

Dipl. Ing. Wolfgang Binder BSc

Herstellung und Verarbeitung von Cellulose-basierenden Nanopartikeln

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

Masterstudium Chemie

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Ass.-Prof. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. Stefan, Spirk

Institut für Chemische Technologie von Materialien

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

27.06.2016

Datum

Wolfgang Binden

Unterschrift

Danksagung

Ich möchte mich gerne bei allen, die mich in den letzten Jahren auf diesem Weg begleitet und mich unterstützt haben, herzlich bedanken.

Großer Dank gilt vor allem Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Franz Stelzer und Mag. Dr. Stefan Spirk für die Möglichkeit, am ICTM dieses spannende Thema zu behandeln sowie für ihre Unterstützung in allen wissenschaftlichen Belangen.

Weiters möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe von Mag. Dr. Stefan Spirk für die herzliche Aufnahme und ihre Unterstützung bei praktischen Tätigkeiten ebenso wie dem ICTM bedanken.

Besonders möchte ich mich auch bei jenen Personen bedanken, die für mich Messungen durchgeführt haben, die ich sonst nicht hätte durchführen können: Bei Josefine Hobisch, Amtsärztin Ing. für die STA-Messungen, bei Katrin Niegelhell, Dipl.-Ing. BSc und David Reishofer, Dipl.-Ing. BSc für AFM-Messungen, bei Sarah Lunghammer, BSc für die CP/MAS-NMR-Messungen, bei Petra Kaschnitz, Dipl.-Ing. Dr.techn. für die NMR-Messungen, bei Roland Fischer, Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. für die Kristallstrukturanalyse, bei Manfred Kriechbaum, Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. für die SAXS-Messungen, bei Helmar Wiltsche, Dipl.-Ing. Dr.techn. für die ICP/OES-Messungen, bei Vera Novy, Dipl.-Ing. B.Sc. BSc für die HPLC-Messungen, bei Matej Bračič, M.Sc. PhD. für die Ladungstitrationsen, bei Karin Wewerka, Dipl.-Ing. Dr.techn. für die TEM-Messungen und bei Sun Shiwen, M.Sc. für das zur Verfügung stellen des Glucose-Sensors.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Familie, speziell bei meinen Eltern Wolfgang und Herta Binder sowie meiner Großmutter Rosa Binder für ihr stetiges Vertrauen in meine Fertigkeiten sowie ihre finanzielle Unterstützung weit über das Nötige hinaus.

Mein größter Dank gilt meiner Verlobten Tanja Gaggl für ihre stetige Unterstützung und dafür, dass ich mich jederzeit darauf verlassen konnte, dass sie mir zur Seite steht, wenn ich sie brauchte.

Kurzfassung

Cellulose-Nanokristalle (CNCs) sind biobasierende und bioabbaubare Rohstoffe, die aufgrund ihrer herausragenden mechanischen Eigenschaften sowie chemischen Flexibilität großes Interesse erfahren. Nahezu täglich werden neue Möglichkeiten publiziert, um sich diesen Rohstoff auf neuen Wegen nutzbar zu machen. Bisher gibt es weltweit jedoch nur neun Hersteller, die mehr als 1 kg/Tag produzieren. Des Weiteren sind die Marktpreise enorm, sie liegen um die 800 €/kg und sind deshalb viel zu hoch für eine große Anzahl möglicher Anwendungen. Die vorliegende Arbeit analysiert die möglichen Methoden zur Herstellung von CNCs mit dem Ziel, einen wirtschaftlichen Prozess im Kilogramm-pro-Tag-Maßstab zu etablieren. Anschließend werden Methoden zur CNC-Herstellung getestet, um ihre Praxistauglichkeit zu prüfen. Hierzu werden einige säurekatalysierte Hydrolysen als Anhaltspunkt verwendet, um eine Reihe an Umsetzungen unter unterschiedlichen Bedingungen, unter anderem mit erhöhtem Druck und Temperatur in Mikrowellen, zu testen. Mit der vielversprechendsten Methode wurden bereits erste Up-scaling-Experimente durchgeführt. Die erhaltenen CNCs wurden mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR), Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), Kreuzpolarisation/Magic-Angle-Kernspinresonanzspektroskopie (CP/MAS-NMR), Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), Rasterkraftmikroskopie (AFM), Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS), Photometrisch-enzymatische Glucosemessung, Zeta-Potential-Messungen und Ladungstitrationsen geprüft und mit sechs unterschiedlichen Polymeren nämlich Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polylactide (PLA), Polyhydroxybuttersäure (PHB) und Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) verarbeitet. Die erhaltenen Nanokomposite wurden abschließend mittels Simultaner thermischer Analyse (STA) und Zugprüfung untersucht. Schließlich wurden noch Abschätzungen zur Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens angestellt, inklusive einer Kostenrechnung für eine Anlage mit einer Produktion von 1 Tonne CNCs pro Tag.

Abstract

Cellulose nanocrystals (CNCs) are a bio-based and bio-degradable resource. Their outstanding mechanical properties and chemical versatility let them experience a great deal of interest in the recent past. In a nearly daily frequency, new possibilities are published to harvest the properties of this new resource. But there are only nine manufacturers who are capable of producing more than 1 kg/day. Furthermore, the market prices are enormous; they are around 800 €/kg and are therefore too high for a multitude of applications. The present master's thesis analyzes the possibilities for the production of CNCs with the goal of establishing a process in the kilogram per day range. Subsequently, methods for the production of CNCs are tested to examine their practicability. Therefore, a few acid-catalyzed hydrolysis are used as reference to test a series of conversions under different conditions like increased temperature and pressure in the microwave. Up-scaling experiments were already done with the most promising method. The CNCs obtained with this method were analyzed with Fourier transform infrared spectroscopy (*FTIR*), Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), cross polarization/Magic-Angle-nuclear magnetic resonance spectroscopy (CP/MAS-NMR), high-performance liquid chromatography (HPLC), atomic force microscopy (AFM), small-angle X-ray scattering (SAXS), photometric-enzymatic glucose measurement, Zeta-potential measurements and charge titration. Furthermore, the CNCs were incorporated into the following six different polymers: polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), polylactic acid (PLA), polyhydroxybutyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV). The nanocomposites obtained through this process were then analyzed by Simultaneous Thermal Analysis (STA) and tensile testing. Finally, an estimation of the economic efficiency of this process was done including a cost calculation for a plant producing one ton CNCs per day.

Inhalt

1	Theorie	1
1.1	Cellulose-Nanokristalle (CNCs) – eine vielseitige und nachwachsende Ressource für zahllose Anwendungen	1
1.2	Mögliche Rohstoffe zur Herstellung von CNCs	2
1.2.1	Strukturelle Voraussetzungen an die Cellulosequelle	6
1.2.2	Rohstoffkosten	7
1.2.3	Bedarf und Komplexität einer Vorbehandlung	8
1.2.4	Verfügbarkeit	8
1.3	Verfahren zur CNC-Extraktion im Überblick	8
1.3.1	H ₂ SO ₄ -Hydrolyse	10
1.3.2	Halogensäuren-Hydrolyse	11
1.3.3	Hydrolyse mit einer ionischen Flüssigkeit, die Sulfatgruppen besitzt	11
1.3.4	Hydrolysen mit anderen Säuren	12
1.3.5	Ammoniumpersulfat-Behandlung	12
1.3.6	NaIO ₄ -Oxidation gefolgt von reduktiver Aminierung	13
1.3.7	TEMPO-Behandlung	14
1.3.8	Enzymatische Hydrolyse	14
1.3.9	Mechanische Behandlungen	16
1.3.1	Wolframphosphorsäure-Hydrolyse (HPW-Hydrolyse)	16
1.4	Methodenvergleich	17
2	Durchführung	18
2.1	Herstellung von Wolframphosphorsäure (HPW)	18
2.2	Cellulose-Aufschlüsse	18
2.2.1	Cellulose-Teil-Hydrolyse mittels HPW	18
2.2.2	Cellulose-Teil-Hydrolyse mittels H ₂ SO ₄	20
2.2.3	Cellulose-Teil-Hydrolyse mittels HCl	21
2.2.4	Cellulose-Teil-Hydrolyse mittels Mikrowelle	21

2.3	Vorbereitung und Verarbeitung von CNC-Verbundwerkstoffen	23
2.4	Messmethoden	24
2.4.1	Kristallstrukturanalyse	24
2.4.2	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	24
2.4.3	Festkörper-NMR	24
2.4.4	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	24
2.4.5	Glucosemessungen	24
2.4.6	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)	25
2.4.7	Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Messungen	25
2.4.8	Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)	26
2.4.9	Zeta-Potential-Messungen	27
2.4.10	Ladungstitrationen	27
2.4.11	Simultane thermische Analyse (STA)-Messungen	27
2.4.12	Zugversuche	28
2.4.13	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	28
3	Ergebnisse und Diskussion	29
3.1	HPW-Herstellung	29
3.2	CNC-Herstellung und Up-scaling	33
3.3	CNC-Analytik und Qualitätskontrolle	35
3.3.1	Glucosemessungen	35
3.3.2	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)	36
3.3.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	37
3.3.4	Festkörper-NMR	40
3.3.5	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	43
3.3.6	Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)	46
3.3.7	Zeta-Potential	48
3.3.8	Ladungstitrationen	49

3.3.9	Zusammenfassung der CNC-Untersuchungen	50
3.4	Extrusion und Untersuchung der resultierenden Nanokomposite	50
3.4.1	Simultane thermische Analyse (STA)	51
3.4.2	Zugversuche	56
3.4.3	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	61
3.5	Wirtschaftlichkeitsrechnungen	62
3.5.1	Analyse der Mitbewerber	62
3.5.2	Mögliche Märkte	63
3.5.3	Kostenabschätzung des HPW-Prozesses	65
3.5.4	Szenarien zur Kostenrechnung	68
3.5.5	Cellulose-Quellen	74
4	Zusammenfassung und Ausblick	75
5	Appendix	76
5.1	Abkürzungsverzeichnis	76
5.2	Chemikalien und Verbrauchsmaterialien Liste	78
5.3	Geräteliste	79
5.4	Aufstellung der für die Kostenabschätzung verwendeten Formeln	80
5.5	Tabellenverzeichnis	83
5.6	Abbildungsverzeichnis	84
5.7	Formelverzeichnis	89
5.8	Referenzen	90

1 Theorie

1.1 Cellulose-Nanokristalle (CNCs) – eine vielseitige und nachwachsende Ressource für zahllose Anwendungen

Cellulose-Nanokristalle (CNCs) können mit einer Reihe unterschiedlicher Methoden aus dem am häufigsten vorkommenden, nachwachsenden Rohstoff unseres Planeten – nämlich Cellulose – gewonnen werden. Aufgrund ihrer Umweltfreundlichkeit eignen sich CNCs hervorragend, um den Wandel zu einer nachhaltigen Ökonomie zu unterstützen – sofern sie mit einer geeigneten Methode hergestellt und als Ersatz erdölbasierender Materialien genutzt werden. Hierzu sind ihre beeindruckenden mechanischen Eigenschaften bei gleichzeitig geringer Dichte, welche in Tabelle 1 gezeigt werden und auf ihre nahezu perfekte Kristallinität zurückzuführen sind, von großem Nutzen. Ein weiterer Vorteil der CNCs liegt in ihrer Vielseitigkeit. Diese ist auf die vielen möglichen unterschiedlichen funktionellen Gruppen an deren Oberflächen zurückzuführen, die durch die Wahl der Herstellungsmethoden bestimmt wird und einfach weiter zu modifizieren ist. Diese Modifikationen erlauben das optimale Einstellen der Oberflächeneigenschaften für ihre jeweilige Nutzung und ermöglichen so eine Vielzahl von Anwendungen. Aufgrund dessen, dass CNCs nachwachsend und bioabbaubar sind sowie in den bisher durchgeführten Tests keine Toxizität nachgewiesen werden konnte^{1,2}, erfahren sie immer mehr wissenschaftliches und wirtschaftliches Interesse. Daher ist auch ein rasanter Zuwachs neuer Anwendungen für CNCs zu beobachten, welche von drug-delivery-Systemen³ über Funktionszusätze für Nahrungsmittel⁴ bis hin zu Schablonen für anorganische Materialien⁵ reichen. Die Anwendung als Zusatz für Kunststoffe ist hinsichtlich der Vielzahl möglicher Anwendungen die wahrscheinlich am häufigsten diskutierte und sicher jene mit dem größten potentiellen Marktvolumen. In diesem Anwendungsgebiet sind CNCs besonders vielversprechend; so zeigen sie in einigen Nanoverbundwerkstoffen mechanisch verstärkende Eigenschaften, in anderen Fällen verbessern sie das mechanische Verhalten über der Glasübergangstemperatur⁶, und besonders interessant für die Nahrungsmittelverpackung⁷ zeigen CNC-Nanoverbundwerkstoffe verbesserte Barriere-Eigenschaften für Gase wie Sauerstoff und Wasserdampf. Für die Realisierung der Vision einer Integration dieser Nanopartikel in die Wirtschaft sind noch eine Reihe Herausforderungen zu meistern. So sind beispielsweise noch die optimalen Oberflächenmodifikationen für die jeweiligen Kombinationen mit Polymeren zu

ermitteln. Außerdem müssen geeignete Verarbeitungstechniken etabliert werden, welche mit der momentanen kunststoffverarbeitenden Industrie im großen Maßstab kompatibel sein müssen. Aber die wahrscheinlich größte Herausforderung eine wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit zu gewährleisten, ist die kostengünstige Produktion im Tonnenmaßstab.

Tabelle 1: Zugfestigkeit σ , Elastizitätsmodul E und Dichte unterschiedlicher Werkstoffe⁸

Material	σ [MPa]	E [GPa]	Dichte [g/cm ³]
CNC	7.500-7.700	110-220	1,6
302 rostfreier Stahl	1.280	210	7,8
Aluminium	330	71	2,7
Nadelholz Kraft-Zellstoff	700	20	1,5
Kevlar KM2 Fasern	3.880	88	1,4

1.2 Mögliche Rohstoffe zur Herstellung von CNCs

Um einen wirtschaftlichen Prozess zur Herstellung von CNCs zu schaffen, ist zunächst die Wahl eines geeigneten Rohstoffes wichtig. Hierzu sollte man sich zuerst einen Überblick über die möglichen Quellen schaffen und diese dann auf mögliche Vor- und Nachteile hin untersuchen. Soweit bekannt ist, ist Cellulose das am häufigsten vorkommende Polymer auf unserem Planeten und wächst mit einer Geschwindigkeit von ungefähr $1,5 \times 10^{12}$ t/a nach.⁹ Berücksichtigt man dies, so ist es wenig überraschend, dass der Formenvielfalt, in der Cellulose in der Natur vorkommt, scheinbar keine Grenzen gesetzt sind. Cellulose tritt in nahezu reiner Form in Baumwolle auf und bildet in Kombination mit Hemicellulosen und Lignin das Gerüst der meisten höheren Pflanzen. Außerdem dient sie einigen Bakterien und Pilzen als Strukturelement oder Energiespeicher und sogar eine Tierart – nämlich Manteltiere – produziert Cellulose als Panzer. Cellulose besteht aus β -1, 4-D-verlinkten Glucoseketten, in welchen die Glucose in Form von 6-gliedrigen Ringen (z. B.: Pyranose) vorliegt. Diese sind über einen Sauerstoff mit einer sogenannten Acetalbindung zwischen dem C-1 einer Pyranose und dem C-4 der nächsten Pyranose verknüpft.¹⁰ Es sind die vier Polymorphe I, II, III und IV bekannt,¹¹ wovon Cellulose I und II die am besten untersuchten Formen sind. In lebenden Pflanzen, welche aus einer Abfolge amorpher und kristalliner Bereiche bestehen, ist Cellulose I die am meisten verbreitete kristalline Form.¹² Von Cellulose I sind die zwei kristallinen Phasen Cellulose I _{α} und Cellulose I _{β} bekannt. Cellulose I _{α} hat eine trikline Einheitszelle

bestehend aus einer Kette. Im Gegensatz dazu steht Cellulose I_β, welche mit einer monoklinen Einheitszelle bestehend aus zwei Ketten beschrieben werden kann.¹³ Über Prozesse wie Merzerisation kann Cellulose I in Cellulose II umgewandelt werden; eine Rückreaktion ist nicht bekannt.^{14,15} Abbildung 1 zeigt die hierarchische Struktur einer Pflanzenzellwand und Abbildung 2 zeigt das Ablösen von Cellulose-Polymeren von kristallinen Cellulose-Bereichen wie man sie beim Lösen mit geeigneten Lösungsmitteln oder beim enzymatischen Abbau annimmt. Bei der Zersetzung von Cellulose mit z. B. Säuren werden die einfacher zugänglichen – und dadurch reaktiveren – amorphen Bereiche der Cellulose mit wesentlich schnellerer Geschwindigkeit als die schwer zugänglichen – und dadurch trägeren – kristallinen Bereiche der Cellulose abgebaut. Da nun der schichtweise Abbau der kristallinen Cellulose sehr viel langsamer von statten geht als jener der amorphen Bereiche, ist es möglich, durch Abbruch der Zersetzung und Abtrennung des Mediums die kristallinen Bereiche in Form von CNCs zu isolieren. Eine mögliche Methode, die besonders bei der Herstellung von regenerierten Cellulosen beliebt ist, um den Fortschritt der Zersetzung zu verfolgen, ist die Bestimmung des „Leveling-off degree of polymerization“ (LODP).¹⁶ Bei dieser Methode wird die Cellulose gelöst und anschließend der Polymerisationsgrad bestimmt. Dieser Polymerisationsgrad nimmt ab, bis ein gewisser, für den Rohstoff typischer Wert erreicht ist. Nach dem Erreichen dieses Wertes ist keine maßgebliche Abnahme mehr zu verzeichnen, bis eine komplette Hydrolyse erreicht ist. Dies kann auf das schrittweise Ablösen und Auflösen der einzelnen Makromoleküle zurückgeführt werden welche dann in zugänglicher Form wesentlich schneller hydrolysieren als am Kristall. Dadurch gibt es zu jedem Zeitpunkt der Kristallhydrolyse nur einen sehr geringen Teil an Cellulose-Makromolekülen, welche eine kürzere Kettenlänge als im Kristall aufweisen, wodurch der gemessene Polymerisationsgrad, welcher Monomere nicht berücksichtigt, scheinbar konstant bleibt. Ein weiterer Parameter, der zum Verfolgen des Abbaufortschrittes verwendet wird, ist die Kristallinität, welche zu Beginn durch das Entfernen der amorphen Bereiche erhöht wird. Hier ist jedoch zu bedenken, dass die Moleküle, die sich an der Oberfläche des Kristalles befinden, nicht als kristallin sondern als amorph betrachtet werden und je nach angewandter Testmethode unterschiedliche Ergebnisse zu erwarten sind.¹⁷ Dieses Phänomen wird ausführlicher in 3.3.4 Festkörper-NMR diskutiert. Generell sei jedoch angemerkt, dass eine Kristallinität von 100 % nicht erreichbar ist und dass die Kristallinität der Cellulose bei der Zersetzung ein Maximum durchläuft.

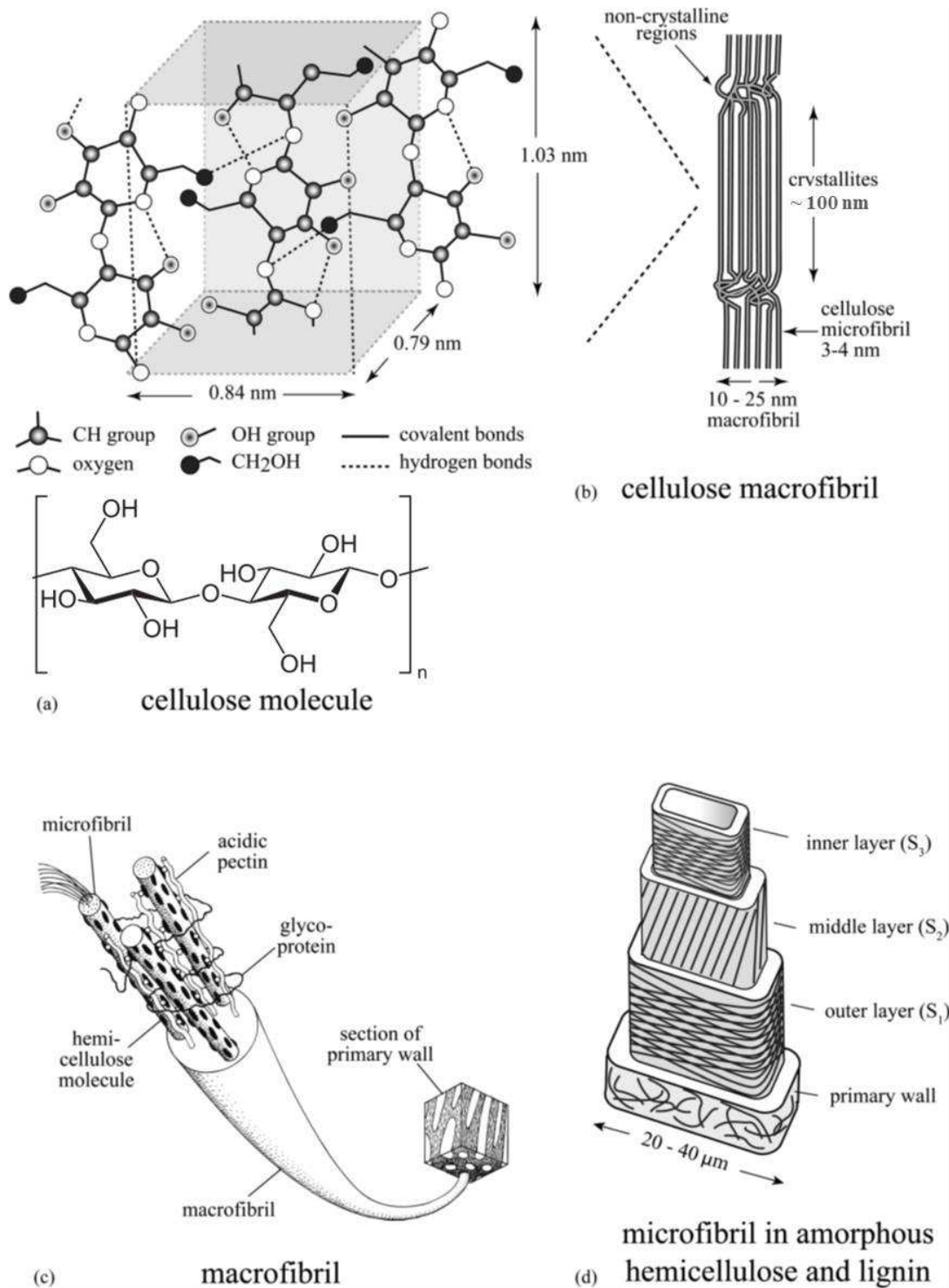


Abbildung 1: Hierarchische Struktur einer Pflanzenzellwand (a) Cellulose-Kristallstruktur, (b) Cellulose-Makrofibrille, bestehend aus einer Reihe Mikrofibrillen, (c) Cellulose-Makrofibrille mit Hemicellulose und Pektin-Matrix in der primären Zellwand und (d) primäre und sekundäre Schichten in einer Holzzellwand. Adapted from Ref. ¹⁸ with permission from The Royal Society of Chemistry.

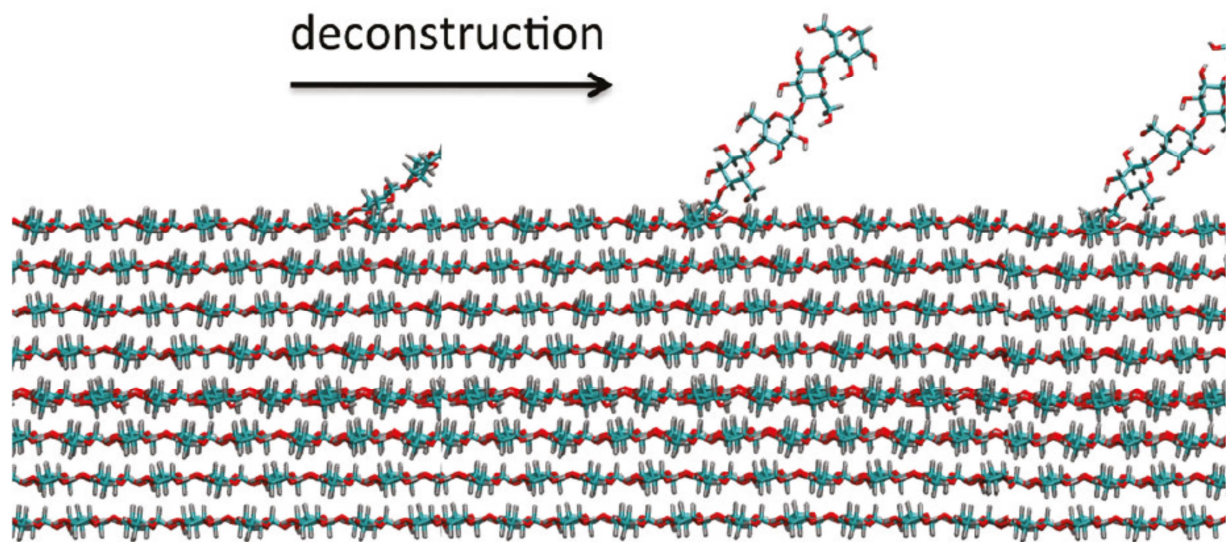


Abbildung 2: Schichtweise Ablösung von Cellulose-Makromolekülen vom kristallinen Bereich der Cellulose.
 Adapted with permission from Cho, H. M., Gross, A. S. & Chu, J. Dissecting Force Interactions in Cellulose Deconstruction Reveals the Required Solvent Versatility for Overcoming Biomass Recalcitrance. *J. Am. Chem. Soc.* 14033–14041 (2011).¹⁹. Copyright (2011) American Chemical Society.

Zur Auswahl des besten Rohstoffes aus dieser Vielzahl an Möglichkeiten scheint eine Reihe von Faktoren von Bedeutung zu sein. Die bedeutendsten dieser Faktoren werden im Folgenden aufgelistet und kurz beschrieben. Weiters soll Tabelle 2 eine kleine Auswahl möglicher Rohstoffquellen geben. Besonders in den letzten fünf Jahren wurde mit großem Aufwand eine Reihe unterschiedlicher Rohstoffe getestet. Hier wird für Interessierte an dieser rasant wachsenden Literatur der Review „Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues“²⁰ von Jonoobi *et al.* (2015) als guter Ausgangspunkt empfohlen.

Tabelle 2: Cellulose-Anteil, Lignin-Anteil, Kosten pro Tonne und Kristallinität ausgewählter Rohstoffquellen²⁰

Materialien	Cellulose [%]	Lignin [%]	Kosten* [€/t]	Kristallinität** [%]
Baumwolle (weiß)	97,7 ± 2,2	0,4 ± 0,1	650 – 900	71 – 77
Baumwoll-Linter	76,9 ± 7,2	0,7 ± 0,3	150 – 450	65
Stroh	43,2 ± 0,15	22,0 ± 3,1	40 – 130	60
Hanf	76 ± 4	7 ± 2	1.000 – 4.000	57
Flachs	75,4 ± 0,2	3,4 ± 0,9	750 – 4.000	60 – 80
Laubholz	42 – 51	18 – 24	50 – 200	52
Nadelholz	42 – 49	25 – 30	50 – 200	56
Altpapier	–	–	85	–

* Die Kosten wurden nach ausgiebiger Internetsuche (Alibaba, Wikipedia etc.) über eine Mittelung gefundener Preise abgeschätzt.

