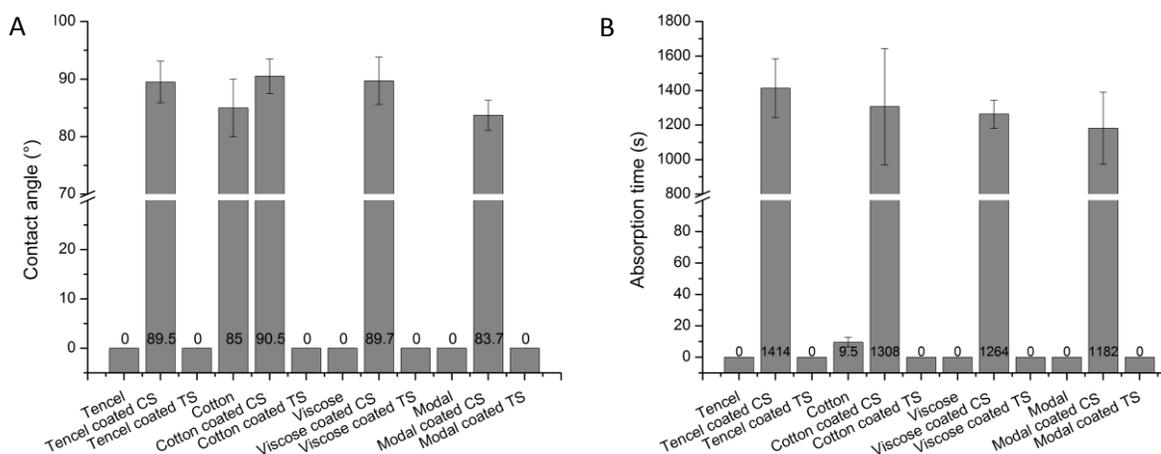


Abbildung 44: (A) Wasserkontaktwinkel/(B) Absorptionszeit eines Wassertropfens auf Oberflächen von mit Chitin beschichtetem und unbeschichtetem Textil (CS: Chitinseite, TS: Textileseite).

Um zu zeigen, dass die Beschichtung mit Chitin für all diese Beobachtungen verantwortlich ist, wurden alle Experimente mit Mikrokristalliner Cellulose anstatt Chitin wiederholt. Ein Tencelfilm wurde unter den gleichen Bedingungen wie bereits beschrieben mit Mikrokristalliner Cellulose beschichtet. Es wurde beobachtet, dass die Celluloselösung weniger viskos als die Chitinlösung ist und die textile Seite die Celluloselösung absorbiert und daher diese Seite auch modifiziert. Deshalb, wie in Abb. 45 ersichtlich ist, zeigt die Tencelseite (Tencel mit Cellulose beschichtet) einen ähnlichen Kontaktwinkel wie die Celluloseseite. Diese Kontaktwinkel (54,1 und 52,6°) sind kleiner als der Kontaktwinkel auf der Chitinseite (Tencel beschichtet mit Chitin). Außerdem wird der Tropfen vom mit Cellulose beschichteten Material schneller absorbiert als von dem Material das mit Chitin beschichtet wurde. Dies zeigt, dass die Chitinbeschichtung

die Wasserabsorption stärker verhindert als die Cellulosebeschichtung, es sich also nicht einfach um eine dichtere Packung der Polymere in der Beschichtung handelt.

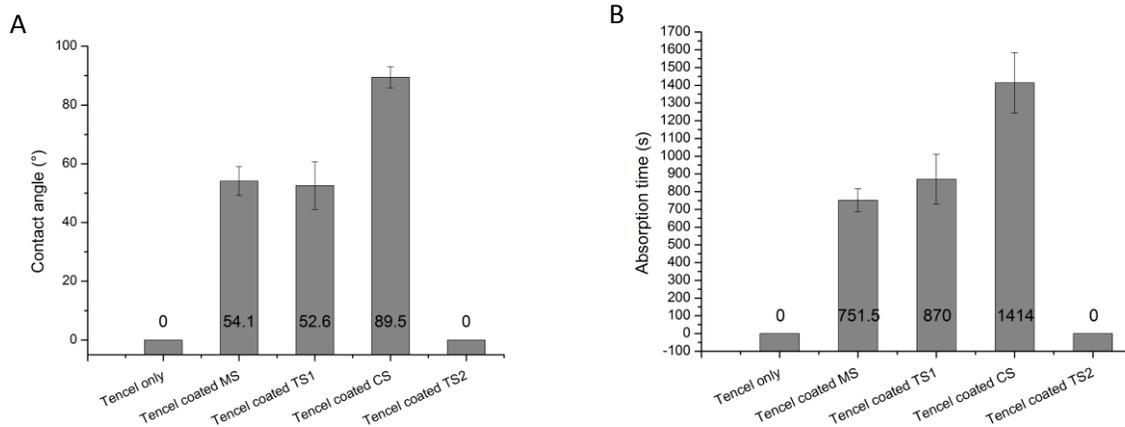


Abbildung 45: (A) Wasserkontaktwinkel/(B) Absorptionszeit eines Wassertropfens auf Oberflächen von beschichtetem und unbeschichtetem Tencel. MS: Mikrokristalline Cellulose Seite, TS1: Tencel Seite für Beschichtung mit mikrokristalliner Cellulose, C: Chitin Seite, TS2: Textilseite für Tencel beschichtet mit Chitin.

Die Fähigkeit von Wasser den Film zu durchwandern wurde mit Permeabilitätsmessungen untersucht. Jeder Film wurde zwischen zwei, mit kreisrunden Löchern versehenen Zellen gespannt. Eine Zelle wurde mit Wasser und die andere Zelle mit Ethyllactat gefüllt. Bei den beschichteten Filmen war die Chitinseite immer im Kontakt mit der Wasserzelle. Die Wasserkonzentration in der Ethyllactat-Zelle wurde mit den beschichteten bzw. unbeschichteten Textilien verglichen. Abb. 46 zeigt, dass die Wasserzunahme bei mit Chitin beschichteten Materialien stark unterschiedlich ist. Die Diffusion von Wasser durch die unbeschichteten Materialien geht bedeutend leichter und schneller von statten. Zu erwähnen ist, dass das nicht beschichtete Modal-Material den geringsten Widerstand gegenüber Wasserdiffusion aufweist. Die Chitinbeschichtung verlangsamt die Wasserdiffusion und spielt wiederum die Rolle einer Wasserbarriere. Mit den gemessenen Daten aus jeder Zelle wurde der Permeabilitätskoeffizient für alle Materialien berechnet (siehe Beschreibung der Methoden) und in Tabelle 10 dargestellt. Die beschichteten Textilien weisen die niedrigsten Werte im Bereich von $4,83$ bis $6,76 \times 10^{-7} \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ auf. Das zeigt, dass die Chitinbeschichtung von der Unterlage nahezu unabhängige Eigenschaften als Wasserbarriere besitzt. Unbeschichtetes Material zeigt eine Durchlässigkeit für Wasser, die um die Faktoren 1,8, 3,1, 3,5 und 4,3 (Tencel, Baumwolle, Viskose und Modal) größer sind als beschichtetes Material. Demnach hat beschichtetes Material eine so geringe Wasserdurchlässigkeit, dass es ein großes Potential auf dem Gebiet der Verpackungsmaterialien besitzt.