** Die Kristallinität ist für die gesamte Probe und nicht nur für Cellulose angegeben, sie kann je nach Testmethode variieren und sollte nur als Richtwert betrachtet werden.

1.2.1 Strukturelle Voraussetzungen an die Cellulosequelle

Für die momentan bestehenden Prozesse sollte das wichtigste Auswahlkriterium die Kristallinität sein, da im Moment kein Weg bekannt ist, Cellulose II in I_{β} umzuwandeln und Cellulose I_{β} die gewünschte Kristallform für die CNCs ist. Dieses erste Kriterium schränkt die Wahl der möglichen Rohstoffe drastisch ein und reduziert sie fast ausschließlich auf höhere Pflanzen und einer Handvoll Ausnahmen wie *Halocynthia*, *Valonia* (I_{α}) und *Cladophora*. Weiters sind die Dimensionen der Kristalle im Rohstoff ein wichtiges Kriterium, welche, wie in Abbildung 3 gezeigt, je nach Ursprung variieren. Vor der Wahl des Rohstoffes sollte man also bedenken, welche Abmessungen für die Kristalle gewünscht sind und welchen Einfluss diese auf die späteren Anwendungen haben. So erreichen z. B. Algen wie *Valonia* und *Cladophora* sehr hohe Kristallinität der Cellulose, da aufgrund des kleinen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses der Kristalle der Einfluss der Kristalloberfläche auf die Messungen sehr gering wird. Die folgenden Faktoren sind nicht mehr so einfach zu reihen, da sie auf vielen unterschiedlichen Wegen miteinander wechselwirken und auch nicht exklusiv sind.

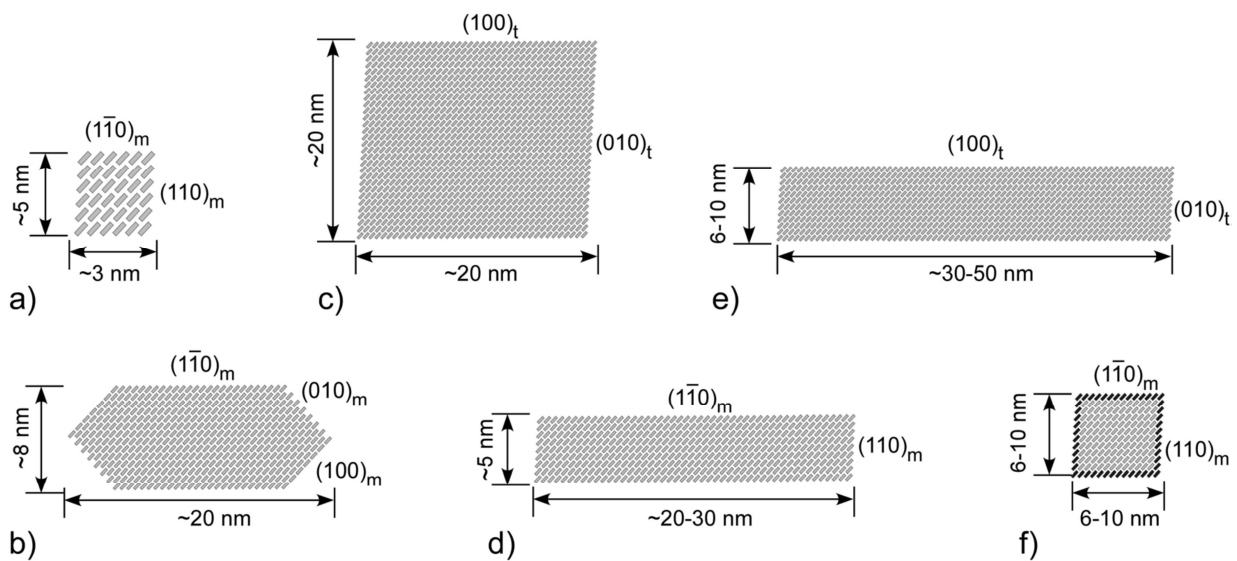


Abbildung 3: Schematische Darstellungen von idealisierten Cellulosepartikel-Querschnitten, welche begrenzende Oberflächen und Kristallstrukturen zeigen (m=Monoklin, t=Triklone). (a) entspricht CNCs und Elementar-Fibrillen aus Holz oder dem Querschnitt von NFCs. (b) entspricht CNCs aus Manteltier-(Tunicate)-Cellulose, (c) Algen Cellulosepartikel aus Valonia und (d) Micrasterias. (e) entspricht bakterieller Cellulose aus Acetobacter und (f) einer modifizierten Form von bakterieller Cellulose aus Acetobacter. Jedes graue Kästchen repräsentiert eine Cellulose, die entlang der Kettenachse ausgerichtet ist. Reproduced from Ref. ²¹ with permission from The Royal Society of Chemistry.

1.2.2 Rohstoffkosten

Die Rohstoffkosten können durchaus stark schwanken und hängen unter anderem ab von der Wachstumsgeschwindigkeit, der industriellen Erfahrung mit der Produktion, davon, ob es für den Zweck der Verwertung hergestellt werden muss (z. B. Baumwolle oder Flachs), oder davon, ob es sich um ein Abfallprodukt handelt (z. B. aus der Papierfabrik, dem Sägewerk oder der Landwirtschaft). So sind die Preise speziell für diesen Zweck produzierter Rohstoffe abhängig von Produktionskosten, verfügbarem Ackerland und Konkurrenz mit anderen Einsatzmöglichkeiten. Aber auch „Abfallprodukte“ können mit anderen Einsatzmöglichkeiten konkurrieren. So werden beispielsweise Kokosnusshüllen auch für die Herstellung von Aktivkohle verwendet oder Altpapier zur Erzeugung von Energie durch Verbrennung, wodurch es zumindest noch den Marktwert der Energie besitzt. Aber es gibt auch jene Stoffe, für die im Moment keine ausreichenden Verwertungsmöglichkeiten bestehen, um ihnen einen Wert zu geben wie zum Beispiel Stroh aus der Getreideproduktion oder Mangosamen. Schlussendlich ist es auch denkbar, dass Rohstoffe existieren, welche durch mögliche aufwendige Entsorgung einen negativen Wert besitzen.

1.2.3 Bedarf und Komplexität einer Vorbehandlung

Als natürliches Produkt kommt Cellulose gewöhnlich nicht in reiner Form vor. Eine der wenigen Ausnahmen stellt hier Baumwolle dar, bei der es sich um nahezu reine Cellulose handelt. Für fast alle anderen Cellulosen bedarf es deshalb in der Regel einer Vorbehandlung. Die nötige Komplexität dieser Vorbehandlung hängt von den Reinheitsanforderungen des Produktionsprozesses sowie von den Begleitstoffen der Cellulose ab. So besteht zum Beispiel Baumwolle aus sehr reiner Cellulose und lediglich das einfache Entfernen von etwaigen Wachsen und kleineren Verunreinigungen ist notwendig. Ein anderes Beispiel ist Stroh, in dem Cellulose in Verbindung mit großen Mengen an Hemicellulose und Lignin sowie unterschiedlichen Silikaten auftritt. Hier sind sehr aufwendige und energieintensive Reinigungsschritte nötig, um reine Cellulose zu erhalten. Speziell die Entfernung von Lignin aus Lignocellulose ist relativ aufwendig, wenn dabei der Kristallinitätsgrad der darin enthaltenen Cellulosen nicht verändert werden soll. In der Literatur ist eine Vielzahl unterschiedlicher Vorbehandlungen zu finden aus denen eine geeignete zu wählen ist. Generell kann zu den Vorbehandlungen gesagt werden: je komplexer, desto chemikalien- und energieaufwendiger werden sie. Dies führt wiederum zu erhöhten Kosten und reduzierter Umweltfreundlichkeit des Produktes/Prozesses.

1.2.4 Verfügbarkeit

Es sollte auch bedacht werden, ob eine gewisse Ressource im ausreichenden Maße vorhanden ist, wie stark andere Branchen um sie konkurrieren und wie sehr eine Erhöhung der Nachfrage den Preis beeinflussen würde. Eine andere Überlegung sollte sein, ob es besser wäre, hochwertigere oder billigere Rohstoffe über große Distanzen zu transportieren, oder lokale Rohstoffe zu nutzen, die neben einer höheren Versorgungssicherheit einen weniger aufwendigen Transport benötigen, was wiederum ökologische und ökonomische Vorzüge bieten könnte.

1.3 Verfahren zur CNC-Extraktion im Überblick

Wie bereits erwähnt gibt es eine Reihe an Möglichkeiten, CNCs herzustellen und die Literatur auf diesem Gebiet wächst mit einer erstaunlichen Geschwindigkeit, wie in Abbildung 4 deutlich zu erkennen ist. Im Folgenden werden einige dieser Methoden beschrieben und Überlegungen zu deren Tauglichkeit für die Produktion im großen Maßstab angestellt. Diese Informationen und Überlegungen wurden bewusst auf dem Stand vor der Arbeit belassen, da so die Wahl und

Durchführungen der verwendeten Prozesse besser nachvollziehbar sind. Detailliertere Betrachtungen zur Wirtschaftlichkeit des verwendeten und optimierten Prozesses werden im dementsprechenden Teil der Diskussion beschrieben. Auf mögliche Vorbehandlungen und Aufarbeitungstechniken wird hier nicht näher eingegangen, da es sich um meist etablierte Verfahren in der Industrie handelt und eine gesonderte Wahl nach Rohstoff, Verfahren und Ansatzgröße nötig ist. Die meisten Verfahren verwenden Säuren, wobei in einigen wenigen Ausnahmen auch andere Ansätze wie Oxidationen, mechanische Behandlungen oder enzymatische Prozesse genutzt werden.

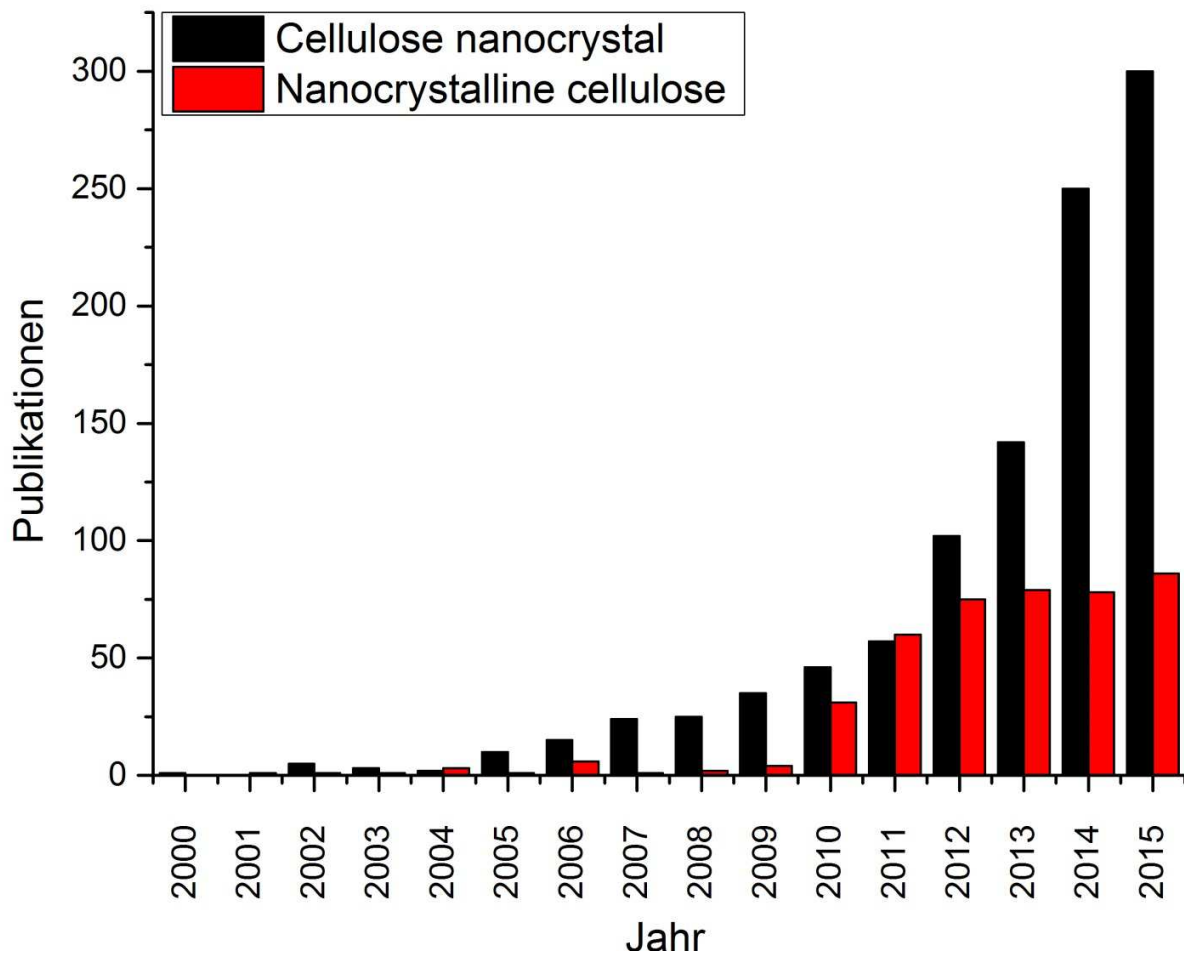


Abbildung 4: Publikationen pro Jahr für die Suchbegriffe "Cellulose nanocrystal" und "Nanocrystalline cellulose" im SciFinder am 4 Mai 2016

1.3.1 H₂SO₄-Hydrolyse^{4,7,22-55}

Typische Reaktionsbedingungen:

Chemikalien:	62 – 65 % H ₂ SO ₄ (9–10 M)
Reaktionsvolumen pro 1 g eingesetzter Cellulose:	8 – 40 ml
Reaktionstemperatur:	40 – 45 °C
Reaktionszeit:	10 – 120 min

Die H₂SO₄-Hydrolyse ist die am häufigsten verwendete Methode mit einer rasant wachsenden Literatur und zumindest einer Pilotanlage, die im Tonnen-pro-Tag-Maßstab produziert⁵⁶. Ein Teil der Literatur konzentriert sich auf die Optimierung und Kinetik des generellen Prozesses^{39,53}, viele andere Wissenschaftler testen unterschiedliche Rohstoffe^{23,25,28} und wieder andere testen Änderungen in den Reaktionsbedingungen wie Temperatur und H₂SO₄-Konzentration^{27,30,31}. Generell ist der Vorteil dieses Prozesses jener, dass eine verlässliche Reaktion und einfache Chemikalien genutzt werden, um gut vergleichbare Resultate für eine Reihe unterschiedlicher Substrate liefern zu können. Außerdem werden CNCs mit Sulfatgruppen an der Oberfläche erzeugt, welche sich abstoßen und dadurch für einfache Dispersion und stabile Suspensionen in wässrigen Lösungen sorgen. Neben ihren positiven Eigenschaften wird jedoch auch angenommen, dass die Sulfatgruppen für die drastisch gesenkte Temperaturstabilität der auf diesem Weg hergestellten CNCs verantwortlich sind. So setzt eine Degradation von CNCs mit Sulfatgruppen bereits bei 180 °C ein im Vergleich zu 340 °C bei sulfatfreien CNCs. Dies kann sehr unvorteilhaft für thermische Verarbeitungen sein, welche die am häufigsten verwendeten Methoden für Kunststoffe sind. Aber der wahrscheinlich größte Nachteil dieser Methode ist die enorme Menge an H₂SO₄, die benötigt wird und anschließend mitsamt den Kohlenhydraten und anderen Abbauprodukten verunreinigt ist und aus dem Produkt entfernt werden muss. Obwohl H₂SO₄ eine relativ günstige Chemikalie ist, ist eine Entsorgung in diesem Maßstab eher unwahrscheinlich und Recyclingmethoden sind entweder aufwendig oder energieintensiv oder beides. Daher scheint die Limitierung eines solchen Prozesses an die Aufarbeitung der H₂SO₄ geknüpft zu sein, wodurch er unwirtschaftlich und bedenklich für die Umwelt werden kann.

1.3.2 Halogensäuren-Hydrolyse⁵⁷⁻⁶²

Typische Reaktionsbedingungen:

Chemikalien:	1,5 – 5 M % HCl/HBr
Reaktionsvolumen pro 1 g eingesetzter Cellulose:	60 – 400 ml
Reaktionstemperatur:	80 – 120 °C
Reaktionszeit:	1 – 7 h

Die Nutzung von Halogensäuren als Alternative für H_2SO_4 wird anhand einiger Beispiele in der Literatur beschrieben. Aufgrund der Abwesenheit von Sulfatgruppen auf den so hergestellten CNCs zeigen diese eine höhere Temperaturstabilität aber auch eine geringere Stabilität in Suspensionen mit wässrigen Lösungsmitteln. Diese Form der Hydrolyse wird meist in Kombination mit einer TEMPO-Oxidation durchgeführt. Die Abwesenheit von Sulfatgruppen macht diese CNCs besser geeignet zur Herstellung von Kunststoffkompositen, da sie zum einen eine höhere Temperaturstabilität aufweisen und zum anderen durch ihren etwas hydrophoberen Charakter wahrscheinlich besser mit den Polymeren wechselwirken. Um einen groben Vergleich der Prozessbedingungen anzustellen, werden die meist genutzten Parameter verwendet. Hier ergibt das Volumen von 100 mL einer 2,5 M Säure in etwa dieselbe Säuremenge wie bei der H_2SO_4 -Hydrolyse, jedoch mit einer Reaktionszeit von 4 h eine wesentlich schlechtere Raum-Zeit-Ausbeute. Das größere Volumen sowie die 100 °C Reaktionstemperatur führen überdies im Vergleich zur H_2SO_4 -Hydrolyse zu stark erhöhtem Energiebedarf. Hier könnte jedoch von Vorteil sein, dass die Reaktion durch Abkühlen und nicht durch Verdünnen gestoppt werden kann, was wiederum potentiell zu weniger Abwasservolumen führen kann.

1.3.3 Hydrolyse mit einer ionischen Flüssigkeit, die Sulfatgruppen besitzt^{63,64}

Typische Reaktionsbedingungen:

Chemikalien:	1-butyl-3-methylimidazoliumhydrogen Sulfate ([Bmim]HSO ₄) und Aufarbeitung mit H ₂ O ([Bmim]HSO ₄) : H ₂ O = 3:1)
Reaktionsvolumen pro 1 g eingesetzter Cellulose:	~100 ml
Reaktionstemperatur:	130 °C
Reaktionszeit:	14 h

In diesem Prozess wird anstatt der H_2SO_4 eine ionische Flüssigkeit mit einer Sulfatgruppe als Anion verwendet. Dies produziert CNCs mit sehr ähnlichen Eigenschaften wie mit der H_2SO_4 -Hydrolyse mit etwas geringerem Sulfatgehalt, jedoch immer noch vergleichbarer Temperaturinstabilität. Klarer Vorteil dieses Prozesses ist ein gewisses, jedoch sehr vage beschriebenes Potential zur Rückgewinnung der ionischen Flüssigkeit. Die hohe Temperatur sowie die lange Reaktionszeit und das größere Volumen führen jedoch zu einem gesteigertem Energiebedarf und einer schlechten Raum-Zeit-Nutzung und sind daher klare Nachteile.

1.3.4 Hydrolysen mit anderen Säuren

Außer den bereits beschriebenen Säurehydrolysen sind in der Literatur noch eine Reihe anderer beschrieben. So gibt es zum Beispiel einen Prozess, in dem eine Kombination aus Steam-Explosion-Behandlung und 5 % Oxalsäure verwendet wird⁶⁵. Da die Ergebnisse dieses Prozesses aber eher Cellulosenanofasern anstatt Kristalle zu sein scheinen und da der Prozess an sich keine erkennbaren Vorteile bietet, wird an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen. Weiters gibt es auch Prozesse, in denen in sogenannte „one-pot“-Reaktionen die Hydrolyse mit Oberflächenmodifikationen wie zum Beispiel einer Veresterung gekoppelt werden⁶⁶. Obwohl die Reduktion von Reaktionsschritten insbesondere in Bezug auf die Aufreinigung klare Vorteile bietet, verbleiben noch eine Reihe von Fragen. So ist zum Beispiel unklar, wie die Veresterung mit der Hydrolyse interagiert, was mit den Sulfatgruppen geschieht und wie es sich mit der Temperaturstabilität verhält. Weiters ist es schwieriger, diesen Prozess mit den vorherigen zu vergleichen, da er ein anderes Produkt liefert, welches für die Herstellung mit den anderen Prozessen mindestens einen zusätzlichen Schritt benötigen würde. Trotzdem befinden sich die Bedingungen in einem ähnlichen Rahmen (30 mL CH_3COOH und 0,5 mL H_2SO_4 pro 1 g Cellulose 80 °C für 6 h und 72 °C und Ultraschall für 4,5 h).

1.3.5 Ammoniumpersulfat-Behandlung⁶⁷

Typische Reaktionsbedingungen:

Chemikalien:	1 M $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$
Reaktionsvolumen pro 1 g eingesetzter Cellulose:	100 ml
Reaktionstemperatur:	60 °C
Reaktionszeit:	16 h

Der Vorteil der Ammoniumpersulfat-Behandlung ist, dass man sie direkt für Lignocellulose verwenden kann und dabei akzeptable Ausbeuten wie zum Beispiel 28 % CNCs aus Flachs erhält. Der Energie- und Chemikalienaufwand dieses Verfahrens ist vergleichbar mit den Halogensäure-Hydrolysen. Dieses Verfahren erzeugt Carboxylgruppen an der Oberfläche der CNCs, wodurch diese einfach zu modifizieren sind. Für einen direkten Einbau in hydrophobe Kunststoffe macht es sie aber ungeeignet. Ein weiterer interessanter Aspekt dieses Verfahrens ist die mögliche Regeneration des Persulfats über elektrochemischem Weg. Dies wäre durchaus vorstellbar und würde den Chemikalienaufwand enorm reduzieren. Dieses Verfahren könnte eine hervorragende Alternative zur Herstellung von CNCs sein, insbesondere wenn die Carboxylgruppen gewünscht sind.

1.3.6 NaIO₄-Oxidation gefolgt von reduktiver Aminierung⁶⁸

Die Reaktionsbedingungen dieses Prozesses sind kaum vergleichbar mit den anderen Prozessen. Der Chemikalienaufwand ist enorm und die mechanische Behandlung ist komplex. Weiters sind die Schichtstärken der Partikel mit ~3,5 nm so klein, dass man kaum noch von Kristallen sprechen kann. Bei dieser Schichtdicke sind – ohne die Modifikationen zu berücksichtigen – nur mehr Abmessungen von max. 5 x 5 Anhydroglucose-Einheiten (AGU), eher 4 x 4 AGU, möglich. Wenn man nun davon ausgeht, dass die erste Schicht modifiziert ist, bleibt im Kern des Kristalls nur mehr die Möglichkeit von 2 x 2 AGU. Weder produziert dieser Prozess das angestrebte Produkt noch scheint es möglich, dass er einen Kostenvergleich mit den anderen standhält, aber um die Literatur möglichst vollständig widerzuspiegeln und da mögliche andere Anwendungen für dieses Produkt denkbar sind, wird im Folgenden eine grobe Prozessbeschreibung gegeben.

1 g Cellulose von gebleichtem Zellstoff wird mit 1,6 g LiCl und 0,95 g NaIO₄ für 3 h bei 75 °C reaktiv gemahlen. Anschließend wird das zuvor aufgereinigte Produkt des ersten Schrittes in 100 mL H₂O suspendiert, mit 2,8 g *iso*-, *n*-, oder *tert*-Butylamin und 0,8 g 2-Picoline-Boran versetzt, auf einen pH von 4,5 eingestellt und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Reihe von Waschschrten wird das Produkt für 1 min bei 10,000 rpm gemixt und anschließend mehrmals mit einem Zwei-Kammern-Hochdruck-Homogenisierer bei 220 – 600 bar behandelt.

1.3.7 TEMPO-Behandlung^{59,69-75}

Typische Reaktionsbedingungen:

Chemikalien:	0,6 mM TEMPO in 0,1 M Carbonat Puffer (pH 10) (Elektrochemische TEMPO-Regeneration)
Reaktionsvolumen pro 1 g eingesetzter Cellulose:	233 ml
Reaktionstemperatur:	25 °C
Reaktionszeit:	4 h

Die Nutzung von TEMPO-Oxydation von Cellulose wird in der Literatur mehrheitlich zum Funktionalisieren bereits in anderen Schritten hergestellter CNCs genutzt oder zum leichteren Trennen der Fasern durch das Einführen der geladenen Carboxyl-Gruppen und anschließendem Zerkleinern durch entweder mechanische Verfahren oder durch Hydrolyse. Interessant ist hierbei jedoch, dass in der Literatur üblicherweise sehr unterschiedliche Fasergrößen beobachtet werden. Die wahrscheinlichste Ursache hierfür ist der β -Abbau des als intermediat existierenden C6-Aldehyds. Diese Reaktion ist deshalb interessant, da für eine β -Eliminierung der Wasserstoff am C5 durch ein Nucleophil entfernt werden muss. Dieser Wasserstoff ist jedoch in den Kristall gerichtet, sodass diese Reaktion bei der Wahl einer geeigneten Base, die nicht ins Kristallgitter diffundiert, nur für amorphe Bereiche möglich ist. Dieser Prozess würde die bereits beschriebenen CNCs mit Carboxyl-Modifikation mit all ihren Vor- und Nachteilen produzieren. Theoretische Vorteile dieses Prozesses wären eine ausschließliche Spaltung der amorphen Bereiche und die vielfältigen Möglichkeiten zur TEMPO-Regeneration, die von elektrochemisch bis enzymatisch reichen und den Chemikalienaufwand minimieren würden. Auch für diesen Prozess wäre die vollständige Verwertung der Abbauprodukte von Vorteil. Hier wäre eine ringöffnende Metathese des wahrscheinlichen Nebenproduktes Dihydropyranaldehyd mit langkettigen 1,2-Alkenen zu möglichen Seifen eine Option.

1.3.8 Enzymatische Hydrolyse⁷⁶⁻⁸¹

Für die Verarbeitung natürlicher Ressourcen, die in derart großem Ausmaß vorhanden sind wie Cellulose, scheinen Enzyme die natürlichste Wahl zu sein und sind dementsprechend auch in einigen Beispielen der Literatur vertreten. Obwohl die Reaktionsbedingungen für die Umsetzungen stark variieren, gibt es eine Reihe von Vorteilen, die relativ allgemeine Gültigkeit für enzymatische Reaktionen besitzen. So ist anzunehmen, dass sie unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden können und eine hohe Selektivität für die amorphen Bereiche der Cellulose aufweisen.

Außerdem besteht im Fall stabiler Enzyme die Möglichkeit einer Immobilisation sowie der Rezyklierung, was ein enormes Einsparungspotential mit sich bringt. Weiters ist es nach einer Umsetzung mit Enzymen sehr wahrscheinlich, dass die Abbauprodukte bereits in einer Form vorliegen, die für eine anschließende Fermentation genutzt werden kann. Aber auch eine Reihe von möglichen Nachteilen ist meist mit der Nutzung von Enzymen gekoppelt. So sind Enzyme häufig nicht besonders stabil und müssen regelmäßig ersetzt werden. Dies ist besonders problematisch, wenn zu deren Herstellung und Aufreinigung ein komplizierter und teurer Prozess genutzt wird. Auch die gewöhnlich für enzymatische Reaktionen nötigen Puffer können Probleme in der Aufarbeitung bereiten und sind in der Rückgewinnung nicht besser als die Salze, die durch Neutralisation der in anderen Prozessen verwendeten Säuren entstehen. Weiters benötigen die bis jetzt verwendeten Systeme relativ lange Reaktionszeiten und zusätzliche Herausforderungen können aufgrund der Komplexität dieser Systeme schwer prognostiziert werden. Ein weiterer Punkt, der hinsichtlich der enzymatischen Verfahren zu erwähnen ist, ist, dass deren Produkte meist eher dem Erscheinungsbild von Cellulose-Nanofibrillen entsprechen. Dies ist wenig überraschend, wenn man an die Größenverhältnisse von Enzymen und CNCs denkt. Es ist daher gut vorstellbar, dass die Enzyme vorzugsweise die amorphen Bereiche längs der Cellulose-Kristalle abbauen. Amorphe Bereiche, die sich entlang der Cellulose-Fibrillen zwischen den kristallinen Bereichen befinden, sind jedoch bereits schwerer zugänglich und können möglicherweise dem enzymatischen Abbau widerstehen. Zusammengefasst sollte die enzymatische Hydrolyse immer als Alternative in Betracht gezogen werden, da sie wahrscheinlich das größte Potential zur Energie- und Kosteneinsparung besitzt. Dies trifft vor allem dann zu, wenn zur Herstellung ein Teil des Abfallstromes als Nährmedium genutzt werden kann. Hierzu muss jedoch zuerst ein eindeutig als CNC erkennbares Produkt hergestellt werden. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass die hier nötigen Optimierungen wohl die aufwendigsten und kostspieligsten sind und keinerlei Garantie auf Erfolg aufweisen.

Eine vergleichbar einfach strukturierte Reaktionsübersicht, wie für die vorhergehenden Reaktionen zusammengefasst wurde, ist für die enzymatischen Prozesse nicht möglich. Um dennoch einen Vergleich zu erleichtern, werden im Folgenden zwei vielversprechende Verfahren zusammengefasst. Eine Hydrolyse wird mit einer Cellulase von *A. Niger* durchgeführt. Sie erreicht 10 % Umsatz nach einer Reaktionszeit von 62 h und benötigt 1 g Enzym für 1 g Produkt in einem Batchprozess. Obwohl dieses Ergebnis oberflächlich betrachtet nicht besonders vielversprechend erscheint, sollte es aus einer Reihe von Gründen beachtet werden. Erstens scheint es, dass diese

Reaktion ohne die Nutzung eines Puffers durchgeführt wurde. Dies erleichtert die Aufarbeitung des Abfallstroms enorm und reduziert die Kosten für Chemikalien. Zweitens ist die Reaktionstemperatur von 35 °C sehr vorteilhaft, da sie keinen großen Aufwand für die Temperaturregelung darstellt. Drittens ist das Enzym von *A. Niger* ein Organismus, mit dem die Industrie bereits viel Erfahrung hat. Dies kann die Optimierung des Prozesses zur Enzymexpression deutlich erleichtern. Außerdem sollte beachtet werden, dass die Resultate für diesen Batchprozess leider keine Angaben über die verbleibende Aktivität beinhalten. Es bleibt daher offen, ob eine mögliche Immobilisierung den Enzymverbrauch drastisch reduzieren könnte. Ein anderer Prozess nutzt eine Kombination aus den zwei thermostabilen Enzymen *EGPh* und *BGPf*, die bei 85 °C in 72 h einen Umsatz von 67 % erzielen, wenn eine Enzymmischung von ungefähr 1 mg für 1 g Produkt eingesetzt wird. Obwohl dieser Prozess bereits einen sehr geringen Enzymverbrauch aufweist und scheinbar auch keinen Puffer benötigt, könnten die relativ hohen Zeit- und Temperaturanforderungen ein Problem darstellen. Weiters zeigen die präsentierten AFM-Aufnahmen keine Ähnlichkeit mit den gewohnten Bildern von CNCs, was Grund zur Annahme gibt, dass es sich bei diesem Produkt um eine andere Form der Cellulose handelt.

1.3.9 Mechanische Behandlungen^{82,83}

Es gibt Publikationen, in denen Produkte als CNCs bezeichnet werden, welche durch Quellen von MCC und anschließender Behandlung mit Ultraschall hergestellt wurden. Dieses Quellen wurde entweder mit H₂O oder mit *N,N*-Dimethylacetamid (DMAC) in 0,5 % LiCl-Lösung durchgeführt. Diese Prozesse zeigen keine Form von Selektivität gegenüber kristalliner oder amorpher Bereiche, noch ist in einer dieser Arbeiten eine Größenverteilung oder eine Ausbeute angegeben. Obwohl besonders im Falle des Quellens mit H₂O die Vermeidung von Chemikalien sehr verlockend erscheint, werden diese Prozesse nicht weiter als Optionen in Betracht gezogen und lediglich der Vollständigkeit wegen erwähnt.

1.3.10 Wolframphosphorsäure-Hydrolyse (HPW-Hydrolyse)⁸⁴

Typische Reaktionsbedingungen:

Chemikalien:	75 % H ₃ PW ₁₂ O ₄₀
Reaktionsvolumen pro 1 g eingesetzter Cellulose:	80 ml
Reaktionstemperatur:	90 °C
Reaktionszeit:	30 h

Für diesen Prozess sind die Temperatur und besonders der Zeitaufwand hoch. Die Vorteile sind jedoch, dass die mit diesem Prozess hergestellten CNCs eine hohe thermische Stabilität – vergleichbar der mit Halogen-Säuren erzielten – aufweist und dass die HPW sehr leicht durch Fällen mit Diethylether von der wässrigen Phase abgetrennt werden kann. Die Säure lässt sich anschließend durch einfaches Erwärmen auf über 45 °C quantitativ regenerieren. HPW ist eine im Industriemaßstab eingesetzte Chemikalie mit keiner bekannten Toxizität und guter Verfügbarkeit. Ihr Preis liegt im größeren Maßstab ungefähr bei 100 \$/kg und ist daher im Vergleich zu den anderen Säuren eher hochpreisig. Ein weiterer Vorzug dieses Verfahrens ist der, dass die einfach abzutrennende wässrige Phase lediglich die abgebauten Zucker und keine anderen nachweisbaren Abbauprodukte enthält. Dies eröffnet die Möglichkeit der Verwertung durch verschiedene fermentative Prozesse. Aufgrund der Eigenschaften der auf diesem Weg produzierten CNCs, der vergleichsweise einfachen Aufreinigung sowie der möglichen Rezyklierung der HPW scheint dieses Verfahren die besten Möglichkeiten für eine großtechnische Herstellung zu bieten.

1.4 Methodenvergleich

Nach ausgiebiger Recherche und Abwägung einer Reihe praktischer Gegebenheiten wurde beschlossen, den Hauptfokus auf das Verfahren mit HPW zu legen, da dieses für eine wirtschaftliche Produktion im großen Maßstab am geeignetsten scheint. Als weitere Möglichkeit wurden auch eine Reihe von Mikrowellenversuche mit Säuren durchgeführt, sofern diese nicht mit den Arbeiten am Hauptprojekt kollidierten. Auf Versuche mit Enzymen wurde vorerst verzichtet, da die nötigen Ressourcen nicht zur Verfügung stehen. Weiters scheint es unwahrscheinlich, dass nutzbare Ergebnisse innerhalb absehbarer Zeit erzielt werden und eine erfolgreiche Etablierung des Prozesses am Markt mit fortschreitender Zeit unwahrscheinlicher wird.

Als primärer Rohstoff wurde Baumwolle gewählt, da diese den höchsten Anteil kristalliner Bestandteile aufweist. Dies sorgt für eine höhere theoretische Ausbeute und eine bessere Raum-Zeit-Nutzung der zukünftigen Anlage. Weiters ist eine Vorbehandlung nicht nötig, was wiederum die Prozesskosten reduziert. Die etwas höheren Kosten im Vergleich zu anderen Rohstoffen werden durch die Vereinfachung des Prozesses gerechtfertigt, insbesondere da zum momentanen Stand die Rohstoffkosten unter 20 % der theoretischen Produktionskosten liegen, welche im Abschnitt 3.5 Wirtschaftlichkeitsrechnungen diskutiert werden.

2 Durchführung

2.1 Herstellung von Wolframphosphorsäure (HPW)

Zur Überprüfung der Machbarkeit wurde HPW analog der Arbeit von Wu „Contribution to the Chemistry of Phosphomolibdic acids, Phosphotungstic acids and allied Substances“⁸⁵ hergestellt. Hierzu wurde zuerst WO_3 (78,5 g, 0,34 mol) mit NaOH (27,2 g, 0,68 mol) und H_2O (100 mL) unter Rückfluss über Nacht gerührt, um eine klare Lösung zu erhalten. Wurde dieser Schritt nicht durchgeführt, war eine Reaktion nicht möglich. Die erhaltene Lösung wurde anschließend mit 85 % H_3PO_4 (10 mL, 17 g, 0,17 mol) und 37 % HCl (80 mL, 94,4 g, 2,59 mol) versetzt, gerührt und über Nacht stehen gelassen. Die gebildeten Kristalle wurden über eine Glasfritte (por 4) möglichst trocken gesaugt und anschließend in 120 mL H_2O gelöst. Die Lösung wurde in einen Scheidetrichter überführt, mit 70 mL Et_2O und 40 mL konz. HCl versetzt und ausgeschüttelt. Nach der Trennung in drei Schichten wurde die unterste Schicht, die beinahe den gesamten Anteil der HPW enthält, separiert und erneut in einem Scheidetrichter mit 120 mL H_2O , 30 mL Et_2O und 40 mL konz. HCl versetzt und ausgeschüttelt. Es wurde erneut die untere Schicht gesammelt und am Rotavapor bei 60 °C und 60 mbar getrocknet. Das erhaltene weiße Pulver wurde mittels IR vermessen. Eine Lösung in D_2O wurde für Protonen- und Phosphor-NMR verwendet und aus Et_2O -Lösung gewachsene Kristalle wurden mittels Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse analysiert.

2.2 Cellulose-Aufschlüsse

2.2.1 Cellulose-Teil-Hydrolyse mittels HPW

Die Methode wurde mit kleineren Modifikationen aus der Arbeit von Liu *et. al.* „A novel approach for the preparation of monocrystalline Cellulose by using phosphotungstic acid“⁸⁶ adaptiert. Da in dieser Arbeit im Wesentlichen der gleiche Prozess immer wieder mit kleinen Modifikationen und Verfeinerungen wiederholt und up-gescaled wurde, wird hier ein genereller Überblick über den aktuell verwendeten Prozess gegeben und detailliertere Informationen zu den einzelnen Ansätzen können Tabelle 3 entnommen werden.

Vor dem ersten Verwenden einer frisch gekauften HPW in einem Hydrolyse-Ansatz musste diese zuerst mit konz. HCl und Et₂O ausgeschüttelt werden. HPW (322 g, 0,11 mol) wurde mit H₂O (110 g, 6,10 mol) in einem 500 mL Zweihalsrundkolben mit Rückflusskühler unter Rühren mit einem Ölbad (110 °C) erhitzt. Anschließend wurde Cellulose (9 g) in Form von zerpfückter Baumwolle zugegeben und für 48 h bei konstanter Temperatur gerührt. Die Baumwolle wurde zuvor in deionisiertem Wasser aus der Hausleitung mehrmals gewaschen und getrocknet, um mögliche Kaliumkontaminationen zu minimieren, welche das HPW ausfällen würden. Bereits nach einer Stunde waren keine Baumwollfasern mehr zu erkennen, sondern nur noch eine Suspension. Am Ende der Reaktionszeit wurde die Suspension abgekühlt und unter kräftigem Rühren mit großen Mengen Et₂O versetzt (>200 mL). Die erhaltene Suspension wurde in einen 3 L-Scheidetrichter überführt und mit zusätzlichem Et₂O und H₂O versetzt. Nach dem Ausschütteln wurden drei Phasen erhalten, wobei es sich bei der schwersten um eine HPW/Et₂O/H₂O-Phase handelte, welche nach dem Abtrennen getrocknet und für den nächsten Ansatz eingesetzt wurde. Die leichte Phase bestand im Wesentlichen aus überschüssigem Et₂O, welcher nach dem Abtrennen durch Destillation rezykliert wurde. Die mittlere Phase bestand im Wesentlichen aus einer Suspension von CNCs in H₂O, welche anschließend durch mehrmaliges Zentrifugieren und Waschen mit H₂O gereinigt wurde.

Tabelle 3: Liste der HPW-Aufschlüsse mit eingesetztem Rohstoff und Reaktionsbedingungen

Versuchsnummer	Säuremischung	Ausgangsmaterial	Temperatur [°C]	Dauer [h]	Einwaage [g]	Säurevolumen [mL]
HPW1	85 % HPW 8,8 g 15 % H ₂ O 1,6 g	Mikrocellulose	90	37,5	0,0938	4,5
HPW2	75 % HPW 27,6 g 25 % H ₂ O 9,2 g	Baumwolle	90	30	0.2	16
HPW3	75 % HPW 125 g 25 % H ₂ O 42 g	Baumwolle	90	30	1,00	80
HPW4	75 % HPW 122,4 g 25 % H ₂ O 42 g	Baumwolle	90	30	1,00	80
HPW5	75 % HPW 119,2 g 25 % H ₂ O 42 g	Baumwolle	90	30	1,00	80
HPW6	75 % HPW 115,7 g 25 % H ₂ O 39 g	Baumwolle	90	30	1,00	80

HPW7	75 % HPW 113,5 g 25 % H ₂ O 39 g	Baumwolle	100	30	1,00	80
HPW8	75 % HPW 7,5 g 25 % H ₂ O 2,5 g	Baumwolle	130	30	0,5	5
HPW9	75 % HPW 7,5 g 25 % H ₂ O 2,5 g	Baumwolle	130 (N ₂)	29	0,5	5
HPW10	75 % HPW 111,3 g 25 % H ₂ O 39 g	Baumwolle	100	30	1,00	80
HPW11	75 % HPW 125 g 25 % H ₂ O 42 g	Baumwolle	110 Ölbad	48	1,03	80
HPW12	75 % HPW 355 g 25 % H ₂ O 118 g	Baumwolle	110 Ölbad	48	3	215
HPW13	75 % HPW 355 g 25 % H ₂ O 118 g	Baumwolle	110 Ölbad	48	9	215
HPW14	75 % HPW 331 g 25 % H ₂ O 38 g	Bakterielle Cellulose	110 Ölbad	48	72,5 (Hydrogel)	200
HPW15	75 % HPW 347 g 25 % H ₂ O 120 g	Baumwolle	110 Ölbad	48	9	215
HPW16	75 % HPW 322 g 25 % H ₂ O 110 g	Baumwolle	110 Ölbad	48	9	215
HPW17	75 % HPW 2,5 kg 25 % H ₂ O 850 g	Baumwolle	Rückfluss (Heizhaube)	48	580	1.523

2.2.2 Cellulose-Teil-Hydrolyse mittels H₂SO₄

Die in der Literatur am häufigsten verwendete Methode zur Herstellung von CNCs ist die Hydrolyse mittels H₂SO₄, welche zum Vergleich durchgeführt wurde. Durch Verdünnen von konz. H₂SO₄ mit H₂O zu einer Dichte von 1,54 g/mL bei 20 °C wurde 64 % H₂SO₄ (1540 g, 1 L) hergestellt. Diese wurde anschließend auf 45 °C erwärmt und mit Baumwolle (50 g) versetzt. Nach intensivem Rühren für 45 min wurde die Reaktion durch Verdünnen mit der zehnfachen Menge destilliertem Wasser gestoppt. Die erhaltene Suspension wurde in Dialyseschläuchen mit einem Cut-off von 14 kDa für 14 Tage dialysiert. Hierzu wurde 2-mal täglich das destillierte Wasser ausgetauscht und

mit etwas EtOH versetzt, um Kontaminationen zu vermeiden. Zur Aufbewahrung und weiteren Verarbeitung wurden die CNCs durch Zentrifugation aufkonzentriert und mit 5 % EtOH zur Stabilisation gelagert.

2.2.3 Cellulose-Teil-Hydrolyse mittels HCl

Baumwolle (20,8 g) wurde in 2,7 M HCl (1,1 L) für 1 h bei 100 °C gerührt und anschließend in einer Glasfritte (por 4) abfiltriert und mit großen Mengen H₂O gewaschen. Das erhaltene Pulver wurde in H₂O suspendiert und gefriergetrocknet.⁷²

2.2.4 Cellulose-Teil-Hydrolyse mittels Mikrowelle

Zum Testen einer möglichen Hydrolyse von Cellulose unter erhöhtem Druck und Temperatur wurde eine Reihe von Mikrowellen-unterstützten Reaktionen durchgeführt. Hierzu wurden ca. 500 mg Baumwolle mit Magnetrührer in ein Mikrowellenvial 2-5 mL gegeben und mit 5 mL einer Säureverdünnung versetzt. Anschließend wurden die Vials verkapselt und in der Mikrowelle für 20 min bis 6 h 30 min auf 130 °C erhitzt. Details zu den einzelnen Versuchen können Tabelle 4 entnommen werden. Bei keinem der unter diesen Konditionen durchgeführten Versuche war eine merkliche Zersetzung der Baumwolle festzustellen, weshalb auf eine Weiteraufarbeitung und Analyse verzichtet wurde.

Tabelle 4: Mikrowellen-unterstützte Säureaufschlüsse. Die Einwaage an Baumwolle wurde mit 5 mL der beschriebenen Säuremischung bei 130 °C für die beschriebene Dauer in der Mikrowelle behandelt.

Versuchsnummer	Abkürzung	Säuremischung	Dauer [h]	Einwaage [g]
H ₂ SO ₄ 4	S 4	6 % H ₂ SO ₄	1,92	0,394
H ₂ SO ₄ 5	S 5	1,2 % H ₂ SO ₄	2,17	0,445
H ₂ SO ₄ 6	S 6	0,6 % H ₂ SO ₄	2,17	0,380
H ₂ O1	W 1	H ₂ O	2,17	0,467
H ₂ SO ₄ 7	S 7	0,25 % H ₂ SO ₄	0*	0,453
H ₂ SO ₄ 8	S 8	0,25 % H ₂ SO ₄	0,33	0,401
H ₂ SO ₄ 9	S 9	0,25 % H ₂ SO ₄	0,66	0,447
H ₂ SO ₄ 10	S 10	0,25 % H ₂ SO ₄	1,00	0,456
H ₂ SO ₄ 11	S 11	0,25 % H ₂ SO ₄	1,33	0,444
H ₂ SO ₄ 12	S 12	0,25 % H ₂ SO ₄	1,66	0,407
H ₂ SO ₄ 13	S 13	0,25 % H ₂ SO ₄	2,00	0,413
H ₂ SO ₄ 14	S 14	0,25 % H ₂ SO ₄	2,33	0,431
H ₂ SO ₄ 15	S 15	0,25 % H ₂ SO ₄	2,66	0,418
H ₂ SO ₄ 16	S 16	0,25 % H ₂ SO ₄	0,33	0,109
H ₂ SO ₄ 17	S 17	0,25 % H ₂ SO ₄	0,67	0,107
H ₂ SO ₄ 18	S 18	0,25 % H ₂ SO ₄	1	0,100
H ₂ SO ₄ 19	S 19	0,25 % H ₂ SO ₄	1,33	0,103
H ₂ SO ₄ 20	S 20	0,25 % H ₂ SO ₄	1,67	0,105
H ₂ SO ₄ 21	S 21	0,25 % H ₂ SO ₄	2	0,104
H ₂ SO ₄ 22	S 22	0,25 % H ₂ SO ₄	6,5	0,106
H ₂ SO ₄ 23	S 23	0,5 % H ₂ SO ₄	0,33	0,106
H ₂ SO ₄ 24	S 24	0,5 % H ₂ SO ₄	0,67	0,109
H ₂ SO ₄ 25	S 25	0,5 % H ₂ SO ₄	1	0,102
H ₂ SO ₄ 26	S 26	0,5 % H ₂ SO ₄	1,33	0,104
H ₂ SO ₄ 27	S 27	0,5 % H ₂ SO ₄	1,67	0,105
H ₂ SO ₄ 28	S 28	0,5 % H ₂ SO ₄	6,5	0,102
H ₂ SO ₄ 30	S 30	2 % H ₂ SO ₄	6	0,115
AcOH1	E 1	50 % AcOH	4	0,108
TOSH 1	T 1	50 % p-Toluolsulfonsäure	4	0,120

* Probe wurde auf 130 °C Erhitzt und sofort wieder abgekühlt

2.3 Vorbereitung und Verarbeitung von CNC-Verbundwerkstoffen

In Vorversuchen zeigte sich, dass CNCs, die nach dem Gefriertrocknen wieder suspendiert wurden, nicht mehr dieselben Eigenschaften besaßen, wie jene, die immer in Suspension gelagert wurden. Deshalb wurde entschieden, die CNCs nicht als trockenes Pulver, sondern in Suspension zu verarbeiten. Hierzu wurden die CNCs durch mehrfaches Zentrifugieren und Waschen mit EtOH in EtOH überführt. Die Polymere, mit denen die Blends hergestellt werden sollten, wurden in CHCl_3 zu je 10 g in 100 mL gelöst, mit der alkoholischen CNC-Mischung versetzt und am Rotavapor getrocknet. Die erhaltenen Blends wurden zerkleinert und im Extruder (HAAKE MiniLab von Thermo ELECTRON CORPORATION) mit den in Tabelle 5 beschriebenen Einstellungen verarbeitet. Bei jeder Extrusion wurden die Schnecken mit 100 rpm betrieben und die Füllung 5 min zyklert, bevor sie weiter verarbeitet wurde. Mit Ausnahme von PHBV wurde bei den Blends auf das Lösen in CHCl_3 verzichtet. Weiters wurde auch ein Versuch mit PVAL durchgeführt, wobei hier H_2O als Lösungsmittel verwendet wurde. Da es hier jedoch nicht gelang, geeignete Extrusionsbedingungen zu finden, sind hierzu keine weiteren Daten verfügbar. Auch PMMA verursachte Schwierigkeiten bei der Extrusion und wurde deshalb mit der Plattenpresse (P 200 PV von COLLIN) bei 220 °C und 5 bar für 15 min verpresst. Das Lösen von PE und PP gelang nur unvollständig, die Proben wurden jedoch trotzdem wie beschrieben verarbeitet, da nach dem Abtrennen des Lösungsmittels polymerüberzogene CNCs verblieben.

Tabelle 5: Temperatur-Einstellungen für den Extruder, den Transport-Zylinder und die Form für die gewählten Kunststoffe

Probe	Extruder-Temperatur [°C]	Transport-Zylinder-Temperatur [°C]	Form-Temperatur [°C]
PE	210	290	90
PP	220	230	90
PS	220	230	70
PHB	170	180	80
PLA	205	210	80
PHBV	155	165	70

2.4 Messmethoden

2.4.1 Kristallstrukturanalyse

HPW Kristalle wurden durch langsames Trocknen aus wässriger Lösung gezüchtet. Röntgenstrahlen-Messungen wurden auf einem Bruker AXS Kappa APEX II Diffractometer vermessen. Die Struktur wurde durch direkte Methoden mit SHELXS gelöst und mit SHELXL verfeinert. Die Absorptionskorrektion wurde mit dem Programm SADABS durchgeführt.

2.4.2 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

(^1H , ^{31}P) Spektroskopie wurde mit einem 500 MHz Varian INOVA NMR-Gerät vermessen und als deuteriertes Lösungsmittel wurde D_2O von Euriso-top verwendet.

2.4.3 Festkörper-NMR

(^1H , ^{13}C) Kreuzpolarisation „Magic-Angle“ (CP MAS)-Messung mit einer Umdrehungsrate von 30 kHz wurde mit einem Avance III 500-Spektrometer mit einem 11 Tesla-Kryomagneteten gemessen. Dies entspricht einer Resonanzfrequenz von ~ 500 MHz für ^1H bzw. 125,71 MHz für ^{13}C . Die Proben wurden als zuvor gefriergetrocknetes Pulver vermessen.

2.4.4 Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

FT-IR-Spektroskopie wurde mit einem Bruker Alpha-P FTIR-Spektrometer im ATR-Modus durchgeführt. Messungen wurden in einem Bereich zwischen $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ Wellenzahlen und mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Für die Hintergrundmessungen wurden 24 Spektren und für die Probenmessungen 64 Spektren summiert. CNC-Proben wurden als Suspension in Aceton aufgetragen und getrocknet. Es wurde kein Lösungsmittelrückstand in den Spektren detektiert.

2.4.5 Glucosemessungen

Standards wurden zuerst mit HPLC und anschließend mit der photometrisch-enzymatischen Methode vermessen. Des Weiteren wurde beim Versuch HPW 10 im Abstand von 2 h je eine Probe entnommen, mit 100 mM Kaliumphosphatpuffer pH 7 im Verhältnis 1+9 vermischt und anschließend mit der photometrisch-enzymatischen Methode vermessen, um ein Glucose-Profil zu erstellen.

2.4.5.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Glucose wurde mittels HPLC (Merck-Hitachi LaChrom system, L-7250 autosampler, L-7490 RI detektor, L-7400 UV detektor; Merck, Whitehouse Station, NJ, USA) mit einer Aminex HPX-87P-Säule als Hauptsäule und einer de-ashing guard-Säule als Vorsäule (beide Bio-Rad) vermessen. Die Operationstemperatur betrug 80 °C für die Hauptsäule und Raumtemperatur für die Vorsäule. Als mobile Phase wurde deionisiertes Wasser mit einer Flussgeschwindigkeit von 0,4 mL/min verwendet.

2.4.5.2 Photometrisch-enzymatische Glukose-Sensoren

Proben wurden mit einem FireStingO₂ (pyroscience) und einer Optrode unter konstanter Rührung vermessen. Die Optrode wurde am Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie der TU Graz speziell für diese Anwendung präpariert.

2.4.6 Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

Um die Proben quantifizieren zu können, wurden diese mikrowellenunterstützt aufgeschlossen, wobei dies im sauren Milieu (HNO₃ und HF) erfolgte. Die eingewogenen Cellulose-Proben (40 mg) wurden in ein für den mikrowellenunterstützten Aufschluss geeignetes Probengefäß überführt. Für den Aufschluss wurden zu den Proben 5 mL HNO₃, 1 mL HCl und 0,5 mL HF hinzugefügt und nach dem Verschließen der Gefäße mikrowellenunterstützt aufgeschlossen. Die hierfür verwendete Aufschlussmethode bestand aus einer 10 min-Rampe und einer 15 min-Haltezeit bei 1400 W und einem maximalen Druck von 40 bar. Nach Beendigung des Aufschlusses wurden die Proben in je ein 50 mL-Vial überführt und mit H₂O auf ein Gesamtvolumen von 20 mL aufgefüllt. Für die anschließende Analyse wurden 10 mL der Probe entnommen und 100 µL an Sc-Standard (1 g/L) hinzugefügt. Vermessen wurde mit 1350 W RF-Power 12 L/min Kühlgas, 0,6 L/min Hilfgas und 0,83 L/min Zerstäubergas mit einer Scott-Sprühkammer und einem Crossflow-Zerstäuber.