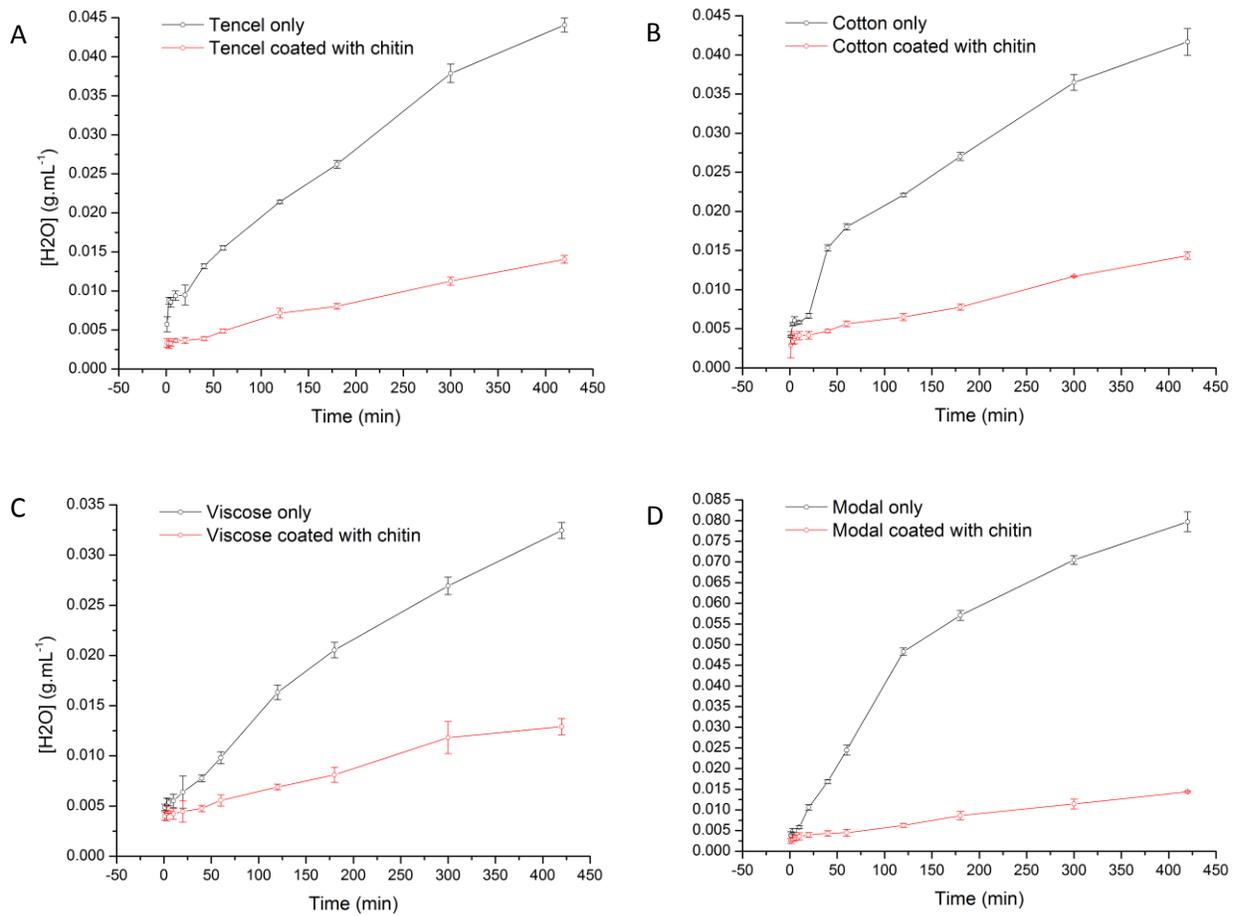


Abbildung 46: Vergleich der Wasserkonzentration (in g/mL) in der Ethyllaktat-Zelle aus den Permeabilitätsversuchen mit unbeschichtetem und beschichtetem Textil. (A) Tencel, (B) Baumwolle (C) Viskose und (D) Modal.

Tabelle 10: Berechnete Wasserpermeabilitäten ($m.s^{-1}$) für unbeschichtete und beschichtete Textilien.

Materialien	Wasserpermeabilität ($m.s^{-1}$)	\pm ($m.s^{-1}$)
Tencel	1.10×10^{-7}	0.5×10^{-7}
Tencel, chitinbeschichtet	6.09×10^{-8}	2×10^{-8}
Baumwolle BW	1.66×10^{-7}	0.4×10^{-7}
BW, chitinbeschichtet	5.28×10^{-8}	2×10^{-8}
Viskose	1.68×10^{-7}	0.7×10^{-7}
Viskose, chitinbeschichtet	4.83×10^{-8}	2×10^{-8}
Modal	2.93×10^{-7}	0.8×10^{-7}
Modal chitinbeschichtet	6.76×10^{-8}	2×10^{-8}