2.4.7 Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Messungen

Die für die ersten Versuche verwendete Probenvorbereitung durch Rotationsbeschichtung von 200 µL CNC-Suspension (ca. 0,1 g/L) auf Chitosan-beschichtete Wafer (10 x 10 mm) wurde in der späteren Arbeit durch Aufbringen von 100 µL CNC-Suspension (ca. 0,1 g/L) und Trocknen über Nacht ersetzt. Dies geschah, um mögliche Elimination größerer Partikel durch das Schleudern auszuschließen und weil die Chitosan-Beschichtung keine erkennbaren Vorteile gegenüber den gereinigten Wafern zeigte. Die Wafer wurden vor Verwendung für mindestens 30 min in einem Bad

aus zwei Teilen H_2SO_4 konz. und einem Teil H_2O_2 30 % gereinigt und nach gründlichem Abspülen mit dest. H_2O für mindestens 30 min in einem dest. H_2O -Bad neutralisiert. AFM-Bilder der Filme wurden im „tapping mode“ (Nicht-Kontakt-Modus) auf einem Veeco Multimode QuadraX MM AFM (Bruker; Billerica, MA) aufgenommen. Für das Scannen wurden Silicon cantilever (NCH-VS1-W von NanoWorld AG, Neuchatel, Schweiz) mit einer durchschnittlichen Federkonstante von 42 N/m (Force Constant) und mit einer Resonanz-Frequenz von 270-320 kHz (Coating: none) benutzt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck durchgeführt. Für die Berechnung der quadratischen Rauheit sowie die Bildbearbeitung wurde das Programm Nanoscope (V7.30r1sr3; Veeco) verwendet.

2.4.7.1 Chitosan-Beschichtung

Die zu Beginn verwendeten Chitosan-beschichteten Wafer wurden durch Spincoating ($\omega = 2500$ rpm/s, $v = 4000$ rpm, $t = 60$ s) von 100 μL 1 % Chitosanlösung auf die zuvor wie oben beschriebenen gereinigten Silicon-Wafer hergestellt und anschließend für 4 h bei 40 °C getrocknet. Die Chitosanlösung wurde durch langsames Zugeben von Chitosan (ChiL: Mw ca. 50.000) zu 7 M Essigsäure bei 60 °C und anschließendem Rühren über Nacht bei dieser Temperatur hergestellt. Anschließend wurde heiß filtriert und auf Raumtemperatur abgekühlt.

2.4.7.2 Ultraschallbehandlung

Eine Reihe von Proben für die AFM wurde zuvor mit Ultraschall behandelt, um mögliche Agglomerationen aufzulösen. Hierzu wurden 15 mL einer ca. 0,1 g/L CNC-Lösung mit einem Ultraschallfinger (Modell CV26) dispergiert. Hierzu wurde ein Vibra-Cell™ (Sonics&Materials Inc) mit folgenden Einstellungen verwendet: Zeit: 1-9 min; Impuls: 5 s/5 s; Amplitude: 40 %. (eingestellte Zeit am Gerät entspricht Beschallungszeit und nicht der gesamten Zeit).

2.4.8 Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)

Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)-Messungen wurden mit einer high-flux SAXSess-Kamera (Anton Paar, Graz, Austria), verbunden mit einem Debyeflex 3003 X-ray-Generator (GE-Electric, Germany), durchgeführt. Der Generator wurde bei 40 kV und 50 mA mit einer geschlossenen Röhren-Anode aus Cu betrieben. Der mit dem Goebel-Spiegel fokussierte und mit dem Kratky-Spalt kollimierte Röntgenstrahl wurde in Linienform (17 mm horizontale Abmessung auf der Probe) und mit gestreuter Strahlung vom Phasen-Transfer-System I und II gemessen. Im Transmissions-Modus

wurde mit einem ein-dimensionalen MYTHEN-1k microstrip solid-state Detektor (Dectris Switzerland), mit einem q -Intervall (wobei q die Stärke des Streuvektors ist) für 0,1 bis 5 nm^{-1} gemessen. Bei der Nutzung einer $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm und einer Probe zur Detektor-Entfernung von 309 mm entspricht dies einer gesamten 2θ -Region von $0,14^\circ$ bis 7° , wenn man die Umrechnung $q [\text{nm}^{-1}] = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$ mit 2θ als Streuwinkel im Vergleich zum eingehenden Strahl und λ als Wellenlänge des Röntgenstrahlers annimmt. Quarzkapillaren mit 1 mm Durchmesser und vakuumdichten Drehverschlüssen an beiden Seiten wurden mit Proben befüllt. Alle Messungen wurden mit der Kapillare im Vakuum und bei 20°C mit einer Bestrahlungszeit von je 10 min vermessen. Die Streuung des Blanks (Wasser) wurde nach Normalisierung beider Spektren vom Probenspektrum abgezogen. Die hintergrundkorrigierten Streuungsdaten wurden mit dem Guinier's Gesetz für zylinderförmige Partikel ausgewertet, um den Streumassenradius des Querschnitts im linearen Bereich des Guinier-Plots ($0.259 < q(1/\text{nm}) < 0.536$) zu ermitteln.

2.4.9 Zeta-Potential-Messungen

Um das Zeta-Potential pH-abhängig zu messen, wurden 15 mL einer ca. 0,1 g/L CNC-Lösung mit 0,1 M HCl auf pH 3 eingestellt, wovon anschließend 1 mL mit einem Zeta-Sizer Nano-Z5 (red) (Malvern Instruments, England) bei 25°C vermessen wurde. Die verbleibende Lösung wurde mit 0,1 M NaOH auf pH 10 eingestellt, wobei bei jeder pH-Einheit 1 mL entnommen und ebenfalls vermessen wurde.

2.4.10 Ladungstitrationsen

3 mL einer 0,1 M HCL wurden zu 30 mL Milli-Q Wasser mit geringem Carbonatgehalt gegeben. Dazu wurden 1,09 mL 3 M KCl gegeben, um die Ionenstärke auf 0,1 M zu justieren. Anschließend wurde die Probe mit 0,1 M KOH zu einem pH von 11,5 titriert und mit 0,1 M HCl wieder zurück zu pH 2,3. Der Verbrauch von Säure und Base wurde in Abhängigkeit des pH-Wertes aufgezeichnet.

2.4.11 Simultane thermische Analyse (STA)-Messungen

STA-Messungen wurden mit einem Netzsch Simultaneous Thermal Analyzer STA 449C (Aluminium Tigel von Netzsch) durchgeführt und mit einem konstanten Heliumfluss von 50 mL/min sowie einem Schutzfluss von 8 mL/min betrieben.

2.4.12 Zugversuche

Zugversuche wurden nach ISO 527-2 mit einer konstanten Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Der Schulterstab hatte die in Abbildung 5 beschriebenen Abmessungen und wurde bei 83 mm eingespannt. Für die Zugprüfung wurde ein Autograph AGS-X 5 kN (Shimadzu) verwendet und der E-Modul wurde am Beginn des linearen Bereichs der elastischen Dehnung berechnet.

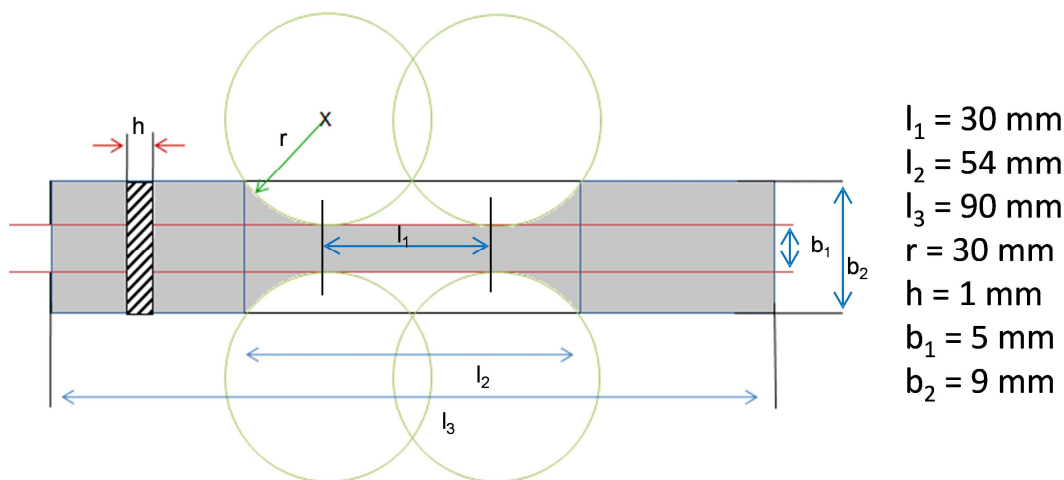


Abbildung 5: Abmessungen der verwendeten Schulterstäbe⁸⁷

2.4.13 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Teile der Schulterstäbe wurden getrimmt und zugespitzt. Anschließend wurden bei Raumtemperatur im Mikrotom Ultradünnschnitte mittels Diamantmesser mit einer Dicke von ca. 85 nm hergestellt. Anschließend wurden die Proben mit RuO_4 kontrastiert und mit einer TEM-Hellfeldaufnahme am Tecnai 12, Beschleunigungsspannung: 120 kV, Elektronenquelle: LaB_6 gemessen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 HPW-Herstellung

Da die Kosten der in dieser Arbeit priorisierten Herstellungsmethode von CNCs mittels HPW auch maßgeblich von den Kosten der katalytisch verwendeten Säure abhängen, ist es naheliegend, in einer Reihe von Versuchen zu testen, ob diese auch aus den kostengünstigen Ressourcen Salzsäure 37 % ~200-300 \$/t (Alibaba.com 23.10.2015), Phosphorsäure 85 % ~800-1.000 \$/t (Alibaba.com 23.10.2015) und Wolframat ~40.000 \$/t (DERA Rohstoffinformationen Rohstoffrisikobewertung – Wolfram April 2014) im Vergleich zu HPW mit einem Preis von ~180.000 \$/t (Alibaba.com 24.03.2016), berechnet für HPW ohne Kristallwasser, herzustellen ist. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Herstellungsversuche beschrieben und diskutiert.

Für die Herstellung wurde zu Beginn von WO_3 ausgegangen, von dem in Abbildung 6 ein charakteristisches IR-Spektrum gezeigt wird.⁸⁸ Da hier jedoch aufgrund von sehr schlechter Löslichkeit keine Reaktion möglich war, wurde es durch Lösen mit NaOH in das sehr gut lösliche Na_2WO_4 (730 g/L in H_2O bei 20 °C) überführt, dessen IR-Spektrum auch in Abbildung 6 gezeigt wird. Aus diesem wurde dann mit der in der Durchführung beschriebenen Prozedur HPW hergestellt, dessen IR-Spektrum ebenfalls in Abbildung 6 gezeigt wird. Weiters stellt sich beim Vergleich mit der aus dem Prozess wiedergewonnenen HPW und der gekauften HPW, welche in Abbildung 7 mit der selbst hergestellten HPW verglichen werden, heraus, dass diese ident sind. Die Schwankungen der Absorptionsintensitäten im Vergleich der unterschiedlichen HPW-Proben können auf Konzentrationsunterschiede des H_2O und unterschiedliche Kristallinität zurückgeführt werden. Es wurde im Laufe der Laborarbeiten festgestellt, dass gekaufte HPW erst nach Behandlung mit wässriger HCl die in der Literatur⁸⁶ beschriebene schwere Phase mit Ether bildete. Dies und die schmalen Banden im IR der gekauften HPW führen zu der Annahme, dass in der gekauften HPW Kristalle vorliegen, welche durch die bereits beschriebene Behandlung aufgebrochen werden. Dieser Aufbruch ermöglicht bei der Aufarbeitung erst das Anlagern des Et_2O und das Bilden der schweren Phase. Darüber hinaus würde dies zu mehr Freiheit der Bindungsschwingungen führen, was wiederum die breiteren Banden der aufgearbeiteten HPW erklären kann. Generell sind den Banden der HPW-IR-Spektren folgende Schwingungen zuzuordnen: Die breiten Peaks im Bereich von $2.500\text{-}3.600\text{ cm}^{-1}$ werden von $\nu(\text{O-H})$ und $\nu(\text{H-O-H})$ verursacht. Diese stammen von

Kristallwasser und freiem Wasser. Dies gilt auch für den Peak bei 1.605 cm^{-1} . Die für HPW charakteristischen Banden sind $1.070\text{-}1.080\text{ cm}^{-1}$ (P-Oa), $970\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ (W-Od), $900\text{-}910\text{ cm}^{-1}$ (W-Ob-W), $746\text{-}787\text{ cm}^{-1}$ (W-Oc-W) und $472\text{-}512\text{ cm}^{-1}$ (Oa-P-Oa).

Zur Identifizierung der selbst hergestellten HPW wurden ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von gekaufter, aus dem Prozess rückgewonnener und selbst hergestellter HPW vermessen und miteinander verglichen. Alle ^1H -NMR-Spektren zeigten den H_2O -Peak bei $4,79\text{ ppm}$ und sonst keine Signale. Im ^{31}P -NMR ist ein Peak bei $-15,31\text{ ppm}$ präsent, der mit dem Literaturwert gut übereinstimmt. Die Kristallstrukturanalyse der von uns hergestellten HPW (siehe Abbildung 8) wurde mit einem Kristall aus gekaufter HPW (Wolframphosphorsäure Hydrat p.a., krist. Von Roth) und der Literatur⁸⁹ verglichen und als solche identifiziert.

Aus den Übereinstimmungen der IR-Spektren, der Kristallstrukturen sowie der NMR-Messungen von gekaufter, selbst hergestellter HPW und Daten aus Literatur wurde darauf geschlossen, dass es sich bei der selbst hergestellten HPW tatsächlich um HPW hoher Reinheit handelte. Es wurden in diesen Versuchen zwar keine Ausbeuten bestimmt, da lediglich eine generelle Machbarkeit der Reaktion geprüft wurde. Es ist jedoch zu bedenken, dass keine Nebenreaktionen existieren, sondern lediglich Zwischenstufen sowie Gleichgewichte mit den Ausgangsmaterialien und daher bei sorgfältiger Aufarbeitung von annähernd kompletter Umsetzung des Wolframat ausgegangen werden kann. Weiterführende Überlegungen über Kosten und Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses werden mit den Wirtschaftlichkeitsabschätzungen für den gesamten Prozess im späteren Verlauf dieser Arbeit erläutert.

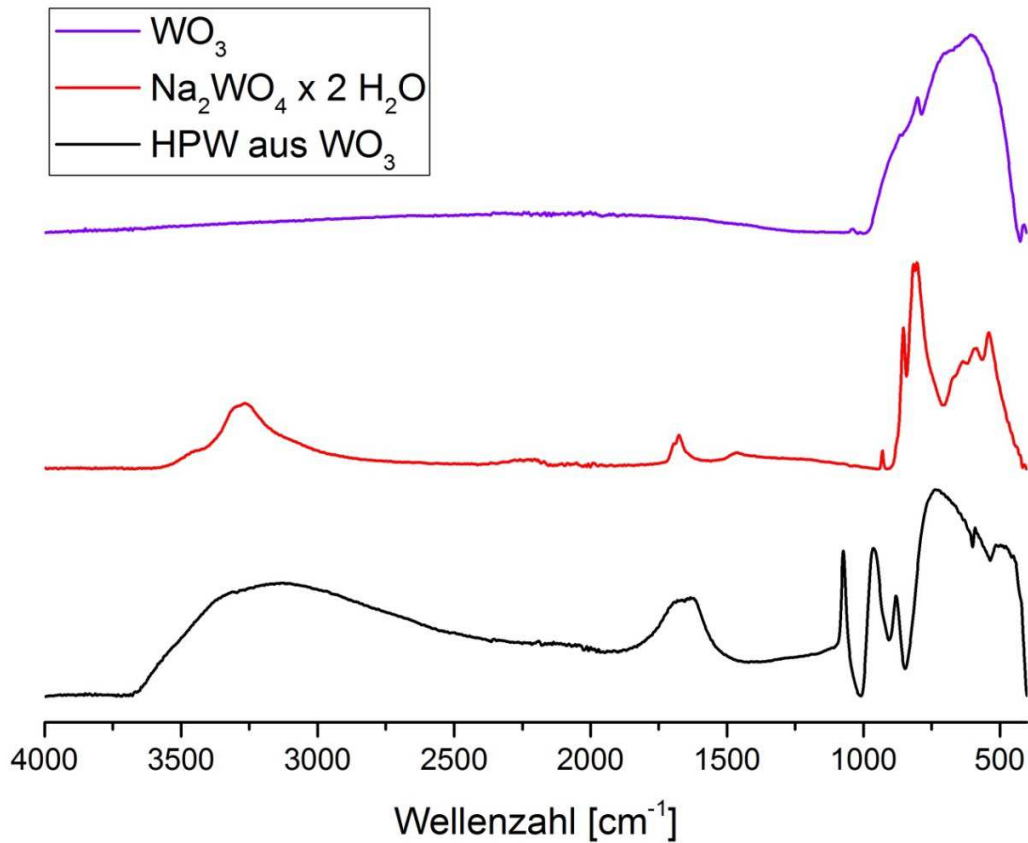


Abbildung 6: IR-Spektren von WO_3 , $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ und HPW hergestellt aus WO_3 . Peaks von WO_3 im Bereich von $400\text{-}1.000 \text{ cm}^{-1}$ werden W-O und W-O-W Schwingungen zugeordnet. Peaks von $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ im Bereich von $400\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$, $1.630\text{-}1.720 \text{ cm}^{-1}$ und $2.910\text{-}3.570 \text{ cm}^{-1}$ werden H_2O zugeordnet, Peaks im Bereich von $700\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ werden W-O Schwingungen zugeordnet. Peaks von HPW hergestellt aus WO_3 im Bereich von $400\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$, $1.630\text{-}1.720 \text{ cm}^{-1}$ und $2.910\text{-}3.570 \text{ cm}^{-1}$ werden H_2O zugeordnet, Peaks im Bereich von $1.070\text{-}1.080 \text{ cm}^{-1}$ werden (P-Oa), $970\text{-}980 \text{ cm}^{-1}$ werden (W-Od), $900\text{-}910 \text{ cm}^{-1}$ werden (W-Ob-W), $746\text{-}787 \text{ cm}^{-1}$ werden (W-Oc-W) und $472\text{-}512 \text{ cm}^{-1}$ werden (Oa-P-Oa) Schwingungen zugeordnet.

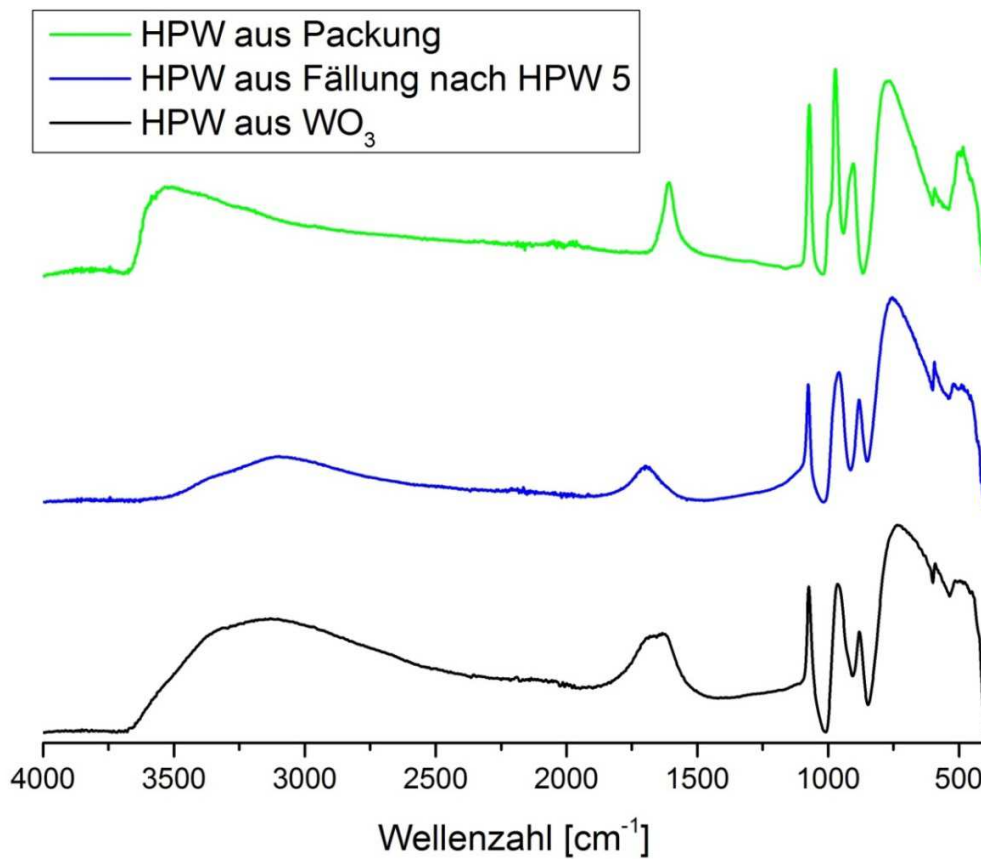


Abbildung 7: IR-Spektren von HPW aus Packung (gekaufte HPW), HPW aus Fällung nach HPW 5 (aus dem Prozess wiedergewonnene HPW) und HPW hergestellt aus WO_3 . Peaks im Bereich von $400-700\text{ cm}^{-1}$, $1.630-1.720\text{ cm}^{-1}$ und $2.910-3.570\text{ cm}^{-1}$ werden H_2O zugeordnet, Peaks im Bereich von $1.070-1.080\text{ cm}^{-1}$ werden (P-Oa), $970-980\text{ cm}^{-1}$ werden (W-Od), $900-910\text{ cm}^{-1}$ werden (W-Ob-W), $746-787\text{ cm}^{-1}$ werden (W-Oc-W) und $472-512\text{ cm}^{-1}$ werden (Oa-P-Oa) Schwingungen zugeordnet.

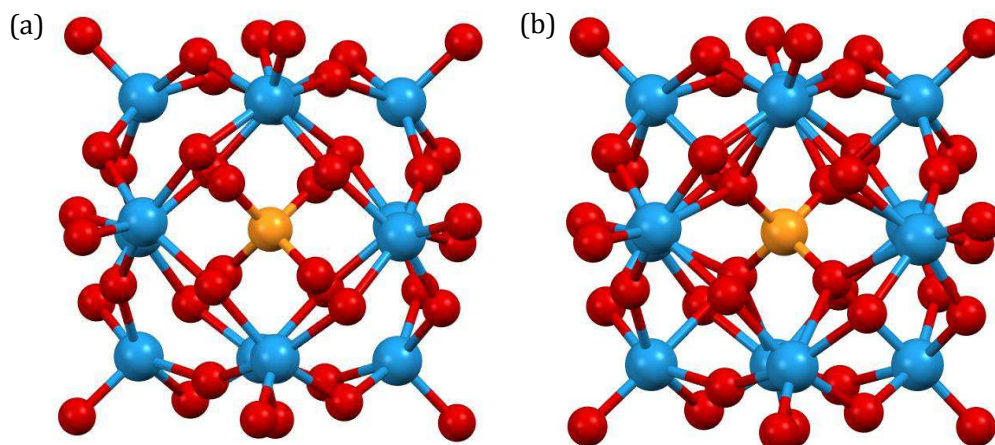


Abbildung 8: Kristallstruktur von HPW (O=rot, P=orange, W=blau) (a) aus Datenbank und (b) selbst hergestellt.

3.2 CNC-Herstellung und Up-scaling

Eine Reihe unterschiedlicher Versuche zur Herstellung von CNCs wurde durchgeführt. Hierbei lag ein genereller Fokus auf der Etablierung eines Verfahrens, das auch in der Lage sein sollte, größere Mengen an CNCs zu vertretbaren Kosten herzustellen. Wie in der Theorie bereits erläutert wurde, wurde die Hydrolyse mittels HPW als vielversprechendste Methode identifiziert und – wie in der Durchführung beschrieben – ausgiebig untersucht. Ausgegangen wurde hier von der Herstellung, die in der Arbeit von Y. Liu *et al.*⁸⁶ beschrieben wurde. Nach einer ersten Reihe an Versuchen, um zu überprüfen ob die Reaktion mit dem wiedergewonnenen Katalysator reproduzierbar durchführbar ist, wurde begonnen, die Konzentration und das Volumen zu erhöhen. Schließlich wurde die eingesetzte Menge an Rohstoff von 100 mg in HPW 1 auf 500 g in HPW 17 gesteigert. Das Säure/Baumwolle-Verhältnis wurde hierbei von ca. 125:1 auf 5:1 gesenkt, Abbildung 9 soll das Ausmaß dieses Up-scalings verdeutlichen. Die Ausbeuten dieser Reaktionen befanden sich im Bereich von 80 bis 90 % und anhand der später diskutierten Analysenergebnisse ist auch anzunehmen, dass es sich hierbei überwiegend CNCs mit einer relativ engen Größenverteilung handelt. Ausnahme für diese relativ guten Ausbeuten stellt Versuch HPW 17 dar. Hier wurden lediglich 21 % erhalten. Dieses Ergebnis wurde durch eine Reihe von Anfangsschwierigkeiten mit der neuen Ansatzgröße verursacht, welche innerhalb weniger Versuche behoben sein sollten. Als Ursache für den größten Teil der Verluste wurde eine Kombination aus Überladung der Säure mit Baumwolle, unzureichende Rührung und Überhitzung durch die verwendete Heizhaube identifiziert. Dies führte zu einer teilweisen Verkohlung der Baumwolle am Behälterrund und somit zu Verlusten und ungewünschten Nebenprodukten in der Reaktionslösung. Die so entstandenen Nebenprodukte erschwerten zudem die Aufarbeitungsroutine. Bei etwas reduzierter Beladung, stärkerer Rührung und kontrollierter Wärmezufuhr ist jedoch auch bei diesem Maßstab wieder die gewohnte Ausbeute zu erwarten.

Weiters wurden im Laufe des Prozesses eine Reihe Anpassungen im Vergleich zur beschriebenen Literatur durchgeführt. So wird die HPW vor einer ersten Verwendung einmal mit Et₂O und HCl ausgeschüttelt. Hierdurch wird die Prozessführung erleichtert und die Phasentrennung bei der HPW-Rückgewinnung beschleunigt. Dies wird auf das Entfernen möglicher Störionen in der erworbenen HPW sowie auf das Stören des Kristallgitters zurückgeführt. Um mögliche Reste der HPW aus dem Produkt zu entfernen, wird weiters im Anschluss an die Extraktion mit Et₂O das Produkt mit NaOH auf pH 10 eingestellt. Dies führt zum Zerfall der Säure in Natriumwolframat und

Natriumphosphat – beide sehr gut wasserlösliche Salze, welche leicht entfernt werden können. Außerdem wurden die letzten Versuche nicht mehr durch Zentrifugation aufgereinigt, sondern durch wiederholte Sedimentation und Austausch des Wassers.

Des Weiteren wurde eine Reihe von Versuchen mit Mikrowellen-unterstützten Säurehydrolysen durchgeführt. Hier wurde angenommen, dass mit stark erhöhter Temperatur und stark erhöhtem Druck die nötigen Säuremengen drastisch reduziert werden können. Die hier durchgeführten Experimente zeigten jedoch im gewählten Temperaturbereich nur mit relativ hohen Säurekonzentrationen wie im Versuch S4 die gewünschte Säurehydrolyse der eingesetzten Baumwolle. Obwohl der Einsatz höherer Temperaturen denkbar ist, gelangt man hier bereits nahe an die Zersetzungstemperatur von Cellulose. Eine Optimierung dieser Methode ist immer noch denkbar und würde ein gewisses Potential besitzen, wurde jedoch zugunsten des HPW-Prozesses zurückgestellt.

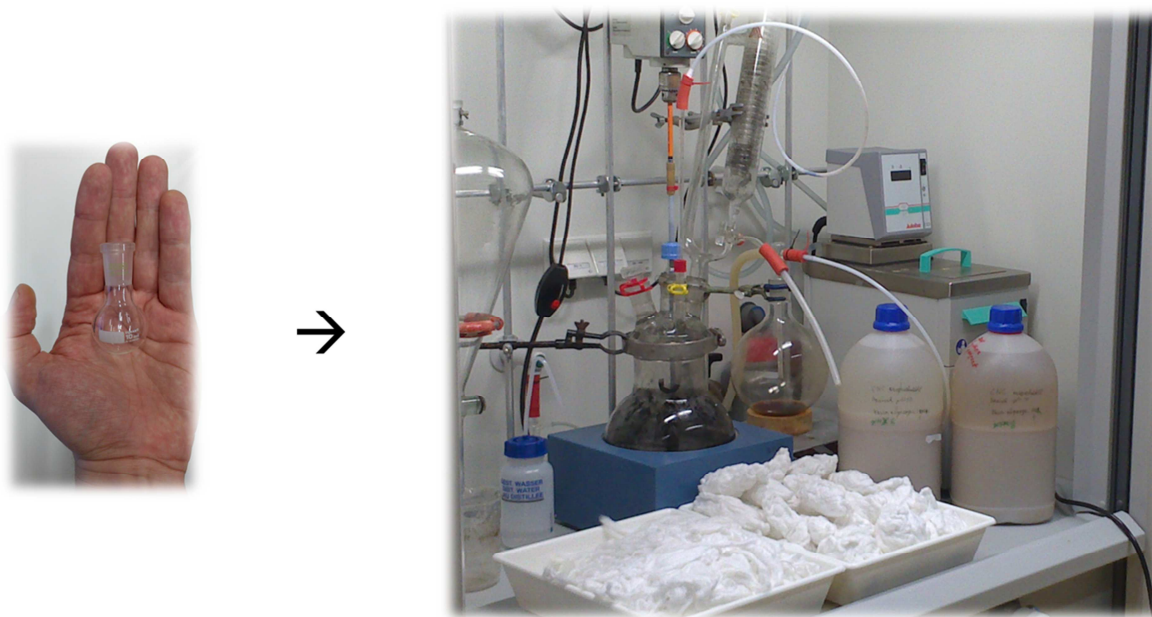


Abbildung 9: Up-scaling des HPW-Prozesses von 100 mg Baumwolle zu >500 g Baumwolle

3.3 CNC-Analytik und Qualitätskontrolle

Im anschließenden Teil sollen die Ergebnisse der CNC-Herstellungsversuche ausgewertet und analysiert werden. Hierzu werden zuerst die einzelnen Analysenmethoden betrachtet und anschließend deren Ergebnisse verglichen.

3.3.1 Glucosemessungen

Die Etablierung einer Glucoseanalytik sollte der konstanten Verfolgung des Reaktionsfortschrittes dienen. Hierzu wäre eine Analytik optimal, welche möglichst wenig Probenvorbereitung voraussetzt und sehr kurze Messzeiten besitzt. Dies ist speziell für Online-Monitoring-Anwendungen wichtig. Aus diesem Grund wurde die Glucosemessung mit einem photometrisch-enzymatischen Sensor getestet. Obwohl Kalibration und Vorversuche mit Sensor und HPLC gute Ergebnisse zeigten, ergab die Analyse der HPW 10-Proben keine verwertbaren Resultate. Obwohl zum momentanen Zeitpunkt noch keine Optimierung durchgeführt wurde, ist das Etablieren einer Online-Überwachung des Reaktionsfortschrittes ein klares Ziel im Up-scaling-Prozess. Als mögliche Ursachen für die Schwierigkeiten bei der Messung kommen Belegung der Membran mit Kaliumwolframatophosphat, einem feinverteilten Niederschlag oder Denaturierung des Enzyms durch HPW in Betracht. Eine mögliche Lösung hierfür wäre Membranoptimierung, z. B. könnte das Nutzen einer anionischen Membran das Messen in saurer Lösung ermöglichen, was wiederum einen weiteren Schritt in Richtung „echter“ Online-Messung darstellen würde. Auch das Wechseln des Puffersystems könnte zu Verbesserungen führen, würde jedoch noch immer das regelmäßige Entnehmen einer Probe voraussetzen. Zusammenfassend ist zu sagen, dass bei Weitem noch nicht alle Möglichkeiten zur Umsetzung einer Glucosemessung erschöpft sind und für zukünftige Prozessoptimierungen der zusätzliche Aufwand sicher lohnend ist.

3.3.2 Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

Die ICP-OES-Analyse diente primär der Überprüfung möglicher Kontaminationen durch die in der Herstellung verwendeten Säuren. Deshalb wurden die Elemente Phosphor, Wolfram und Schwefel vermessen und die in Tabelle 6 beschriebenen Ergebnissen erhalten.

Tabelle 6: Schwefelgehalt S, Phosphorgehalt P und Wolframingehalt W der CNCs, Mikrocellulose und Baumwolle ermittelt anhand einer ICP-OES-Messung

Probe	S (180,731 nm) [mg/kg]	P (177,495 nm) [mg/kg]	W (239,709 nm) [mg/kg]
HPW 2	< LOQ (56 mg/kg)	138 ± 6	8.800 ± 400
HPW 2	< LOQ (56 mg/kg)	121 ± 6	7.000 ± 400
Mikrocellulose	< LOQ (56 mg/kg)	< LOQ (55 mg/kg)	< LOQ (33 mg/kg)
Mikrocellulose	< LOQ (56 mg/kg)	< LOQ (55 mg/kg)	< LOQ (33 mg/kg)
Baumwolle	< LOQ (56 mg/kg)	59 ± 3	< LOQ (33 mg/kg)
Baumwolle	< LOQ (56 mg/kg)	71 ± 4	< LOQ (33 mg/kg)

Die gemessenen Phosphorwerte im Rohstoff Baumwolle scheinen aufgrund fehlenden Wolframs nicht von Kontamination durch HPW zu stammen, sondern haben ihren Ursprung viel wahrscheinlicher in Phosphorsäurederivaten (DNA, ATP etc.), die in jedem lebenden Organismus auftreten. Die Werte, die jedoch im Produkt HPW 2 gefunden wurden, stammen sehr wahrscheinlich von der eingesetzten Säure HPW oder deren Kaliumsalz, welches einen unlöslichen Niederschlag bildet. Diese basiert auf der Feststellung, dass Phosphor und Wolfram im selben Verhältnis gemessen wurden, in dem sie auch in der Säure vorkommen. Die gemessenen Werte entsprechen einer HPW-Kontamination von ca. 12 g/kg CNCs. Da eine Verunreinigung des Produktes mit Säure oder auch Salzen in einer Reihe von Anwendungen wahrscheinlich zu unerwünschten Eigenschaften führt, scheint es ratsam, diese zu entfernen. Weiters wäre es von einem ökologischen und wirtschaftlichen Standpunkt gesehen zu begrüßen, möglichst die gesamte HPW in den Prozess rückzuführen. Hierzu wurden bereits zwei Maßnahmen ergriffen: zum einen wird der Rohstoff nun vor der Verarbeitung mit deionisiertem Wasser gereinigt, um mögliche Kaliumverunreinigungen zu entfernen, welche später den unlöslichen Niederschlag bilden würden. Zum anderen wurde beschlossen, die CNC-Lösung nach dem Abtrennen der HPW mit NaOH zu waschen, da im Basischen das Gleichgewicht zwischen HPW und WO_4^{2-} , PO_4^{3-} auf der Seite der einzelnen Säuren liegt und dies ein Auswaschen erleichtert. Weiters kann angenommen werden, dass Up-scaling und Optimierung des Ether-Waschschrittes den HPW-Verlust weiter reduzieren.^{85,90}

Die ICP-OES-Analysen in Tabelle 7 zeigen die Resultate eines Prozesses, in dem für Probe HPW 16 mit dest. H₂O gewaschene Baumwolle eingesetzt wurde. Dies zeigt – verglichen mit den Versuchen von HPW 2 – eine deutliche Reduktion des Rest-Wolframs in der Probe. Weiters bestätigen die Werte für die mit NaOH gewaschene Probe HPW 16_{NaOH}, dass diese Methode geeignet ist, um das restliche Wolfram zu entfernen. Bei dem basisch entfernten Wolfram handelt es sich zwar nicht mehr um HPW, sondern um Na₂WO₄, diese kann jedoch relativ einfach durch Eindampfen oder Ionentauscher aufkonzentriert werden und mit der in 2.1 Herstellung von Wolframphosphorsäure (HPW) beschriebenen Methode wieder in HPW umgesetzt werden.

Tabelle 7: Phosphorgehalt P und Wolframgehalt W der CNCs nach optimierter HPW-Entfernung ermittelt anhand einer ICP-OES-Messung

Probe	P (177,495 nm) [mg/kg]	W (239,709 nm) [mg/kg]
HPW 16	< LOQ (8 mg/kg)	135 ± 4 mg/kg
HPW 16 _{NaOH}	< LOQ (8 mg/kg)	< LOQ (5 mg/kg)

3.3.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie wurde vor allem zur Bestimmung der Form und der Größe der produzierten CNCs eingesetzt und war dadurch in dieser Arbeit die wichtigste Methode zur qualitativen Analyse unserer erfolgreichen Herstellung von CNCs.

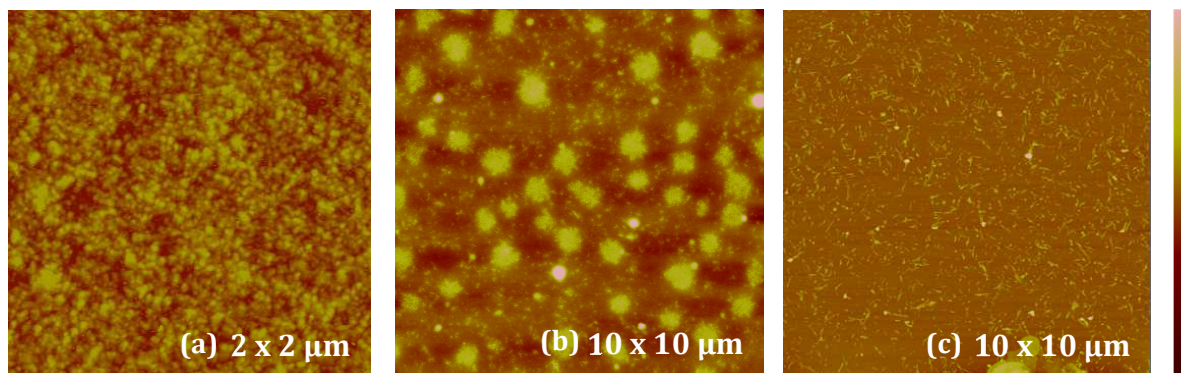


Abbildung 10: AFM-Höhen-Profil-Aufnahmen (a) links: HCl1 2 x 2 μm Z-scale 20 nm, (b) mittig: S3 10 x 10 μm Z-scale 40 nm, (c) rechts: S31 10 x 10 μm Z-scale 100 nm

Abbildung 10 (a) links zeigt eine Probe des Versuchs HCl 1. Es sind hier eine Reihe sphärischer Punkte zu erkennen, jedoch keinerlei Strukturen, die auf das Vorhandensein von CNCs hinweisen. In der Literatur⁶² werden diese Partikel als kugelige Nanopartikel interpretiert. Es wäre jedoch

genauso plausibel, anzunehmen, dass hier die Hydrolyse der Cellulose bereits so weit fortgeschritten ist, dass die CNCs bereits abgebaut werden. Anhand der Größe der Agglomerate ist entweder vorstellbar, dass sich Oligomere bestehend aus ca. 50 AGU zusammenlagern oder dass längere Oligomere diese Agglomerate bilden; Ähnlichkeiten mit dem von P. Lu und Y. Hsieh³⁵ beschriebenen Self-assembly sind denkbar. Aufgrund mangelhafter Literatur zu diesem Phänomen ist eine nähere Untersuchung geplant. Hierfür soll mit Röntgenbeugung und Polymerisationsgradbestimmung die oben genannte Theorie überprüft werden. Auch sollte erwogen werden, dass die Hydrolysegeschwindigkeiten für amorphe und kristalline Cellulose immer ähnlicher werden je kleiner die Säure wird. So wird z. B. kristalline Cellulose ca. 6-mal schneller von HCl zersetzt, als von äquivalenter Menge H₂SO₄.⁹¹ Diese könnte zum einen durch die höhere Beweglichkeit des Gegenions erklärt werden, welches sich aufgrund des Prinzips der Ladungstrennung immer in unmittelbarer Nähe des H⁺ befinden muss, oder durch den hohen Dampfdruck von HCl, welcher möglicherweise eine Diffusion der HCl in den Cellulosekristall ermöglicht. Um bessere Ergebnisse mit der Hydrolyse durch HCl zu erreichen, wäre eine intensive Optimierung der Reaktionsbedingungen nötig.

Abbildung 10 (b) mittig zeigt eine Probe des Versuches S 3. Neben einer Reihe sphärischer Punkte sind hier noch Agglomerate und vereinzelt kleine, nadelförmige Strukturen zu erkennen. Anhand dieser Beobachtungen wird angenommen, dass hier der geeignete Zeitpunkt zum Abbruch der Reaktion bereits überschritten wurde und nur noch vereinzelt, bereits teilabgebaute Kristalle zurückbleiben.

In Abbildung 10 (c) rechts sieht man ein AFM des Versuches S 31. Hier sind deutlich und in großer Anzahl nadelförmige Strukturen zu erkennen, von denen ausgegangen wird, dass es sich bei ihnen um CNCs handelt. Die gleichmäßige Verteilung und das Fehlen von Agglomeraten ist typisch für mit H₂SO₄ hergestellten Proben und hat ihren Ursprung in -SO₄-Gruppen, die sich während der Herstellung an den CNCs bilden. Trotz sehr sorgfältiger Reaktionskontrolle sind auch in diesem Versuch bereits die zuvor in Abbildung 10 links und mittig gezeigten, sphärischen Partikel zu erkennen. Die Annahme, dass es sich bei den sphärischen Partikeln um Produkte einer Überhydrolyse der Cellulose handelt, wird beim Vergleich von Abbildung 10 (b) mittig mit rechts bestärkt, wenn man berücksichtigt, dass der Versuch S 31 nur 1/5 der Reaktionszeit von Versuch S 3 reagierte. Ähnliche Ergebnisse einer Überhydrolyse werden z. B. auch von M. Ioelovich³² festgestellt.

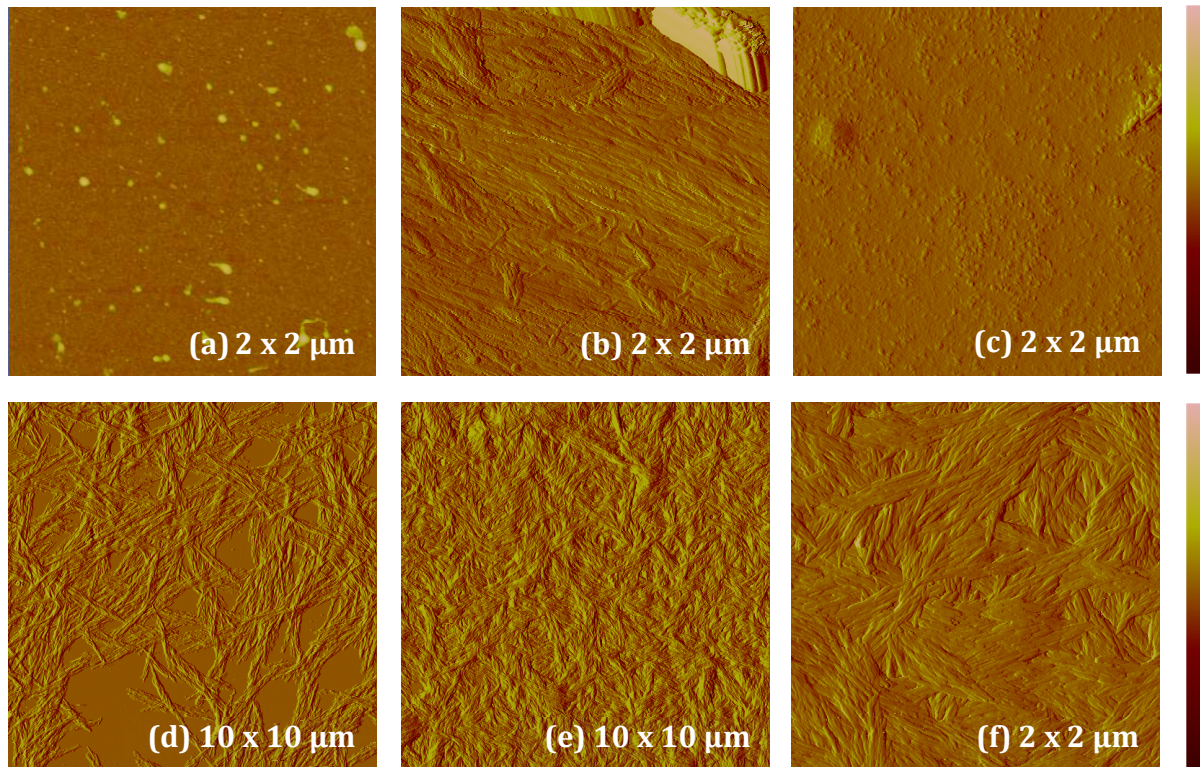
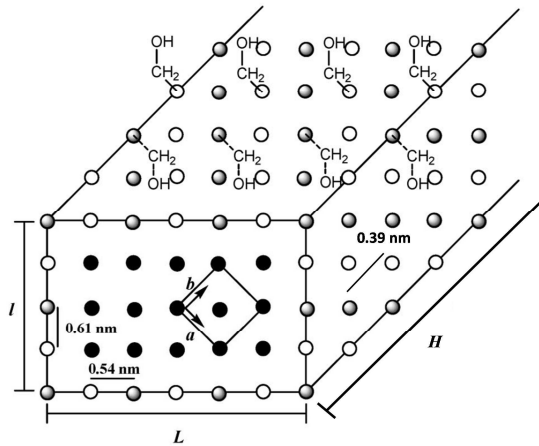


Abbildung 11: AFM-Höhen-Profil-Aufnahmen von (a) HPW 1 2 x 2 μm Z-scale 10 nm, (b) HPW 3 2 x 2 μm Z-scale 400 nm, (c) HPW 3 mit Ultraschall behandelt 2 x 2 μm Z-scale 30 nm, (d) HPW 14 10 x 10 μm Z-scale 200 nm, (e) HPW 15 10 x 10 μm Z-scale 250 nm, (f) HPW 15 2 x 2 μm Z-scale 200 nm

In Abbildung 11 (a) sind Aufnahmen des ersten Versuchs mit HPW gezeigt. Hier wurde 85 % HPW verwendet und man kann deutlich erkennen, dass keine CNCs mehr vorhanden sind. Stattdessen sind die für Hydrolyse typischen sphärischen Punkte zu erkennen. Im Gegensatz hierzu sind in Abbildung 11 (b) im oberen rechten Rand Partikel zu sehen, deren Abmessungen zu groß für CNCs sind und die auf unzureichende Hydrolyse hinweisen. Abbildung 11 (c) zeigt das Ergebnis einer 1-minütigen Ultraschallbehandlung (siehe 2.4.7.2 Ultraschallbehandlung) des zuvor gezeigten HPW 3. Hier sind nur mehr kleine, ovale Erhebungen auszumachen. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass die längere Ultraschallbehandlung mit den gewählten Einstellungen nicht nur Agglomerate von CNCs dispergiert, sondern auch die CNCs an sich bricht. Aufgrund der hier beschriebenen Beobachtungen wurde eine Reihe Anpassungen und Optimierungen am ursprünglichen Prozess vorgenommen. Dies führte schließlich zu dem zur Zeit eingesetzten Prozess, der in der Durchführung beschrieben wird, und mit dem die in Abbildung 11 (d) gezeigten Ergebnisse für bakterielle Cellulose und in Abbildung 11 (e) und (f) gezeigten Ergebnisse für unser Standardsubstrat Baumwolle erzielt wurden. In allen drei Aufnahmen sind deutlich die für CNCs erwarteten, nadelförmigen Strukturen und weder die für Hydrolyse typischen sphärischen Punkte, noch die auf unzureichende Hydrolyse hinweisenden großen Partikel zu erkennen.

3.3.4 Festkörper-NMR

Die Messung mittels Festkörper-NMR sollte maßgeblich der Bestimmung der Kristallinität der hergestellten CNCs dienen und außerdem noch Informationen über mögliche Verunreinigungen oder Modifikationen liefern. Die im ^{13}C CP/MAS-NMR, welches in Abbildung 13 gezeigt wird, gemessenen Signale wurden wie folgt zugeordnet: C1 (105,09 ppm), C4-Kristallin (88,36 ppm), C4-Amorph (83,69 ppm), C2,3,5 (74,22, 71,99 ppm), C6 (64,43 ppm). Aus der Literatur ist bekannt, dass Anhydroglucose-Einheiten in Cellulose je nach Struktur im Festkörper eine Reihe unterschiedlicher NMR-Signale liefern. So weist α -Cellulose einen Singlet-Peak bei 105,0 ppm auf und β -Cellulose einen Dublett-Peak bei 103,9 und 105,7. Befinden sich Anhydroglucose-Einheiten an der Oberfläche eines kristallinen Bereichs oder im amorphen Zustand, so verschieben sich im Vergleich zu Anhydroglucose-Einheiten im Kristall die C4-Peaks aus dem Bereich zwischen 88 und 90 ppm (kristallin) in den Bereich um 83 ppm (amorph) und die C6-Peaks aus dem Bereich von 65,2 bis 65,8 ppm (kristallin) in den Bereich zwischen 61,3 und 62,1 ppm (amorph). Dadurch ist es nun möglich, aus dem Verhältnis der Flächen der den kristallinen Bereichen zugeordneten Peaks und der den amorphen Bereichen zugeordneten Peaks ein NMR-Kristallinitätsverhältnis (Crystallinity Index CI) zu berechnen. Dieses NMR-Kristallinitätsverhältnis beschreibt den Anteil der sich im Kristall befindenden Anhydroglucose-Einheiten an der Summe aller Anhydroglucose-Einheiten; also jener in amorphem Zustand, jener an der Oberfläche der Kristalle und jener im Kristall. Nimmt man nun an, dass, außer jenen amorphen Bereichen an den Oberflächen der Kristalle, keine weiteren vorhanden sind, kann man mit diesem Verhältnis den Durchmesser der Kristalle abschätzen. Unter Annahme einer unendlichen Länge und einem quadratischen Querschnitt mit der Kantenlänge n der Kristalle kann das Verhältnis mit der Formel 1 beschrieben werden. Dies führt nach Umformung zu Formel 2, mit der die Anzahl der Anhydroglucose-Einheiten, die eine Kante des Querschnitts des Kristalles bilden, berechnet werden kann.^{72,92-94} Verdeutlicht wird dieses Prinzip noch einmal mit der in Abbildung 12 dargestellten Skizze eines CNCs. In diesem Fall würden alle schwarz markierten AGU-Einheiten zum kristallinen Anteil und alle weißen und grauen zum amorphen Anteil gerechnet werden.



$$CI = \left(\frac{n-2}{n} \right)^2$$

Formel 1: NMR-Kristallinität

$$n = 2 \frac{1 + \sqrt{CI}}{1 - CI}$$

Formel 2: Kantenlänge des Kristallquerschnitts

Abbildung 12: Skizze eines CNC-Kristalls, schwarz markierte AGU-Einheiten befinden sich geschützt im Inneren des Kristalls, graue AGU-Einheiten besitzen ein C6, welches in den Kristall gerichtet ist und weiße AGU-Einheiten besitzen ein C6, welches aus den Kristall hinausgerichtet ist. Adapted with permission from Habibi, Y., Lucia, L. A. & Rojas, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. Chem. Rev. 3479–3500 (2010). Copyright (2010) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words

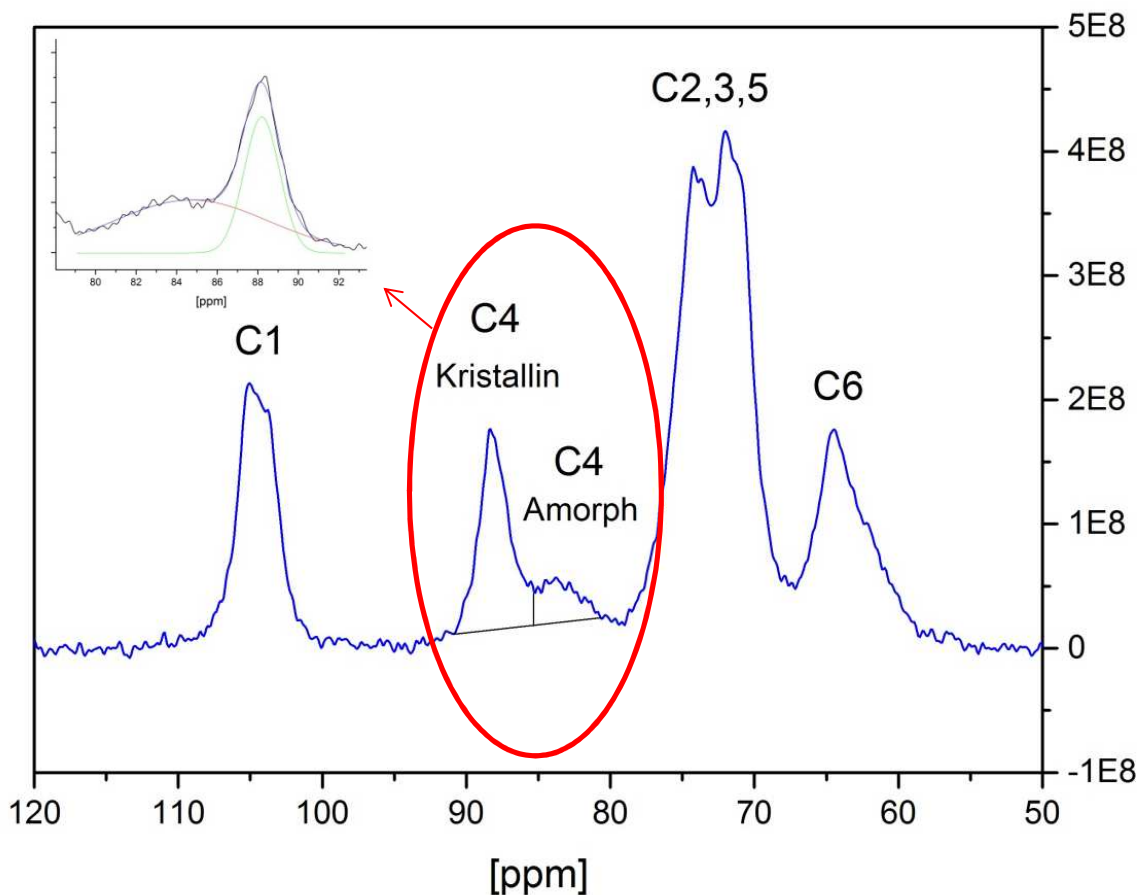


Abbildung 13: ^{13}C CP/MAS-NMR von gefriergetrockneten CNCs (C1 (105,09 ppm), C4-Kristallin (88,36 ppm), C4-Amorph (83,69 ppm), C2,3,5 (74,22, 71,99 ppm), C6 (64,43 ppm)), die rot eingekreisten Peaks sind im linken oberen Rand dargestellt und mit Origin 9G mit einer nicht linearen Kurvenanpassung mit einer Gaus-Funktion gefittet.