Ein Permeabilitätstest wurde ebenfalls mit Tencel, das mit MCC beschichtet wurde, durchgeführt. Da für diese Experimente neue Messzellen verwendet wurden, wurde auch das mit Chitin beschichtete Tencel neu vermessen, sodass die Ergebnisse verglichen werden konnten. Abb. 47 zeigt für diese beiden Textilien die Veränderung der Wasserkonzentration in der Ethyllaktat-Zelle. Die Diffusion von Wasser durch das mit Chitin beschichtete Tencel ist stärker behindert, was zu einem geringeren Wassergehalt in der Zelle führte. Der Permeabilitätskoeffizient für das mit MMC bzw. mit Chitin beschichtete Tencel betrug $7,4 \times 10^{-8} \pm 1 \times 10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und $3,2 \times 10^{-8} \pm 0,9 \times 10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Diese Werte zeigen erneut, dass die Beschichtung mit Chitin die Wasserabsorption stärker verhindert.

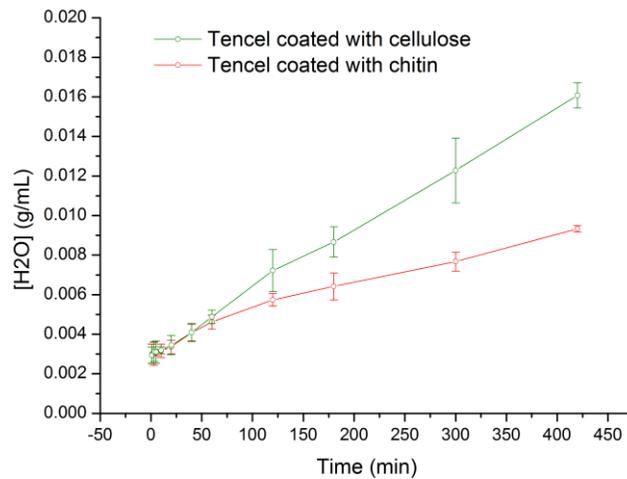


Abbildung 47: Vergleich der Wasserkonzentration (in g/mL) in der Ethyllaktat-Zelle aus den Permeabilitätsversuchen durch Tencel, beschichtet einmal mit Mikrokrystalliner Cellulose (grün) und einmal mit Chitin (rot).

Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Projekt wurde kommerziell erhältliche Cellulose aus Hackschnitzeln sowie ebenfalls kommerziell erhältliches α -Chitin aus den Schalen von Krustaceen verwendet.

Verschiedene Lösungsmittel, u.a. Ionische Flüssigkeiten, tiefe eutektische Mischungen und andere, „grüne“ Lösungsmittel wurden auf ihre Fähigkeit hin getestet, mikrokristalline Cellulose und α -Chitin zu lösen. 1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat (BmimOAc), eine Ionische Flüssigkeit, erwies sich als einziges Lösungsmittel geeignet, nennenswerte Mengen an beiden Polymeren zu lösen, im Gegensatz zu den, was in der Literatur beschrieben ist. Die Zugabe von nennenswerten Mengen eines biogenen und umweltfreundlichen Lösungsmittels BL erhöhte nicht nur die Nachhaltigkeit der schließlich verwendeten Lösungsmittelmischung, sondern setzte auch signifikant deren Viskosität herab, was den Auflösungsprozess wesentlich erleichterte bzw. erlaubte, die Lösungstemperaturen herabzusetzen. Aus den Mischungen von Cellulose, Chitin, BmimOAc und BL wurden schließlich verschiedenste Hybridmaterialien hergestellt. Dazu haben wir Methoden zur Herstellung von Chitin-/Cellulose- und Chitin-/Lignin-Verbundfolien und -gelen entwickelt. Die gewonnenen Chitin-/Cellulose-Verbundproben zeigten ein relativ transparentes und homogenes Aussehen bei elastischen und festen Eigenschaften. Wir konnten über die Bestimmung des N-Acetylierungsgrades (DA) von Chitin zeigen, da dieses in unserem System nicht in Chitosan umgewandelt wird. Die regenerierte Chitinfolie hat ähnliche DA-Werte wie das reine Chitinpulver, was bedeutet, dass das Chitin durch den Prozess der Auflösung und Regeneration sich nicht abgebaut hat. Zusätzlich konnten über den DA die Massenverhältnisse Chitin in den Verbundmaterialien bestimmt werden. Wir haben unseres Wissens erstmals über die Herstellung von Chitin-/Lignin-Verbundfolien berichtet. Da Lignin eines der bedeutendsten Biopolymere mit bislang sehr geringer Nutzung darstellt, könnten sich durch unsere Entwicklung neue Anwendungen ergeben.