Betrachtet man nun das in Abbildung 13 gezeigte ^{13}C CP/MAS-NMR von den hergestellten CNCs, ist zu erkennen, dass die Auflösung nicht ausreichend ist, um eine Spaltung des C1-Peaks, die auf Cellulose II hindeuten würde, auszuschließen. Es ist jedoch beim Vergleich mit Spektren aus der Literatur zu erkennen, dass große Anteile von Cellulose II zumindest zu einer deutlich breiteren Bande führen würden.⁹² Zur Berechnung des Kristallinitätsindex wurde die markierte Fläche in Abbildung 13 unter C4-Kristallin und C4-Amorph verwendet. Aufgrund der Überlagerung des amorphen und kristallinen Bereiches wurden die Flächen durch Peakfitting mit einer Gaus-Funktion mit Origin 9G ermittelt und ergab einen CI von 0,62. Dies führt zu einer durchschnittlichen Kantenlänge von 9,4 Anhydroglucose-Einheiten oder bei einem durchschnittlichen Kettenabstand von 0,58 nm zu einer durchschnittlichen Kantenlänge von 5,5 nm, was bei Annahme eines quadratischen Querschnittes und nach dem Satz von Pythagoras wiederum einer Diagonale von 7,8 nm entspricht.

Zur Interpretation dieser Ergebnisse sollte jedoch zu beachten werden, dass nur für sehr kleine Durchmesser Änderungen deutliche Unterschiede im NMR-Kristallinitätsverhältnis erzeugen, wie Abbildung 14 verdeutlichen soll. Zum anderen erzeugen bei der zur Verfügung stehenden Auflösung bereits bei minimaler Verschiebung der Integrationsgrenzen deutliche Schwankungen im CI.

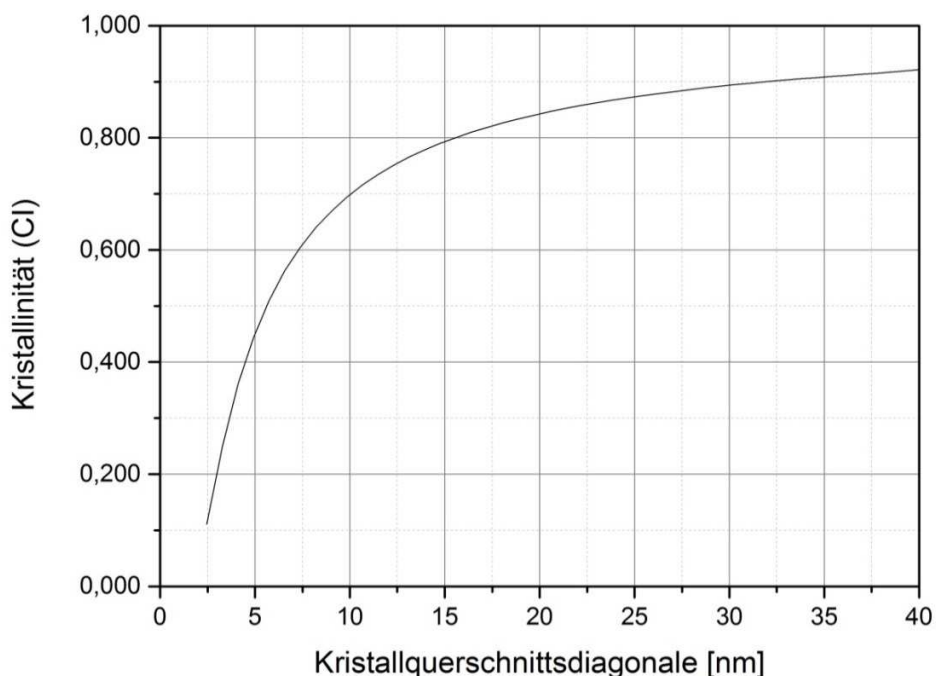


Abbildung 14: Theoretisches Verhältnis von Kristallinität (CI) zur Kristallquerschnittsdiagonale

3.3.5 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Ein weiteres, häufig genutztes Werkzeug zur Qualitätssicherung der CNCs ist die FT-IR, die aufgrund ihres Messprinzips hervorragend zum Nachverfolgen chemischer Modifikationen geeignet ist. Zudem lassen sich mit ihr Aussagen über das Umfeld einzelner Gruppen machen und somit auch über die Kristallinität der Cellulose. Obwohl in der Literatur ein genereller Konsens über die Zuordnung der Frequenzbereiche zu den funktionellen Gruppen besteht, so herrscht doch reger Diskurs über die Zuordnung einzelner Wellenzahlen zu den jeweiligen Schwingungen und deren Bedeutung zur Bestimmung der Kristallinität.⁹⁵⁻¹⁰¹ Die in dieser Arbeit gemessenen FT-IR-Aufnahmen zeigen für Baumwolle immer das in Abbildung 15 und Abbildung 16 unten in schwarz dargestellte Spektrum und für die CNCs immer das in Abbildung 15 und Abbildung 16 oben in rot dargestellte Spektrum. Beide Spektren weisen die für Cellulose I β charakteristischen Absorptionen im Bereich von 400-720 cm⁻¹ (C-C-, O-H-Vibrationen), 850-1.200 cm⁻¹ (Ring-, CO-, Sauerstoffbrücken-Streckschwingungen), 1.200-1.500 cm⁻¹ (CH₂-, CH-, OH-Deformations- und Schaukelschwingungen), 2.800-3.000 cm⁻¹ (CH₂-, CH-Streckschwingungen), 3.100-3.500 cm⁻¹ (O-H-Streckschwingungen) und können deshalb klar als solche identifiziert werden. Beim Vergleich beider Spektren wird jedoch deutlich, dass die Cellulose nach der Verarbeitung eine Reihe von Absorptionsbanden einbüßt. Da weder aufgrund der Reaktionsbedingungen noch anhand von Analyseergebnissen anzunehmen ist, dass eine Änderung der funktionellen Gruppen stattgefunden hat, kann davon ausgegangen werden, dass diese Signale auf strukturelle Änderungen zurückzuführen sind. Eine mögliche Interpretation dieser Signale ist, dass die in Baumwolle vorhandenen, amorphen Bereiche Schwingungen erlauben, die für die im Kristall gebundenen Gruppen nicht mehr möglich sind. Eine andere und die vom Autor als wahrscheinlicher empfundene Interpretation ist jene, dass sich die CNCs beim Aufbringen auf dem FT-IR aufgrund ihrer länglichen Geometrie im rechten Winkel zum Lichtstrahl anordnen und daher Bindungen mit einer Ausrichtung längs zum Kristall nicht mehr angeregt werden. Diese Theorie wird von der Tatsache bestärkt, dass alle verschwindenden Banden Streckschwingungen zugeordnet werden können. So können 3.270 cm⁻¹ als in Ketten O2—H···O6-Streckschwingungen, 2.850 cm⁻¹ und 2.945 cm⁻¹ als symmetrische und antisymmetrische Streckschwingungen von CH₂, 1.000 cm⁻¹ und 980 cm⁻¹ als CO-Streckschwingungen, 900 cm⁻¹ als Ring-Streckungsschwingungen und Wellenzahlen kleiner 720 cm⁻¹ als C-C-, O-H-Vibrationen identifiziert werden. Alle diese Schwingungen können nahezu parallel zur Längsrichtung des Kristalles angeordnet werden und würden deshalb bei der oben beschriebenen Messung keine oder nur minimale Absorption zeigen. Um diese Theorie zu überprüfen, wurden CNCs des Ansatzes HPW 17 gefriergetrocknet und als Pulver vermessen.

Weiters wurden sie in Aceton aufgeschwemmt, in Suspension auf das IR aufgetragen und dort getrocknet. Die erhaltenen Spektren werden in Abbildung 17 und Abbildung 18 jeweils miteinander verglichen und zeigen die erwarteten Unterschiede.

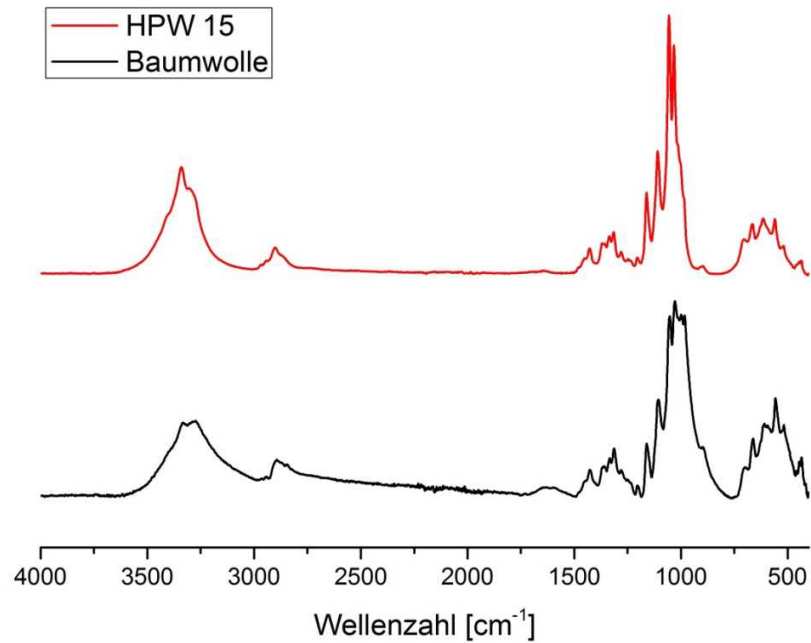


Abbildung 15: IR-Spektrum von Baumwolle und HPW 15

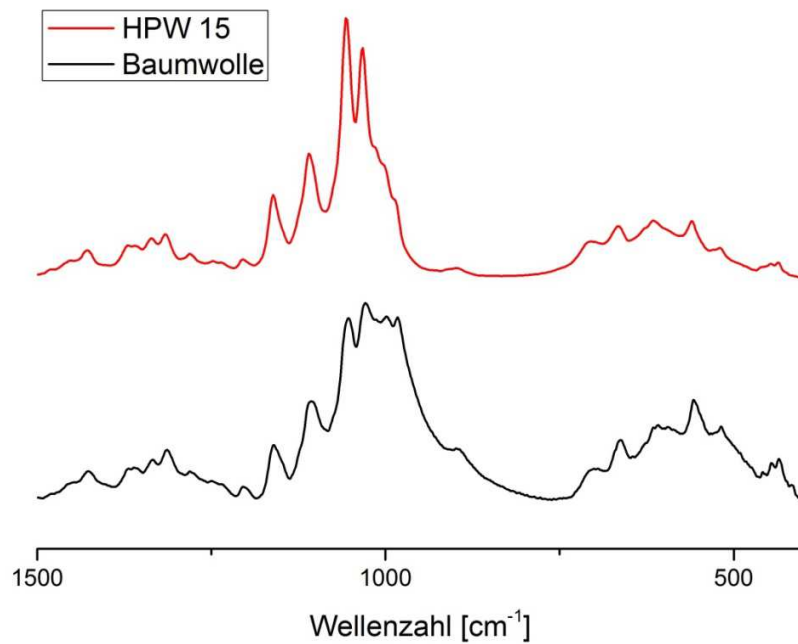


Abbildung 16: IR-Spektrum von Baumwolle und HPW 15 im Bereich zwischen 1500 und 400 cm⁻¹

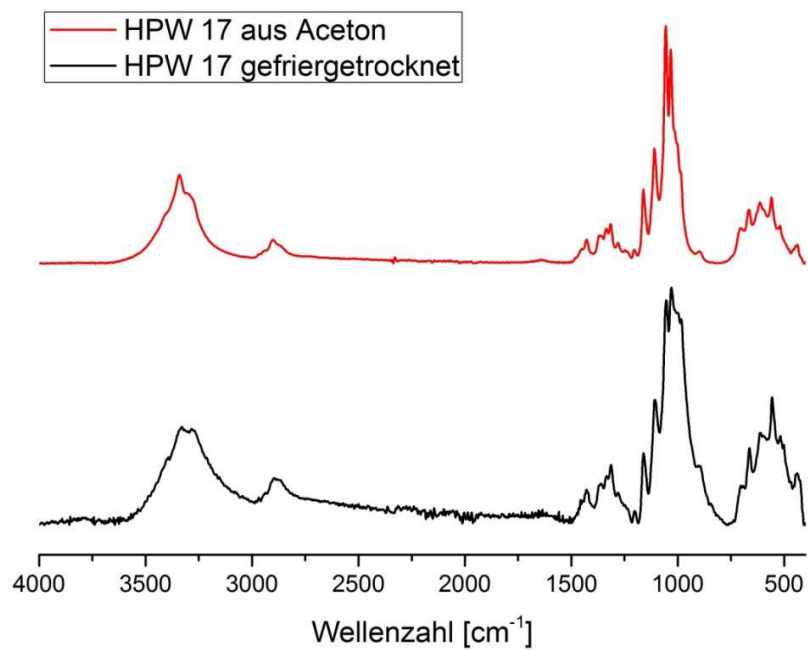


Abbildung 17: HPW 17 einmal als Aceton-Suspension auf das Messgerät aufgetragen, getrocknet und vermessen sowie einmal als gefriergetrocknetes Pulver vermessen

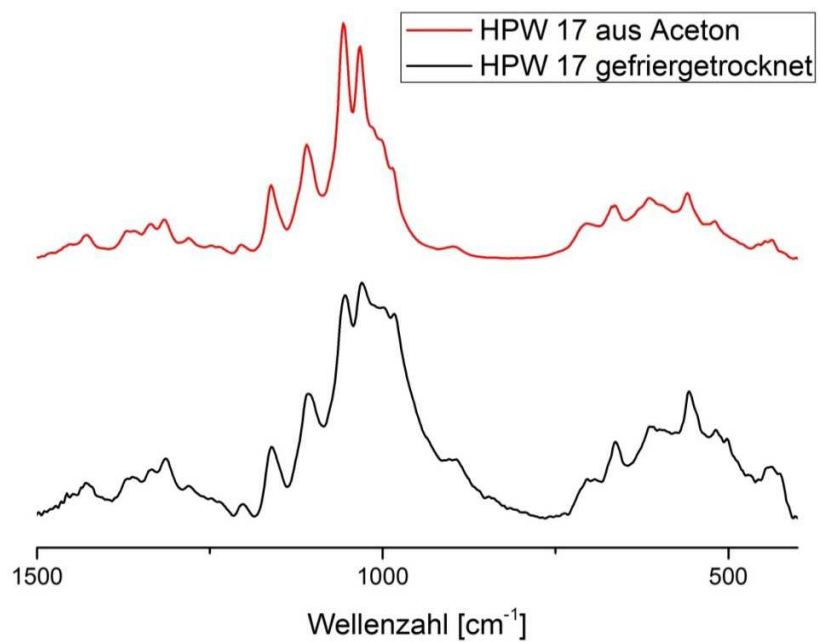


Abbildung 18: HPW 17 einmal als Aceton-Suspension auf das Messgerät aufgetragen, getrocknet und vermessen sowie einmal als gefriergetrocknetes Pulver vermessen im Bereich zwischen 1500 und 400 cm^{-1}

3.3.6 Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)

SAXS wurde vor allem als weitere Methode zur Bestimmung des Durchmessers der CNCs genutzt. Für solche Analysen kann SAXS eine sehr genaue Methode darstellen, deren Auswertung jedoch noch durch eine Reihe von Faktoren erschwert werden kann. Die Wahl der optimalen Berechnungsmethode ist stark abhängig von der Form der gemessenen Partikel und kann großen Einfluss auf die Resultate haben. Hier ist jedoch von großem Vorteil, dass die Form der vorliegenden Partikel bereits durch AFM-Aufnahmen bestimmt werden konnte. Weiters überlagern sich die Streumuster verschieden großer Teilchen, was bereits bei einer Verteilungsbreite von 10 % eine Trennung verhindert. Ein weiterer zu beachtender Aspekt ist, dass es sich bei den Ergebnissen dieser Methode um den Mittelwert des Bulks handelt. Dies bedeutet, dass einzelne größere Partikel, deren Größe sich noch im möglichen Streubereich befindet, aufgrund ihrer höheren Wahrscheinlichkeit, den Strahl abzulenken, mit einer sehr starken Gewichtung in den Durchschnittswert einfließen. Die Ergebnisse einer Reihe dieser Messungen sind nun in Tabelle 8 zusammengefasst. Weiters zeigen Abbildung 19 das Schema der Streuung und Abbildung 20 die Rohdaten mit linear geplotteten q links und die Rohdaten mit logarithmisch geplotteten q rechts. Die Umrechnung vom Streumassenradius zum Durchmesser erfolgte durch Anwendung von Formel 3 und ergibt Werte in relativ gutem Einklang mit den anderen Ergebnissen sowie der Literatur. Die etwas höheren Werte für S 31 lassen sich durch eine stabilere Hydrathülle oder Agglomerationen, die durch die lange Dialyse gefördert wurden, erklären.

Tabelle 8: Radius of Gyration R_g und Durchmesser D der CNCs ermittelt anhand einer SAXS-Messung

Name	R_g (nm)	D (nm)
HPW 12	2,67	7,55
HPW 12 (verdünnt)	2,76	7,81
HPW 13	2,65	7,50
S 31	3,05	8,62
Bakterielle Cellulose	2,65	7,50

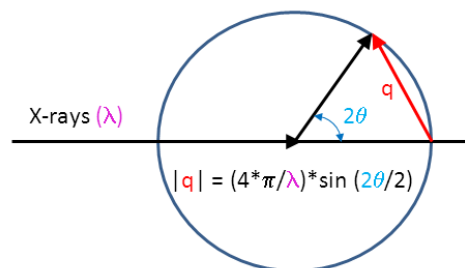


Abbildung 19: SAXS-Streuungsschema

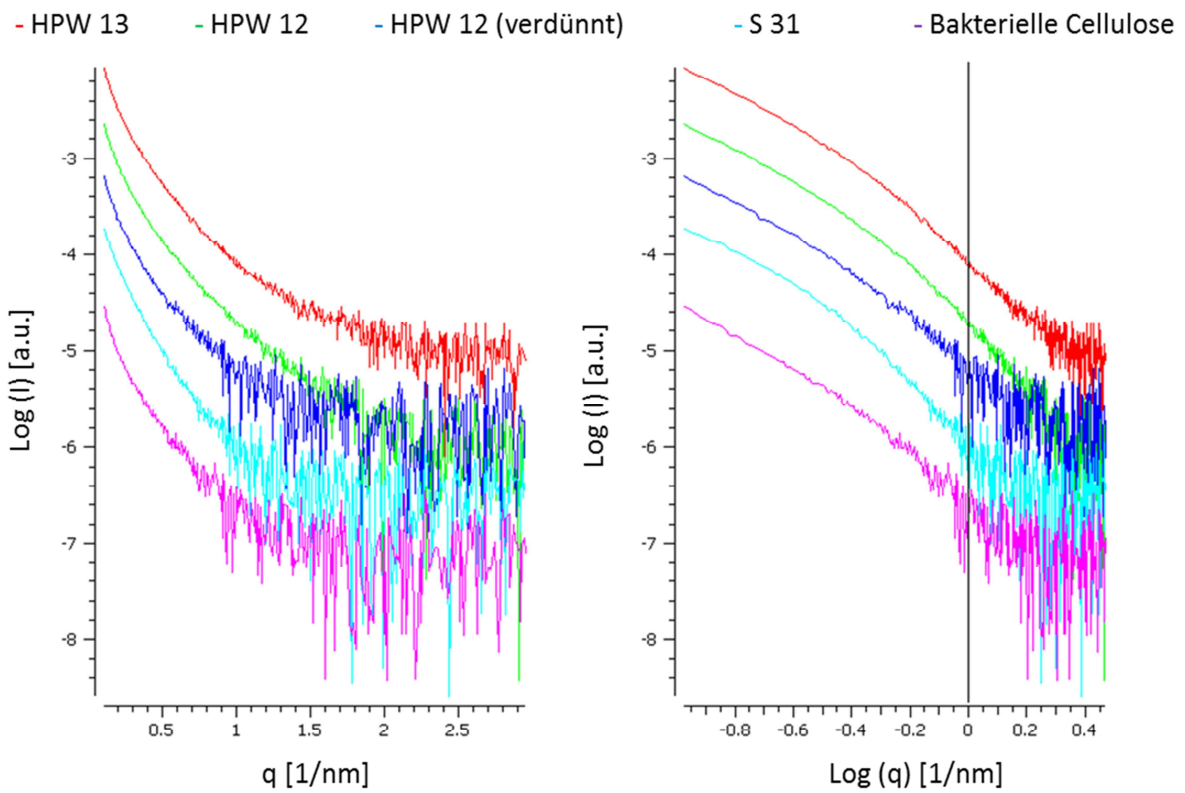


Abbildung 20: SAXS-Diffraktogramme von HPW 13, HPW 12, HPW 12 (verdünnt), S 31 und bakterieller Cellulose

Formel 3: Umrechnung von Streumassenradius zu CNC-Durchmesser

$$D = Rg_c * 2\sqrt{2}$$

3.3.7 Zeta-Potential

Die Durchführung der Zeta-Potential-Messungen diente zur Abschätzung der funktionellen Gruppen an den Partikeloberflächen sowie der Suspensionsstabilität. Neben einer Reihe von Einzelmessungen zur schnellen Qualitätskontrolle wurden für fünf Ansätze Zeta-Potentialkurven in einem pH-Bereich von 3-10 aufgezeichnet. Da diese für alle Proben sehr ähnliche Ergebnisse aufweisen, wird der Übersichtlichkeit wegen lediglich jene für HPW 16 in Abbildung 21 gezeigt. Obwohl für jede Messung ein negatives Zeta-Potential aufgezeichnet wurde, sind alle Werte weit oberhalb des Schwellenwertes von -30 mV für stabile Dispersionen. Dies lässt erwarten, dass diese über längere Zeit nicht stabil sind.

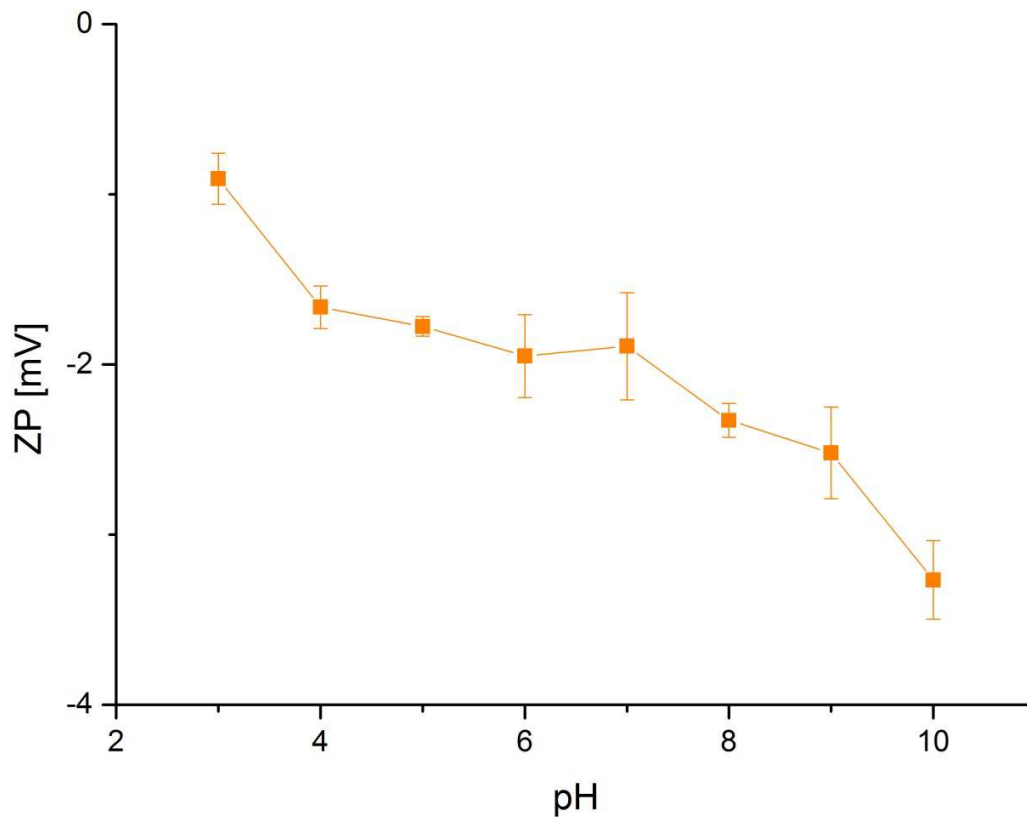


Abbildung 21: pH-abhängige Zeta-Potentialkurve von HPW 16

3.3.8 Ladungstitrationen

Die durchgeführten Ladungstitrationen dienten zur Analyse der funktionellen Gruppen an der Oberfläche der CNCs. Eine typische Ladungstitation für CNCs wird für Ansatz HPW 16 in Abbildung 22 dargestellt und ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Zeta-Potential der gleichen Probe. Bei dieser Messung wurden 0,006 mmol/g einer funktionellen Gruppe mit einem pK_a von 5,8 und 0,011 mmol/g einer funktionellen Gruppe mit einem pK_a von 9,2 identifiziert. Der pK_a von 5,8 entspricht in etwa dem des ersten Gleichgewichts von H_2CO_3 (pK_a 6,35) und wird daher Carboxylgruppen zugeordnet. Der pK_a von 9,2 entspricht in etwa dem pK_a von HCN (pK_a 9,21), Acetylaceton (pK_a 8,95) oder Serin (pK_{NH_2} 9,15). Berücksichtigt man nun die Reaktionsbedingungen, ist keine der zuvor genannten oder eine ähnliche Struktur naheliegend. Weiters wird dieses Verhalten bei der sauren Titration nicht angezeigt und da die gemessenen Ladungen sehr gering sind, wird hier von einem Artefakt ausgegangen.