Spinnfasertests ergaben, dass mit dem Zusatz eines biogenen Lösungsmittels zu dem im kommerziellen Lyocell-Verfahren benutzten Lösungsmittel NMMO die Auflösungstemperatur von Cellulose signifikant herabgesetzt werden kann. Ein Patent darüber ist angemeldet. Es wurden auch Hybridfasern aus Cellulose und Chitin hergestellt, deren Eigenschaften bedürfen aber noch einer genaueren Charakterisierung.

Sehr erfolgversprechend waren die Versuche zur Beschichtung von cellulose-basierten Textilien mit Chitin. Es konnte gezeigt werden, dass eine nur wenige Mikrometer dicke, transparente Chitinschicht eine effiziente Barriere gegen das Eindringen von Wasser darstellt. Dies könnte insbesondere in der Verpackungsindustrie für Nahrungsmittel und Medikamente interessant sein.

Schließlich wurde noch gezeigt, dass die Lösungsmittel erfolgreich voneinander getrennt, wiederaufgearbeitet und wiederverwendet werden können.

Bis zur industriellen Umsetzung der Ergebnisse ist es sicherlich noch ein weiter Weg. So ist es notwendig, die Spinnfaserherstellung an einer Pilotapparatur zu wiederholen, um reproduzierbar Fasern mit durch den Prozess optimierten Eigenschaften zu erhalten. Dabei ist es insbesondere interessant, den Einfluss von Chitin auf die Fasern genauer zu untersuchen. Es ist zum Beispiel bekannt, dass Chitin im Exoskelett von Gliederfüßern eine besondere mikrofibrillare Organisation aufweist.

Was die Filmbeschichtungen betrifft, laufen derzeit noch Sauerstoff-Permeabilitätsmessungen, um auch eventuelle Gasbarriereigenschaften des Chitins zu testen.

Schließlich muss noch die Wiederaufbereitung der Lösungsmittelmischungen optimiert werden und beispielsweise die Trennung von Wasser und BL, die kein Azeotrop bilden, verbessert werden.

Insgesamt denken wir aber, mit der vorgelegten Arbeit gezeigt zu haben, dass Hybridmaterialien aus den natürlichen „Abfallstoffen“ Cellulose und Chitin, wie sie in großen Mengen vorliegen, wertvolle funktionale Materialien sein können, um entweder völlig neue Eigenschaften zu kreieren oder bestehende, nicht-umweltfreundliche Materialien mit ähnlichen Eigenschaften zu ersetzen.