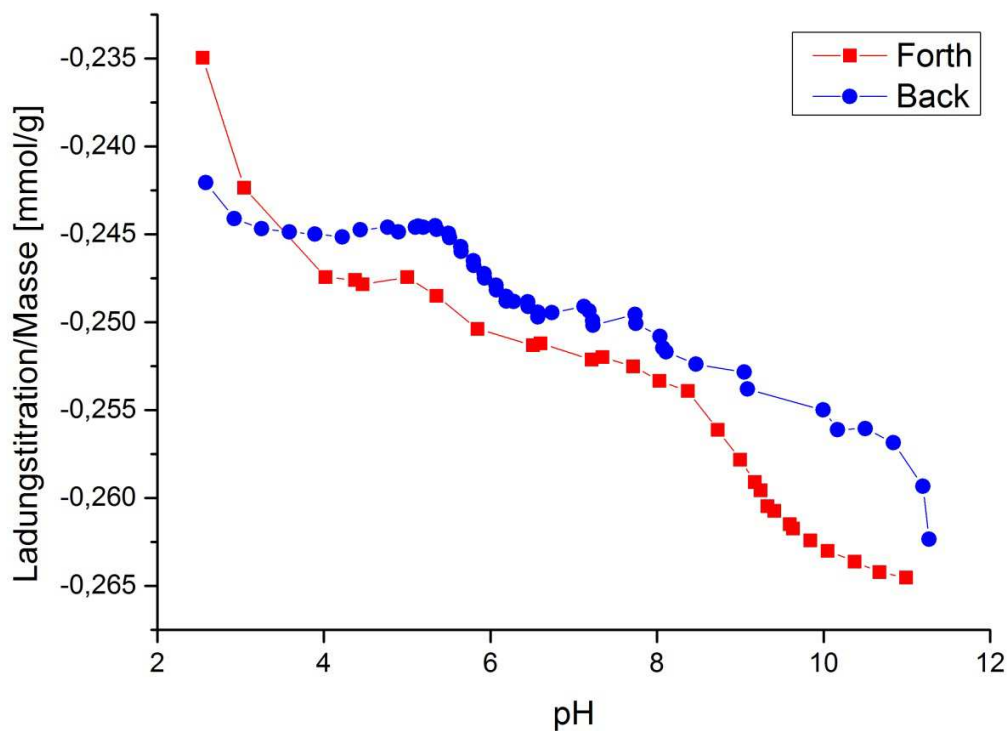


Abbildung 22: Ladungstitation HPW 16 mit Titration beginnend im Sauren (in rot) und wieder zurück aus dem Basischen (in blau)

3.3.9 Zusammenfassung der CNC-Untersuchungen

Die Glucosemessungen haben noch keinen Stand erreicht, an dem sie zur Prozesskontrolle eingesetzt werden können. Die ICP-OES-Analysen zeigen, dass nach den modifizierten Vor- und Aufarbeitungsschritten keine nachweisbaren Mengen an HPW mehr im Produkt zu finden sind. Die Rasterkraftmikroskopie bestätigt die erwartete Form und Länge sowie die Größenordnung des Durchmessers der Kristalle. Die exakteren Werte für den Durchmesser liefert die Kleinwinkelröntgenstreuung mit dem für CNCs typischen Wert um ca. 8 nm. Auch die Ergebnisse der NMR-Messung befinden sich mit ca. 8 nm in dieser Größenordnung, werden aber aus bereits diskutierten Gründen maximal zur Einschätzung der Kristallinität verwendet und liefern hier die für CNCs zu erwartenden Ergebnisse. So wie auch die NMR-Ergebnisse zeigen die Fourier-Transformations-Infrarotspektren, dass keine wesentlichen Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Cellulose aufgetreten sind. Die Oberflächenanalysenmethoden zeigen einen sehr geringen Anteil an anionischen Gruppen an den Oberflächen, bei denen es sich wahrscheinlich um Carboxylgruppen handelt. Diese können entweder bereits im Rohstoff vorhanden sein oder auch durch Oxidation während der Reaktion entstehen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Prozessbedingungen für HPW 10 bis 16 konstant die gewünschten Ergebnisse lieferten. Es wurden CNCs mit konstanten Dimensionen und sehr geringen Mengen modifizierter funktioneller Gruppen erhalten. Hierzu wurde 75 % HPW in H₂O gelöst, bei Rückfluss mit 0,5 bis 2 % Cellulose beladen und für 48 h gerührt.

3.4 Extrusion und Untersuchung der resultierenden Nanokomposite

Eine der naheliegendsten Anwendungen für CNCs und wahrscheinlich jene mit dem größten Marktvolumen ist die Verstärkung von Kunststoffen. Hierfür ist es jedoch nicht nur nötig, CNCs in ausreichender Reinheit – also ohne Katalysatorreste oder abreagierter Cellulosefasern – zur Verfügung zu stellen, sondern auch das Etablieren einer geeigneten Verarbeitungstechnik. Um einen Überblick über das Verhalten unmodifizierter CNCs mit unterschiedlichen Kunststoffen zu erhalten, wurde ein Kunststoff/CNC-Verhältnis gewählt, ab dem man erste Veränderungen erwartete, und mit STA und Zugversuchen getestet. Für die Verarbeitung von CNCs mit Kunststoffen besteht ein großes Potential und es existiert hierzu eine rasant wachsende Literatur.^{6,8,21,102–108} In dieser Arbeit wurde auf eine Optimierung der Verarbeitung verzichtet, da der Hauptfokus auf der Herstellung der CNCs lag. Weiterführend sind jedoch Anpassungen der CNCs für die jeweiligen Kunststoffe durch

Oberflächenmodifikationen sowie Anpassungen der Mengenverhältnisse und Verarbeitungsbedingungen geplant. Teile der erhaltenen Extrudate werden in Abbildung 23 dargestellt und zeigen teils intensive Verfärbungen durch die Verarbeitung.














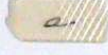








PE	PE + 5% CNC	PHB	PHB + TCM	PHB + TCM + 5% CNC
				
PHBV	PHBV + TCM	PHBV + TCM + 0,1% CNC	PHBV + TCM + 0,5% CNC	PHBV + TCM + 1% CNC
				
PHBV + TCM + 1% CNC (S)	PHBV + TCM + 5% CNC	PLA	PLA + TCM	PLA + TCM + 5% CNC
				
PMMA	PMMA + TCM + 5% CNC	PP	PP + TCM + 5% CNC	
				
PS	PS + TCM	PS + TCM + 5% CNC		
				

Abbildung 23: Photographische Aufnahmen der Extrudate von Reinkunststoffen, Reinkunststoffen behandelt mit Trichlormethan (TCM) sowie Reinkunststoffen behandelt mit TCM und unterschiedlichen CNC-Anteilen

3.4.1 Simultane thermische Analyse (STA)

Die Durchführung der STA-Messungen diente vor allem der Bestimmung der Zersetzungstemperaturen der CNCs sowie der mit ihnen hergestellten Nanokomposite. Dies ist vor allem von Bedeutung, da die am häufigsten angewendete Methode zur Herstellung von CNCs ohne ausschweifendes Reinigen mittels Dialyse in CNCs resultiert, deren Zersetzung bereits bei 180 °C einsetzt.¹⁰⁴ Diese für die Verarbeitung von Thermoplasten denkbar ungünstige Eigenschaft wird auf die Anwesenheit von Sulfatgruppen zurückgeführt und kann mit dem hier gewählten Prozess vermieden werden. Weiters wurden sie auch noch zur Ermittlung der Schmelztemperaturen der Nanokomposite genutzt. Die folgenden STA-Diagramme werden alle in einem Bereich von 100 bis

550 °C gezeigt. Jedes der gezeigten STA-Diagramme enthält zum Vergleich die TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC in hellgrün. Für die Nanokomposite sind die TGAs in blau dargestellt und die DSCs in olivgrün, für die Kurven der reinen Polymere werden punktierte Linien verwendet, für die Kurven der Polymere, die mit Lösungsmittel behandelt wurden, strichlierte Linien und für die Komposite mit CNCs durchgehende Linien. Eine Ausnahme bildet hier Abbildung 26. Hier sind zusätzlich noch die TGA für Nanokomposite mit CNCs aus dem Ansatz H_2SO_4 31 in violett und deren DSC in orange abgebildet. Für die in Abbildung 24 dargestellte STA von PE sowie in Abbildung 25 für PHB und in Abbildung 27 für PLA sind keine maßgeblichen Unterschiede zwischen den Proben mit oder ohne CNCs festzustellen. Es wird daher davon ausgegangen, dass diese hier keine maßgeblichen Einflüsse auf die Thermostabilität der Komposite haben. In Abbildung 26 der STA für PHBV ist ein deutlicher endothermer Peak für den Komposit mit CNCs bei 170 °C wahrzunehmen, der beim reinen PHBV nur sehr schwach auftritt. Hier ist ein Phasenübergang, der durch die Anwesenheit der CNCs katalysiert wird, denkbar. Der in Abbildung 28 dem STA von PMMA gezeigte Verlauf der Probe mit CNCs wird im Vergleich zum reinen Polymer eine Massenabnahme um ca. 10 % bei 160 °C gemessen. Dieser Massenverlust liegt möglicherweise an der Abspaltung der CH_3O -Gruppe des PMMA, welche durch Umesterung mit den CNCs hervorgerufen wird. Diese Reaktion könnte durch Katalyse mit möglicherweise in den CNCs vorhandenen Säureresten katalysiert werden. Die in Abbildung 29 für PP sowie in Abbildung 30 für PS dargestellte STA zeigen, dass in diesen Nanokompositen die Anwesenheit der CNCs die thermische Zersetzung begünstigt.

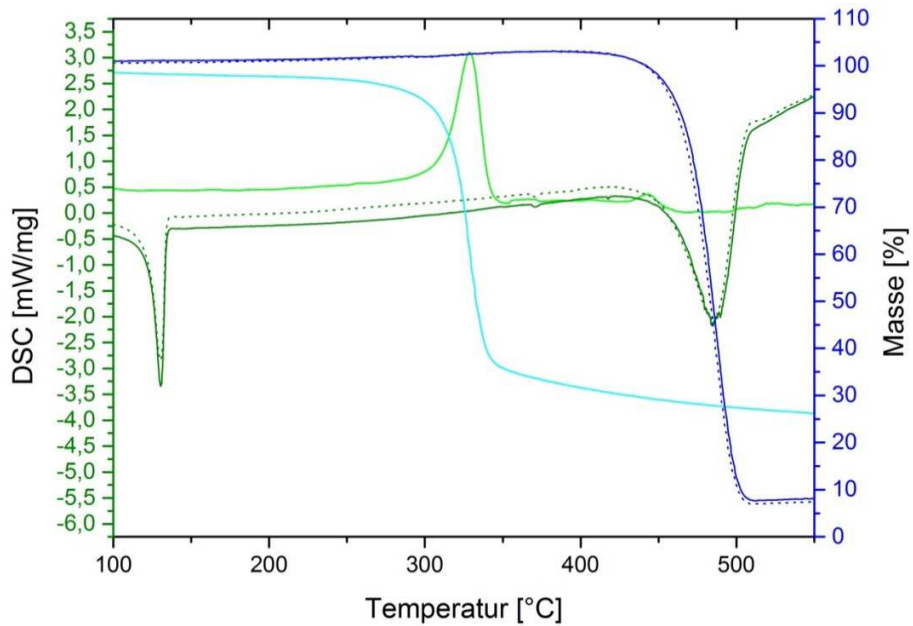


Abbildung 24: STA von PE im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)

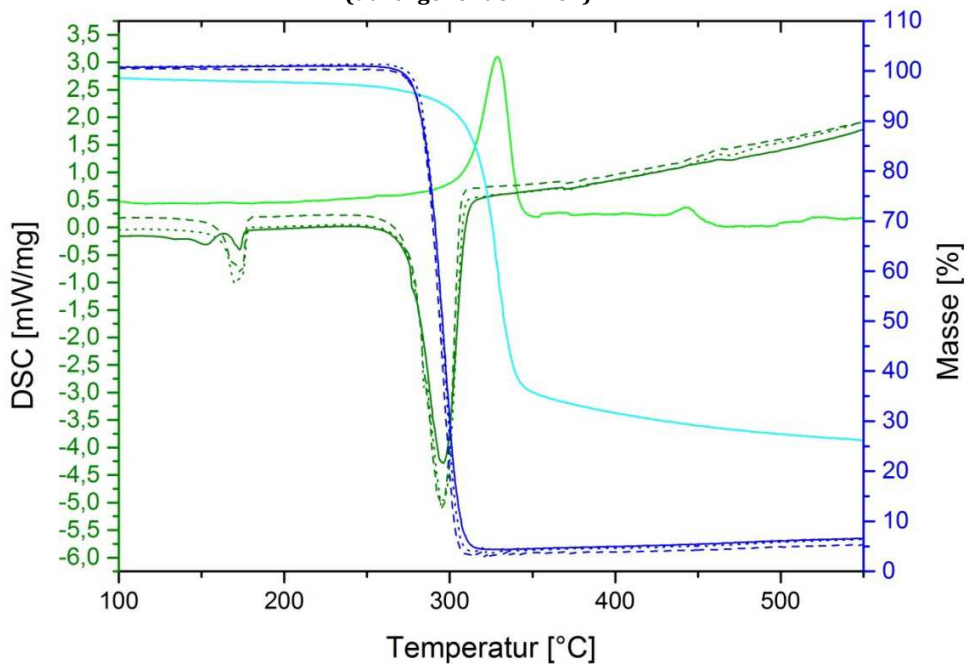


Abbildung 25: STA von PHB im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)

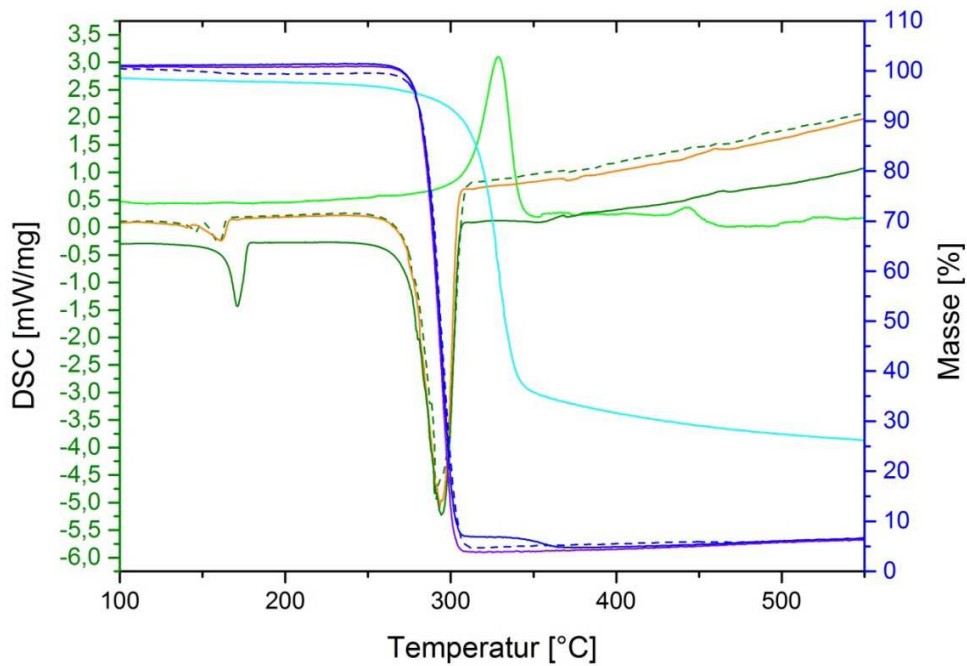


Abbildung 26: STA von PHBV im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)

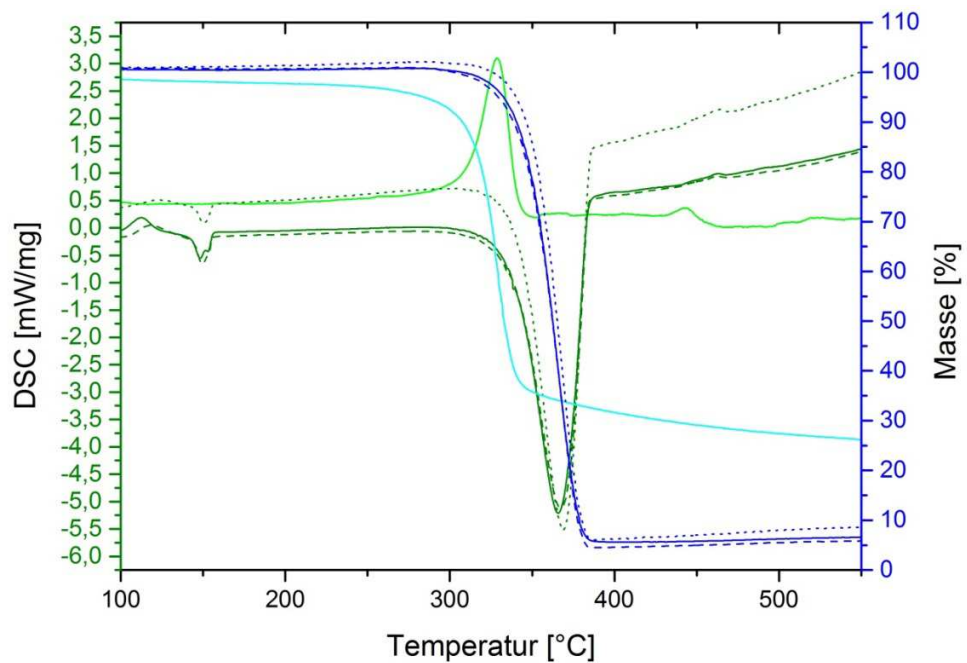


Abbildung 27: STA von PLA im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)

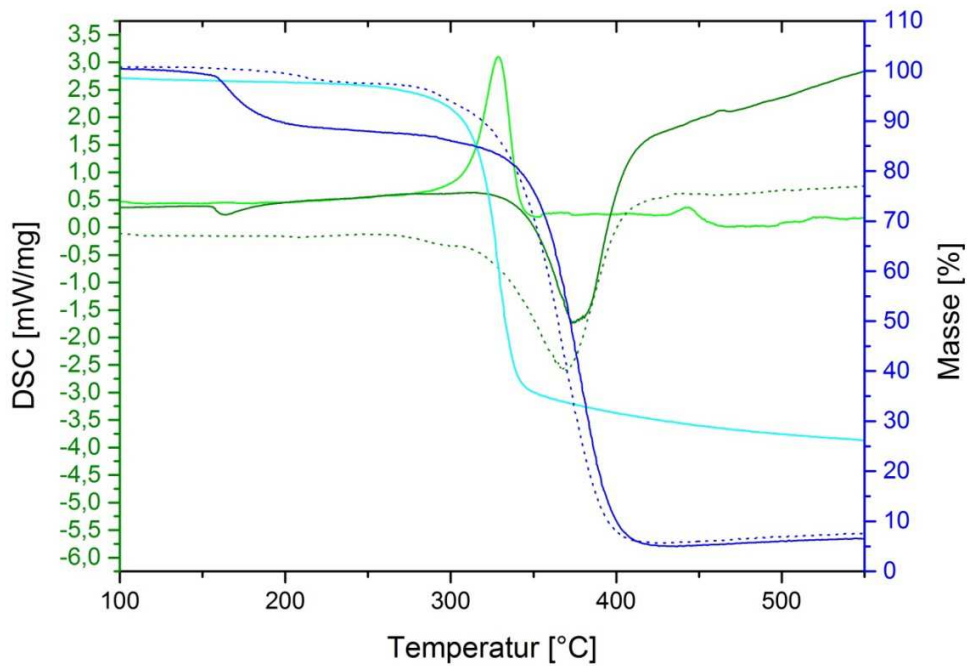


Abbildung 28: STA von PMMA im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)

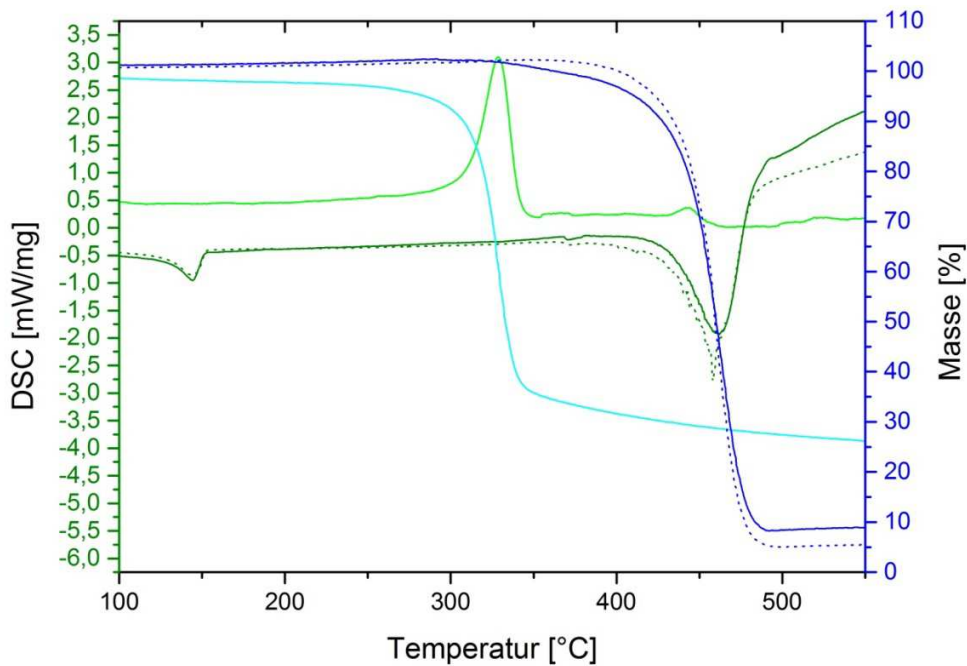


Abbildung 29: STA von PP im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)

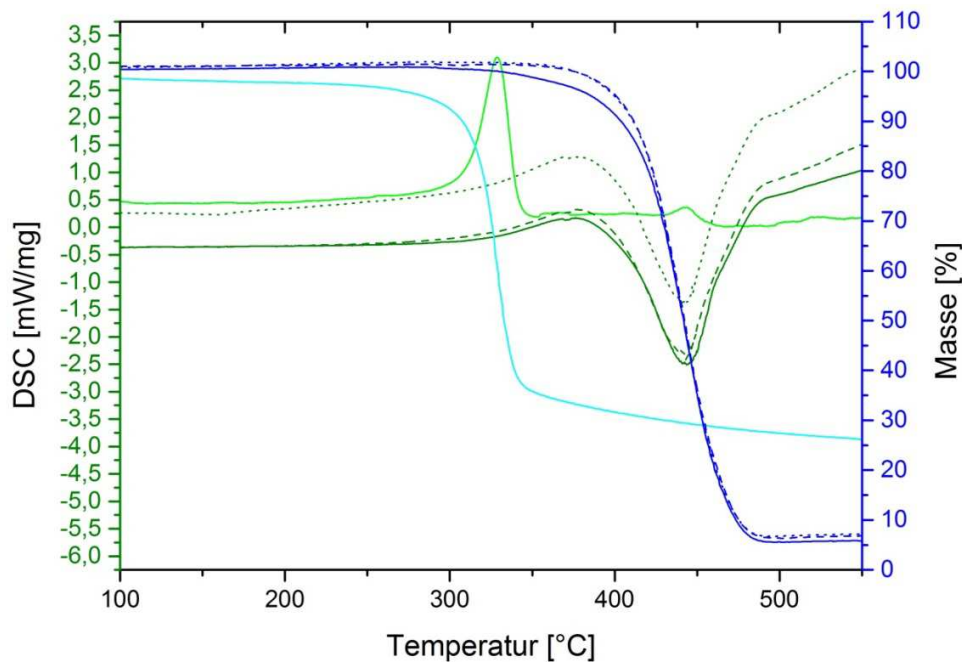


Abbildung 30: STA von PS im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)

3.4.2 Zugversuche

Eine maßgebliche Analysenmethode für die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen sind die Zugversuche. Diese wurden für reine Polymere, Polymere, die mit Lösungsmittel behandelt wurden, und Polymere mit CNCs durchgeführt und die wichtigsten Ergebnisse werden in Tabelle 9 zusammengefasst. Die E-Module werden zur Veranschaulichung in Abbildung 31 dargestellt, die Details für PHBV werden in Abbildung 32 herausgehoben und die Zugfestigkeiten in Abbildung 33 gezeigt. Generell ist hier anzumerken, dass weder die Mengenverhältnisse noch die Extrusionstechniken für die einzelnen Komposite optimiert wurden, sondern lediglich getestet wurde, ob bei den genutzten Bedingungen ein Effekt der CNCs zu messen ist. Weiters sollte berücksichtigt werden, dass die gewählte Form der Einbringung – Lösen des Polymers in TCM, Mischen mit CNCs in Ethanol und anschließendes Trockenziehen – in den Versuchen ohne CNCs besonders bei PHBV zur Reduktion des E-Moduls führte. Deutliche Effekte auf dem E-Modul sind bei den durchgeführten Versuchen lediglich für die Komposite mit PHBV zu messen. Diese sind – verglichen mit unbehandeltem PHBV – mit ca. 30 % E-Modulerhöhung für Komposite mit 5 % CNCs deutlich schwächer als die in der Literatur beschriebenen 200 % für Komposite mit 10 % modifizierter CNCs¹⁰⁹ und 188 % für Komposite mit 20 % modifizierter CNCs.¹¹⁰ Hierzu ist jedoch zu

erwähnen, dass in diesen Arbeiten Dünnschichten vermessen wurden und die beschriebenen Werte weit unter den für PHBV üblichen Werten lagen. Diese Effekte sind wahrscheinlich auf die Eigenschaft der CNCs zurückzuführen, für PHBV als Kristallisationskeim zu wirken.¹¹¹ Dadurch bildet sich im Nanokomposit eine feinere Kristallstruktur, was wiederum die Fortpflanzung von Spannungsrissen reduziert und das E-Modul erhöht. Bei allen anderen Kompositen sind lediglich Trends zu erahnen. Auch hinsichtlich der Zugfestigkeit kann in diesen Proben kein maßgeblicher Einfluss der CNCs nachgewiesen werden. Deutlichen Einfluss zeigt der Einbau von CNCs jedoch bei der Bruchdehnung, welche sie deutlich senken. Hier ist jedoch darauf hinzuweisen, dass dieser Wert generell sehr hohen Schwankungen unterliegt. Generell sind die geringen Veränderungen der Materialeigenschaften neben den unausgereiften Extrusionsbedingungen vor allem auf die schlechte Kompatibilität der Oberflächen zurückzuführen, welche sich jedoch durch Modifikationen der CNCs einstellen lässt.