Literatur

- Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A.: Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chem.* 2013, 15, 584-595.
- Abe, M.; Fukaya, Y.; Ohno, H.: Fast and facile dissolution of cellulose with tetrabutylphosphonium hydroxide containing 40 Gew.-% water. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* 2012, 48, 1808-1810.
- Abu-Rous, M. S., K.C.: Technical fibre formation: processes, fibre
- Agullo, E.; Rodriguez, M. S.; Ramos, V.; Albertengo, L.: Present and future role of chitin and chitosan in food. *Macromol. Biosci.* 2003, 3, 521-530.
- Austin, P. R.: Solvents for and purification of chitin. University of Delaware, USA . 1975; pp 3 pp.
- Barber, P. S.; Kelley, S. P.; Griggs, C. S.; Wallace, S.; Rogers, R. D.: Surface modification of ionic liquid-spun chitin fibers for the extraction of uranium from seawater: seeking the strength of chitin and the chemical functionality of chitosan. *Green Chem.* 2014, 16, 1828-1836.
- Bochek, A. M.; Murav'ev, A. A.; Novoselov, N. P.; Zaborski, M.; Zabivalova, N. M.; Petrova, V. A.; Vlasova, E. N.; Volchek, B. Z.; Lavrent'ev, V. K.: Specific features of cellulose and chitin dissolution in ionic liquids of varied structure and the structural organization of regenerated polysaccharides. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012, 85, 1718-1725.
- Bochek, A. M.; Murav'ev, A. A.; Novoselov, N. P.; Zabivalova, N. M.; Petrova, V. A.; Yudin, V. E.; Popova, E. N.; Lavrent'ev, V. K.: Rheological properties of mixtures of cellulose with chitin in 1-butyl-3methylimidazolium acetate of the obtained composite films obtained. *Russ. J. Appl. Chem.* 2013, 86, 1913-1917.
- Bock, E.; Iwacha, D.: Dipole moments of some molecules in dilute benzene solutions. *Can. J. Chem.* 1968, 46, 523-6.
- Cao, Y.; Wu, J.; Zhang, J.; Li, H.; Zhang, Y.; He, J.: Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* 2009, 147, 13-21.
- Chakar, F. S.; Ragauskas, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products* 2004, 20, 131-141.
- Carrillo, F.; Colom, X.; Sunol, J. J.; Saurina, J.: Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *Eur. Polym. J.* 2004, 40, 2229-2234.
- Chitin, V.; Pearson, F. G.; Marchessault, R. H.; Liang, C. Y.: Infrared spectra of crystalline polysaccharides. *J. Polym. Sci.* 1960, 43, 101-16.
- Dandia, A.; Jain, A. K.; Laxkar, A. K.: Ethyl lactate as a promising bio based green solvent for the synthesis of spiro-oxindole derivatives via 1,3-dipolar cycloaddition reaction. *Tetrahedron Lett.* 2013, 54, 3929-3932.

- Deng, M.-J.; Chen, P.-Y.; Leong, T.-I.; Sun, I. W.; Chang, J.-K.; Tsai, W.-T.: Dicyanamide anion based ionic liquids for electrodeposition of metals. *Electrochem. Commun.* 2008, 10, 213-216.
- Docherty, K. M.; Kulpa, C. F., Jr.: Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chem.* 2005, 7, 185-189.
- Fink, H. P.; Weigel, P.; Purz, H. J.; Ganster, J.: Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 1473-1524.
- Gannon, J. M.; Graveson, I.; Mortimer, S. A.: Process for the manufacture of lyocell fibre. Google Patents, 1998.
- Gosselink, R. J. A.; de Jong, E.; Guran, B.; Abächerli, A. Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops and Products* 2004, 20, 121-129.
- Greaves, T. L.; Drummond, C. J.: *Protic Ionic Liquids: Properties and Applications*. Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.) 2008, 108, 206-237.
- Islam, S.; Bhuiyan, M. A. R.; Islam, M. N.: Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering. *J. Polym. Environ.* 2016, Ahead of Print.
- Jang, M.-K.; Kong, B.-G.; Jeong, Y.-I.; Lee, C. H.; Nah, J.-W.: Physicochemical characterization of α -chitin, β -chitin, and γ -chitin separated from natural resources. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004, 42, 3423-3432.
- Jaworska, M. M.; Kozlecki, T.; Gorak, A.: Review of the application of ionic liquids as solvents for chitin. *J. Polym. Eng.* 2012, 32, 67-69.
- Kasaai, M. R. A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* 2008, 71, 497-508.
- Kadokawa, J.-i.; Hirohama, K.; Mine, S.; Kato, T.; Yamamoto, K.: Facile Preparation of Chitin/Cellulose Composite Films Using Ionic Liquids. *J. Polym. Environ.* 2012, 20, 37-42
- Kadokawa, J.-i.: Ionic liquid as useful media for dissolution, derivatization, and nanomaterial processing of chitin. *Green Sustainable Chem.* 2013, 3, 19-25, 7 pp.
- Kadokawa, J.-i.: Dissolution, gelation, functionalization, and material preparation of chitin using ionic liquids. In *Pure and Applied Chemistry*, 2016; Vol. 88; pp 621.
- Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P.; Bohn, A.: Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 3358-3393.
- Khor, E.; Editor: *Chitin: Fulfilling a Biomaterials Promise*; Elsevier, 2001.
- Khor, E.: Chitin: a biomaterial in waiting. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2002, 6, 313-317.
- Khor, E.; Wu, H.; Lim, L. Y.; Guo, C. M.: Chitin-methacrylate: preparation, characterization and hydrogel formation. *Materials* 2011, 4, 1728-1746.

- Kunz, W.; Haeckl, K.: The hype with ionic liquids as solvents. *Chem. Phys. Lett.* 2016, 661, 6-12.
- Kurita, K.: Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 1921-1971.
- Lindman, B.; Karlstroem, G.; Stigsson, L.: On the mechanism of dissolution of cellulose. *J. Mol. Liq.* 2010, 156, 76-81.
- Lu, B.; Xu, A.; Wang, J.: Cation does matter: how cationic structure affects the dissolution of cellulose in ionic liquids. *Green Chem.* 2014, 16, 1326-1335.
- Ma, H.; Hsiao, B. S.; Chu, B.: Thin-film nanofibrous composite membranes containing cellulose or chitin barrier layers fabricated by ionic liquids. *Polymer* 2011, 52, 2594-2599
- Marinetti, L. J.: γ -Hydroxybutyric acid and its analogs, γ -butyrolactone and 1,4-butanediol. Humana Press Inc., 2001; pp 95-126.
- Marson, G. A.; El Seoud, O. A.: Cellulose dissolution in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide solvent system: Relevance of kinetics of decrystallization to cellulose derivatization under homogeneous solution conditions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1999, 37, 3738-3744.
- Mazza, M.; Catana, D.-A.; Vaca-Garcia, C.; Cecutti, C.: Influence of water on the dissolution of cellulose in selected ionic liquids. *Cellulose* 2009, 16, 207-215.
- Mezger, T. G.: *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*; Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006.
- Michud, A.; Hummel, M.; Sixta, H.: Influence of process parameters on the structure formation of man-made cellulosic fibers from ionic liquid solution. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133, n/a.
- Miller, R. F.: Deep eutectic solvents and applications for solubilizing cellulose in drilling operations. Shrieve Chemical Products, Inc., USA . 2009; pp 9pp.; Chemical Indexing Equivalent to 151:385141 (WO).
- Mohan, D.; Pittman Jr, C. U.; Steele, P. H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin—a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 297, 489-504.
- Mundsinger, K.; Mueller, A.; Beyer, R.; Hermanutz, F.; Buchmeiser, M. R.: Multifilament cellulose/chitin blend yarn spun from ionic liquids. *Carbohydr. Polym.* 2015, 131, 34-40.
- Mukesh, C.; Mondal, D.; Sharma, M.; Prasad, K.: Choline chloride-thiourea, a deep eutectic solvent for the production of chitin nanofibers. *Carbohydr. Polym.* 2014, 103, 466-471.
- Nielsen, M.; Junge, H.; Kammer, A.; Beller, M.: Towards a Green Process for Bulk-Scale Synthesis of Ethyl Acetate: Efficient Acceptorless Dehydrogenation of Ethanol. *Angewandte Chemie International Edition* 2012, 51, 5711-5713.
- Pinkert, A.; Marsh, K. N.; Pang, S.; Staiger, M. P.: Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chem. Rev.* (Washington, DC, U. S.) 2009, 109, 6712-6728.

- Prasad, K.; Murakami, M.-a.; Kaneko, Y.; Takada, A.; Nakamura, Y.; Kadokawa, J.-i.: Weak gel of chitin with ionic liquid, 1-allyl-3-methylimidazolium bromide. *Int. J. Biol. Macromol.* 2009, 45, 221-225.
- Qin, Y.; Lu, X.; Sun, N.; Rogers, R. D.: Dissolution or extraction of crustacean shells using ionic liquids to obtain high molecular weight purified chitin and direct production of chitin films and fibers. *Green Chem.* 2010, 12, 968-971.
- Qiu, X.; Hu, S.: "Smart" Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications. *Materials* 2013, 6, 738.
- Rabideau, B. D.; Agarwal, A.; Ismail, A. E.: The Role of the Cation in the Solvation of Cellulose by Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 2014, 118, 1621-1629.
- Roder, T.; Moosbauer, J.; Kraft, G.; Woess, K.; Schlader, S.: Man-made cellulose fibers: A comparison. *American Chemical Society*, 2013; pp CELL-131.
- Rosenau, T.; Potthast, A.; Adorjan, I.; Hofinger, A.; Sixta, H.; Firgo, H.; Kosma, P.: Cellulose solutions in N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) -- degradation processes and stabilizers. *Cellulose (Dordrecht, Neth.)* 2002, 9, 283-291.
- Schwarz, D.; Dörrstein, J.; Kugler, S.; Schieder, D.; Zollfrank, C.; Sieber, V. Integrated biorefinery concept for grass silage using a combination of adapted pulping methods for advanced saccharification and extraction of lignin. *Bioresource Technology* 2016, 216, 462-470.
- Schurz, J.: From the fiber cellulose to the cellulose fiber - a further chance for the wood cluster. *Wochenbl. Papierfabr.* 2002, 130, 346-348.
- Sharma, M.; Mukesh, C.; Mondal, D.; Prasad, K.: Dissolution of α -chitin in deep eutectic solvents. *RSC Adv.* 2013, 3, 18149-18155.
- Shanmuganathan, S.; Natalia, D.; Greiner, L.; Dominguez de Maria, P.: On the use of 2-methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) as bio-based (Co-) solvent in biotransformations. *John Wiley & Sons Ltd.*, 2012; pp 284-291.
- Shen, L.; Patel, M. K.: Life cycle assessment of man-made cellulose fibers. *Lenzinger Ber.* 2010, 88, 1-59.
- Shigemasa, Y.; Matsuura, H.; Sashiwa, H.; Saimoto, H. Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin. *International Jour*
- Sun, N.; Swatloski, R. P.; Maxim, M. L.; Rahman, M.; Harland, A. G.; Haque, A.; Spear, S. K.; Daly, D. T.; Rogers, R. D.: Magnetite-embedded cellulose fibers prepared from ionic liquid. *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 283-290.
- Trache, D.; Donnot, A.; Khimeche, K.; Benelmir, R.; Brosse, N.: Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres. *Carbohydr. Polym.* 2014, 104, 223-230.
- Vinogradova, Y. S.; Chen, J. Y.: Micron- and nano-cellulose fiber regenerated from ionic liquids. *J. Text. Inst.* 2016, 107, 472-476.

Vroman, I.; Tighzert, L.: Biodegradable Polymers. *Materials* 2009, 2, 307.

Wang, W.-T.; Zhu, J.; Wang, X.-L.; Huang, Y.; Wang, Y.-Z.: Dissolution Behavior of Chitin in Ionic Liquids. *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* 2010, 49, 528-541.

Wang, H.; Gurau, G.; Rogers, R. D.: Ionic liquid processing of cellulose. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 1519-1537.

Wang, J.; Liu, X.; Hu, B.; Lu, G.; Wang, Y.: Efficient catalytic conversion of lignocellulosic biomass into renewable liquid biofuels via furan derivatives. *RSC Adv.* 2014, 4, 31101-31107.

Woodings, C.; Editor: *Regenerated Cellulose Fibres*; Woodhead Publ, 2001.

Wu, Y.; Sasaki, T.; Irie, S.; Sakurai, K.: A novel biomass-ionic liquid platform for the utilization of native chitin. *Polymer* 2008, 49, 2321-2327.

Yamane, C.; Aoyagi, T.; Ago, M.; Sato, K.; Okajima, K.; Takahashi, T.: Two different surface properties of regenerated cellulose due to structural anisotropy. *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* 2006, 38, 819-826.

Zadorecki, P.; Michell, A. J.: Future prospects for wood cellulose as reinforcement in organic polymer composites. *Polym. Compos.* 1989, 10, 69-77.

Zheng, H.; Zhou, J.; Du, Y.; Zhang, L.: Cellulose/chitin films blended in NaOH/urea aqueous solution. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 1679-1683.

Zhu, S.; Wu, Y.; Chen, Q.; Yu, Z.; Wang, C.; Jin, S.; Ding, Y.; Wu, G.: Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chem.* 2006, 8, 325-327.

Zhang, Q.; De Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jerome, F.: Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 7108-7146.