Tabelle 9: Behandlung der Polymere mit Trichlormethan (TCM) und Zugabe von CNC-Anteilen sowie Bestimmung ihres E-Moduls, ihrer Zugfestigkeit und Bruchdehnung mittels Zugversuchen

Polymer	TCM	CNC	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Probe
PE			737 ± 81	30,6 ± 1,2	236,6 ± 103,5	a
PE	Ja	5 % HPW 15	787 ± 86	29,1 ± 1,7	72,3 ± 27,8	b
PHB			2.180 ± 82	32,1 ± 4,9	4,2 ± 1,2	c
PHB	Ja		2.050 ± 135	32,9 ± 5,4	4,9 ± 0,3	d
PHB	Ja	5 % HPW 15	2.280 ± 143	31,5 ± 2,5	3,3 ± 0,7	e
PHBV			869 ± 97	23,4 ± 1,1	19,7 ± 7,0	f
PHBV	Ja		682 ± 124	22,1 ± 1,7	14,8 ± 4,7	g
PHBV	Ja	0,1 % HPW 14	564 ± 97	20,0 ± 1,1	22,1 ± 7,0	h
PHBV	Ja	0,5 % HPW 14	620 ± 99	19,8 ± 1,5	18,7 ± 11,0	i
PHBV	Ja	1 % HPW 14	578 ± 104	20,4 ± 1,2	20,7 ± 6,9	j
PHBV	Ja	1 % H ₂ SO ₄ 31	996 ± 207	21,6 ± 1,1	8,7 ± 3,8	k
PHBV	Ja	5 % HPW 14	1.150 ± 89	24,6 ± 0,9	5,2 ± 0,3	l
PLA			2.500 ± 222	62,4 ± 1,7	8,3 ± 6,5	m
PLA	Ja		2.530 ± 53	56,1 ± 2,7	8,4 ± 5,6	n
PLA	Ja	5 % HPW 15	2.570 ± 278	54,7 ± 1,5	3,4 ± 0,2	o
PMMA			892 ± 39	37,7 ± 8,0	9,6 ± 1,6	p
PMMA	Ja	5 % HPW 15	829 ± 17	29,1 ± 1,1	8,6 ± 0,7	q
PP			598 ± 59	32,4 ± 4,2	571,1 ± 46,5	r
PP	Ja	5 % HPW 15	633 ± 40	34,3 ± 3,6	519,1 ± 81,2	s
PS			1.370 ± 106	25,0 ± 1,3	136,6 ± 11,3	t
PS	Ja		1.170 ± 137	23,5 ± 3,2	142,9 ± 10,7	u
PS	Ja	5 % HPW 15	1.420 ± 81	24,4 ± 1,2	86,6 ± 34,8	v

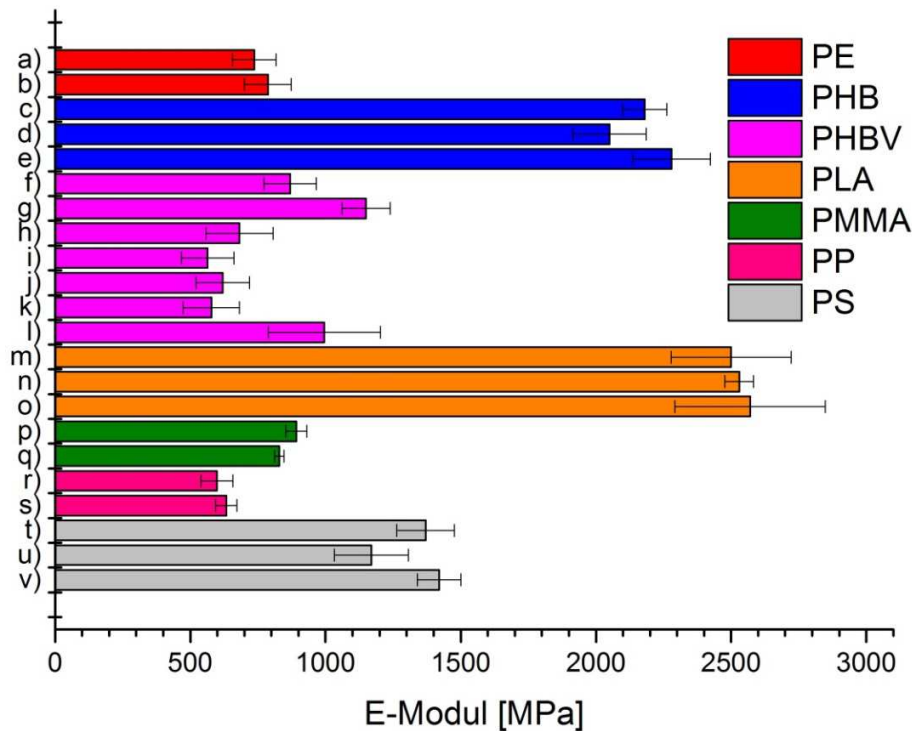


Abbildung 31: Zeigt die E-Module von PE-, PHB-, PHBV-, PLA-, PMMA-, PP- und PS-Planks sowie von CNC-Nanokompositen. Probe a) PE, b) PE mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, c) PHB, d) PHB mit TCM, e) PHB mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, f) PHBV, g) PHBV mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, h) PHBV mit TCM, i) PHBV mit 0,1 % CNC und behandelt mit TCM, j) PHBV mit 0,5 % CNC und behandelt mit TCM, k) PHBV mit 1 % CNC und behandelt mit TCM, l) PHBV mit 1 % CNC (S) und behandelt mit TCM, m) PLA, n) PLA mit TCM, o) PLA mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, p) PMMA, q) PMMA mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, r) PP, s) PP mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, t) PS, u) PS mit TCM und v) PS mit 5 % CNC und behandelt mit TCM

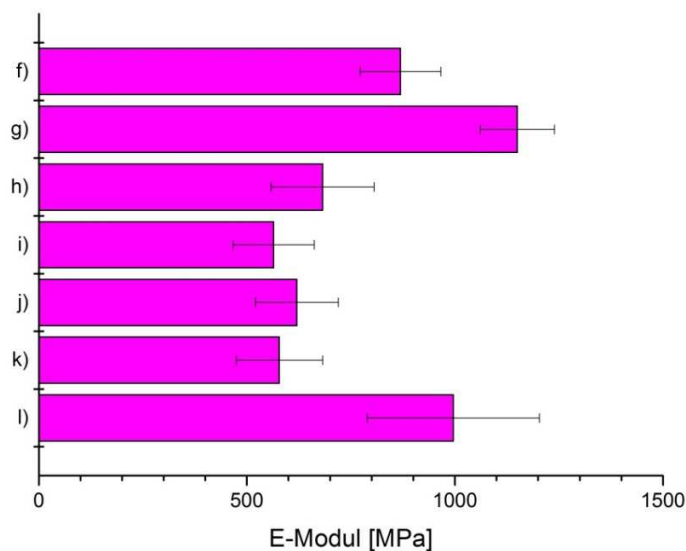


Abbildung 32: Zeigt die E-Module von PHBV-Planks und CNC-Nanokompositen. Probe g) PHBV mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, h) PHBV mit TCM, i) PHBV mit 0,1 % CNC und behandelt mit TCM, j) PHBV mit 0,5 % CNC und behandelt mit TCM, k) PHBV mit 1 % CNC und behandelt mit TCM und l) PHBV mit 1 % CNC (S) und behandelt mit TCM

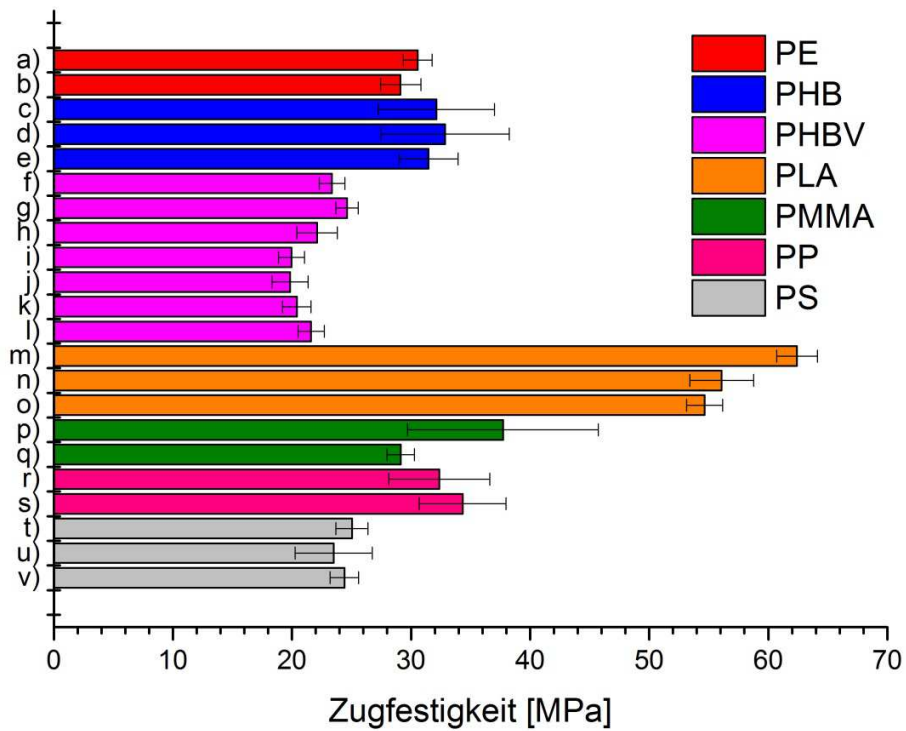


Abbildung 33: Zeigt die Zugfestigkeit von PE-, PHB-, PHBV-, PLA-, PMMA-, PP- und PS-Planks sowie von CNC-Nanokompositen. Probe a) PE, b) PE mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, c) PHB, d) PHB mit TCM, e) PHB mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, f) PHBV, g) PHBV mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, h) PHBV mit TCM, i) PHBV mit 0,1 % CNC und behandelt mit TCM, j) PHBV mit 0,5 % CNC und behandelt mit TCM, k) PHBV mit 1 % CNC und behandelt mit TCM, l) PHBV mit 1 % CNC (S) und behandelt mit TCM, m) PLA, n) PLA mit TCM, o) PLA mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, p) PMMA, q) PMMA mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, r) PP, s) PP mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, t) PS, u) PS mit TCM und v) PS mit 5 % CNC und behandelt mit TCM

3.4.3 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Um tieferen Einblick in die Interaktion von CNCs mit der Kunststoffmatrix zu erhalten, wurden TEM-Aufnahmen der PHBV-Probe mit 5 % CNCs aus HPW 14 gemacht und in Abbildung 34 dargestellt. In diesen Aufnahmen sind deutliche dunkle Punkte mit einem Durchmesser von ca. 1 μm zu erkennen. Diese werden auf Reste der HPW zurückgeführt, die bei HPW 14 noch nicht durch basische Aufarbeitung entfernt wurden. Die längsförmigen Schattierungen werden als CNCs und deren Agglomerate gedeutet. Die Dimensionen der Schattierungen lassen annehmen, dass Teile der CNCs Agglomerate bilden. Trotz dieser kleinen Agglomerate kann von einer gleichmäßigen Verteilung über den gesamten Nanokomposit gesprochen werden. Wenn eine feinere Verteilung erreicht werden soll, könnte dies möglicherweise durch Modifikationen der CNCs oder durch Zugabe von Tensiden erreicht werden.¹¹² Auch Änderungen der Extrusionsbedingungen wie verlängerte Mischzeiten oder Wechseln der Schnecken könnte zu einer feineren Verteilung führen. Eine andere Interpretation für die Größe der Schattierungen ist, dass es sich hier um Grenzflächen zwischen den kristallinen und amorphen Bereichen der PHBV handelt, da CNCs gute Kristallisationskeime für PHBV sind.¹¹¹

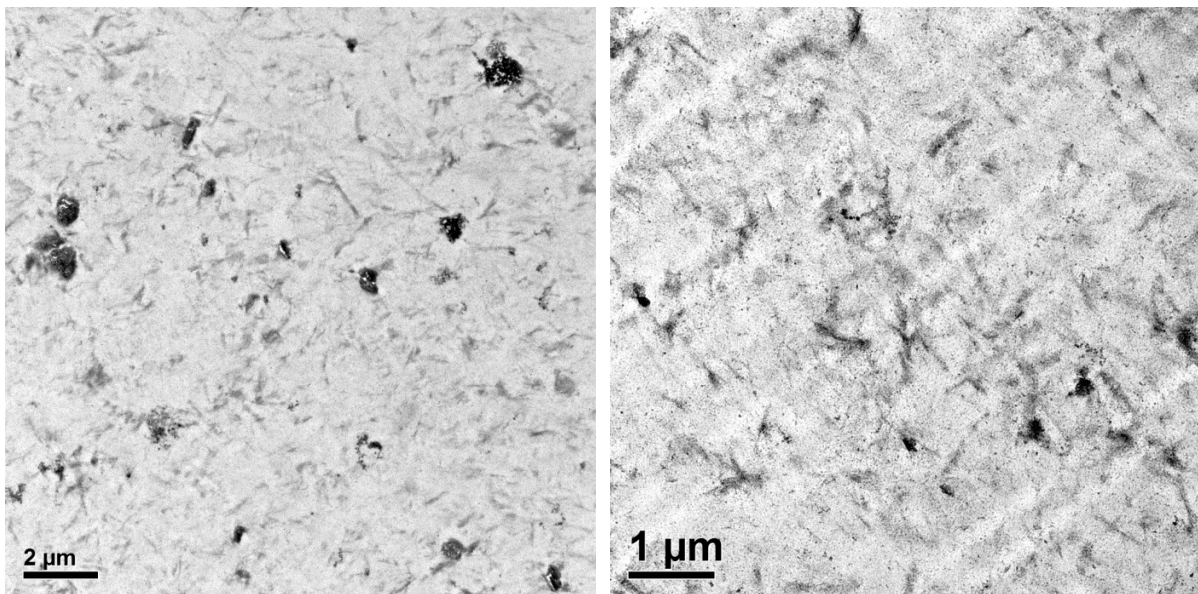


Abbildung 34: TEM-Aufnahmen von PHBV mit 5 % CNCs aus HPW 14

3.5 Wirtschaftlichkeitsrechnungen

Da eine maßgebliche Motivation für diese Arbeit die Etablierung eines konkurrenzfähigen Verfahrens zur Herstellung von CNCs ist, wird im folgenden Abschnitt zuerst betrachtet, wer bereits CNCs zu welchem Preis herstellt. Dann wird kurz das Feld möglicher Anwendungen skizziert und abgeschätzt, ab welchem Preis eine Etablierung der CNCs denkbar wird. Abschließend wird eine grobe Kostenabschätzung des bisher etablierten Prozesses für eine fiktive 1t/Tag-Anlage diskutiert.

3.5.1 Analyse der Mitbewerber⁵⁶

Das geschätzte Marktpotential für unterschiedliche Formen von Nanocellulose variiert stark je nach Quelle, da solche Analysen für neue, noch nicht etablierte Technologien eine sehr große Herausforderung darstellt. Es wird jedoch von einer Reihe Institutionen auf mehrere tausend Tonnen geschätzt. Es ist daher nicht weiter verwunderlich, dass innerhalb kürzester Zeit eine Vielzahl an Mitbewerbern auf den Markt strömt und eine genaue Zahl schnell veralten würde. Es kann angenommen werden, dass eine Reihe von Projekten der Universitäten und der Papierindustrie an der Etablierung von Herstellungsprozessen für Nanocellulosen arbeiten und in den nächsten Jahren in den Markt eintreten wird. Zum momentanen Zeitpunkt sind die in Tabelle 10 aufgelisteten neun Hersteller bekannt, die über 1 kg/Tag CNCs produzieren. Die von ihnen hergestellten Produkte weisen teils sehr unterschiedliche Eigenschaften auf. Dies liegt zum einen an prozessbedingten Oberflächenmodifikationen oder solchen, die im Nachhinein für bessere Anwendbarkeit durchgeführt wurden. Die Ermittlung der Herstellungskosten von CNCs anderer Firmen ist besonders herausfordernd, da diese Veröffentlichung keinen Nutzen für die Firmen trägt. Ein möglicher Anhaltspunkt sind die angebotenen Preise von 880 €/kg der Firma Blue Goose Biorefineries, Canada und 770 €/kg der Firma American Process, U.S. Dies sind jedoch Verkaufspreise für Testzwecke und stehen vermutlich in keinem realen Zusammenhang mit den Produktionskosten. Eine andere Möglichkeit, auf zumindest einen Teil der Produktionskosten rückzuschließen, ist das Abschätzen der Anlagekosten. So ist bekannt, dass die 1 t/Tag-Anlage der Firma CelluForce, Canada 33 Millionen \$ in der Errichtung kostete. Nimmt man nun an, dass diese Anlage 365 Tage für 20 Jahre betrieben wird und wendet man den Umrechnungskurs vom 10. 04. 2016 von 1,14 \$/€ an, so sind Anlagekosten von 4 €/kg anzunehmen. Bei der 20 kg/Tag-Anlage der Firma Alberta Innovates, Canada wären das bei 5,5 Millionen \$ Kosten für die Pilotanlagen von 33 €/kg.

Tabelle 10: Produzenten von CNCs

Hersteller	Herstellungsmenge [kg/Tag]
CelluForce, Canada	1.000
American Process, U.S.	500
Holmen (Melodea), Sweden	100
Alberta Innovates, Canada	20
US Forest Products Lab	10
Blue Goose Biorefineries, Canada	10
India Council for Ag. Research	10
FPIinnovations, Canada	3
Melodea, Israel	Pilot

3.5.2 Mögliche Märkte

Bei den möglichen Märkten ist, wie beschrieben, der Einsatz zur Verstärkung von Kunststoffen der naheliegendste. Dieser Bereich kann nun wiederum in vier Teile gespalten werden: (1) Zum einen den Markt für Hochleistungskunststoffe mit besonderen Ansprüchen. Hier haben CNCs das Potential, mit Kohlenstoffnanoröhren in Konkurrenz zu treten, welche momentan zu Preisen von ca. 90 €/kg¹¹³ verkauft werden. Hierzu ist es jedoch zuerst nötig, die inhärenten Eigenschaften dieses Rohstoffes in der Anwendung voll auszuschöpfen. (2) Im Markt der Funktionskunststoffe könnten CNCs vor allem aufgrund ihrer Barriereigenschaften Anwendung finden. In diesem Segment ist ein Vergleich der Preise pro Masse nicht besonders sinnvoll, da die nötige eingesetzte Menge vom Effekt und nicht der Masse abhängt. Schließlich gibt es noch die Bereiche der (3) technischen Kunststoffe und der (4) Standardkunststoffe. Diese bewegen sich in Preisbereichen von 0,5 bis 3 €/kg¹¹⁴. Hier scheint ein Einsatz nur bei gravierenden Vorteilen durch den Einsatz von CNCs denkbar. Eine Ausnahme bilden hier jedoch Anwendungen, bei denen auf biobasierende Rohstoffe und Bioabbaubarkeit Wert gelegt wird. Hier befinden sich die Polymerkosten in einem Preisbereich von 1,6 bis 13 €/kg¹¹⁵ und die Materialeigenschaften entsprechen häufig (noch) nicht den Erwartungen. In diesem Preisbereich scheinen Kosten für Zusätze im Preisbereich unter 10 €/kg vertretbar, besonders wenn dadurch deutliche Verbesserungen der Materialeigenschaften erzielt werden können. Ein Beispiel hierfür ist die Herstellung von PLA-PHB-CNC-Nanokompositen, bei denen durch Zugabe der CNCs die Verarbeitbarkeit erleichtert und die Eignung des Komposits für Verpackungsanwendungen erhöht wurde.¹¹²

Auch der Baustoffmarkt zeigt Interesse an CNCs. So zeigen zum Beispiel bereits geringe Zusätze von 0,2 vol. % in Zement deutliche Verbesserungen der Eigenschaften.¹¹⁶ Zement wird in Preisbereichen von 0,1 bis 2 €/kg verkauft und hat eine Dichte zwischen 2,9 und 3,2 kg/L. Ausgehend von einem Betonpreis von 0,1 €/kg und einem Zusatz von 0,2 vol. % würde eine Kostensteigerung von 10 % nicht überschritten solange die CNCs unter 10 €/kg kosten. Auch als Zusatz für Gips sind CNCs vorstellbar, da sie dessen Kristallstruktur durch Bildung von Kristallisationskeimen günstig beeinflussen könnten. Dies wiederum könnte positive Eigenschaften auf die mechanischen Eigenschaften des Baustoffes haben.¹¹⁷ Für den Zusatz von CNCs in Gips spricht vor allem, dass deren Herstellung sehr einfach in die von Gips integriert werden kann. So wird sehr häufig Gips durch Neutralisation von H_2SO_4 hergestellt. Diese könnte sehr einfach zuvor zur Hydrolyse einer beliebigen Cellulosequelle genutzt werden und dadurch die nötigen CNCs liefern.

Ein weiterer Bereich in dem CNCs mit ihren interessanten Eigenschaften hervorstechen könnten, wäre im Einsatz für mechanische Formgebung im Nanometer-Bereich. Im Moment wird zum Beispiel intensiv an der Miniaturisierung von Wasserstrahlschneidemaschinen geforscht.¹¹⁸ Hier scheint weitere Miniaturisierung durch das Fehlen geeigneter Düsen und Abrasiva gehindert zu werden. Die Ansprüche für Abrasiva in dieser Technologie sind hohe Härte, scharfe Kanten und eine enge Größenverteilung, allesamt Eigenschaften, mit denen CNCs beschrieben werden können. Darüber hinaus sind sie bioabbaubar, was für die Aufarbeitung des Abwassers von Vorteil sein könnte. In diesem Bereich würden die CNCs wahrscheinlich mit sehr feinen Diamanten, Kohlenstoffnanoröhren und andern Nanopartikeln konkurrieren.

Auch die Nanostrukturierung von Oberflächen bietet einen enorm potentiellen Markt für CNCs. So wurde in Studien gezeigt, dass die Ausbildung nadelförmiger Strukturen im Nanometermaßstab zum einen die Reibung von Flüssigkeiten reduziert¹¹⁹ und zum anderen hohes Potential besitzt Biofouling zu unterdrücken.¹²⁰ Beide Faktoren verursachen hohe Kosten in der Schifffahrt und im Betrieb von Rohrleitungen und stellen daher ein vielversprechendes Anwendungsgebiet dar. Diese Effekte werden durch das Einlagern von Gaspolstern in hydrophoben, haarförmigen Nanostrukturen verursacht. Hier wäre der Einsatz hydrophob modifizierter CNCs denkbar. Hierzu könnte man chemische Modifikationen des reduzierenden Endes der Kristalle zur Ausrichtung zwischen zwei Phasen nutzen. Auch in diesem Bereich ist ein sinnvoller Preis schwer abzuschätzen, da er natürlich an die Effektivität solcher Anwendungen geknüpft ist.

Zwei weitere Gebiete, in denen mögliche Funktionalitäten die erzielbaren Preise diktieren, sind die molekulare Küche, wo durchaus Preise von über 100 Euro pro Kilogramm für geeignete Funktionalitäten wie Emulsionsstabilisierung oder Kristallkeimbildung bezahlt werden, und medizinische Anwendungen wie zum Beispiel die „Targeted drug delivery“ sowie injizierbare Hydrogele. Auch die Integrierung in Spezialpapiere oder Textilien ist aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften ein aktiv diskutiertes Thema und besonders Anwendungen zur Verbesserung der Barriereigenschaften wecken erhöhtes Interesse. Ebenso gibt es eine Reihe an Überlegungen ihre optischen Eigenschaften zur Herstellung von besonders intensiven Farben zu nutzen.¹²¹ Für diese Anwendung möchte man sich ein Beispiel an der Natur nehmen: So besitzt die Pflanze *Pollio condensata* das intensivste Blau in der Natur. Diese Pflanze nutzt zur Bildung dieses Blaus gewunden angeordnete Cellulose, um eine konstruktivere Interferenz zu erzeugen. Farben, die auf diesem Konzept basieren, werden als strukturelle Farben bezeichnet. Hier sind zwar zur Zeit noch keine Anwendungen bekannt, aber im Falle eines Durchbruchs böten sie den Vorzug überlegener Farbintensitäten. CNCs könnten des Weiteren theoretisch Anwendung als Schablonen für nanostrukturierte, anorganische Substanzen oder im Bau von Batterien finden. Generell sind die möglichen Anwendungen und Märkte für diesen neuen Rohstoff so vielfältig, dass eine umfassende Analyse ausreichend Stoff für ein Buch liefern und das Know-How einer Reihe an Personen benötigen würde.

3.5.3 Kostenabschätzung des HPW-Prozesses

Die hier beschriebene Analyse ist eine erste Schätzung ausgehend von den Informationen, die zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit zur Verfügung stehen. Bei den hier durchgeführten Berechnungen wird von einem Prozess ausgegangen, der in einer Reaktionszeit von 48 h und einer Aufarbeitungszeit von 24 h 125 g CNCs aus 150 g Baumwolle erzeugt. Hierzu werden 2,5 kg HPW und ein Reaktionsvolumen von 4 L verwendet. Diese Annahmen basieren auf Up-scaling-Experimenten, die noch nicht optimiert sind, sowie auf bisherigen Erfahrungen mit der Reaktion. Hierzu ist weiters anzumerken, dass ausgehend von den bisherigen Erfahrungswerten eine Steigerung des Substrateinsatzes auf 500 g bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen erzielbar scheint. In den folgenden Berechnungen werden des Weiteren keine Energieersparnisse durch Wärmetauscher berücksichtigt und eine Reihe anderer Vereinfachungen getroffen. So wird zum Beispiel für die Wärmekapazität jene von Wasser angenommen, da bisher noch keine für die verwendete Säurezusammensetzung ermittelt wurde. Die für die Berechnungen herangezogenen Annahmen, Zwischenergebnisse, Ergebnisse und verwendeten Formeln werden als Beispiel in

Tabelle 11 aufgelistet. In Tabelle 12 werden nochmals die Kosten zusammengefasst und für eine Tonne CNCs berechnet. Da sich eine klare Zuweisung von Anlagenkosten im derzeitigen Stadium als sehr schwierig erweist, wurde für die Anlagenkosten 1.000 €/t veranschlagt. Dies würde für das hier berechnete Beispiel eine Anlagenkostendeckung von 2,4 Millionen Euro bedeuten. Ausgehend von den hier getroffenen Annahmen wären für den Betrieb für 20 Jahre Kosten von 10 Millionen Euro zu erwarten.

Tabelle 11: Aufstellung aller genutzten Annahmen und Ergebnisse der Kostenabschätzung (verwendete Formeln sind im Appendix in Abschnitt 5.4 Aufstellung der für die Kostenabschätzung verwendeten Formeln aufgelistet.)

Kosten für eine Tonne Rohstoff (Baumwolle) [€/t]	500	Annahme
Ausbeute aus einer Tonne Rohstoff [%]	80	Annahme
Kosten für den Rohstoff [€/t]	625	Formel 4
Kosten für eine Tonne HPW [€/t]	30.000	Annahme
Nötige Menge an HPW pro Tonne Rohstoff und Reaktion [t/t]	16,7	Annahme
Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC [t/t]	20,9	Formel 5
Wiederverwertbarkeit von HPW [%]	99,99	Annahme
Jahre bis zur Abschreibung [a]	20	Annahme
Tage eines Jahres [d/a]	365	Annahme
Reaktionszeit [h]	48	Annahme
Aufarbeitungszeit [h]	24	Annahme
Reaktionszeit mit Aufarbeitung [d]	3	Formel 6
Anzahl der Reaktionen in 20 Jahren	2.433	Formel 7
Anteil von HPW an einer Tonne CNC pro Reaktion [t/t]	0,009	Formel 8
Menge an HPW, die pro Tonne CNC verloren geht [t/t]	0,002	Formel 9
Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC [t/t]	0,011	Formel 10
Kosten für HPW [€]	320	Formel 11
Säurekonzentration [%]	75	Annahme
Masse an nötiger Säurelösung für eine Tonne CNC [t/t]	28	Formel 12
Dichte der Säurelösung [t/m ³]	2,2	Annahme
Volumen der Säurelösung [m ³ /t _{CNC}]	13	Formel 13
Reaktor-Volumen-Ausnutzung [%]	80	Annahme
Reaktorvolumen [m³]	17	Formel 14

Reaktorhöhe/-durchmesser-Verhältnis	4	Annahme
Reaktordurchmesser [m]	1,8	Formel 15
Reaktorhöhe [m]	7,1	Formel 16
Oberfläche des Reaktors [m²]	44	Formel 17
Wärmekapazität der Lösung [kJ/(t*K)]	4.184	Annahme
Reaktionstemperatur [C°]	100	Annahme
Ausgangstemperatur der Chemikalien [C°]	25	Annahme
Wärmeleitfähigkeit der Isolierung [W/(m*K)]	0,03	Annahme
Wandstärke der Isolierung [m]	0,05	Annahme
Kosten für Energie-Gaspreis Steiermark 01.10.2015 in [€/GJ]	20,50	Annahme
Energieaufwand zum Aufheizen der Lösung [GJ]	9,13	Formel 18
Energieverlust über die Reaktionszeit [GJ]	0,344	Formel 19
Energiekosten für die Heizung der Reaktion [€]	194	Formel 20
Lohnkosten für 2 Personen 1 x 40.500/a 1 x 59.500/a [€/a]	100.000	Annahme
Lohnkosten pro Tonne CNCs [€]	822	Formel 21
Preis Et ₂ O [€/t]	1.000	Annahme
Verdampfungsenthalpie Et ₂ O (27 kJ/mol) [GJ/t]	0,364	Annahme
Wärmekapazität Et ₂ O [kJ/(t*K)]	2.327	Annahme
Temperatur der Ether/HPW-Mischung nach Zentrifugation	30	Annahme
Siedepunkt [°C]	35	Annahme
Ether-Wiederverwertbarkeit pro Reaktion [%]	95	Annahme
Ether-Verbrauch pro Säure [t/t]	1	Annahme
Ether für einen 1-Tonnen-CNC-Reaktionsansatz [t/t]	21	Formel 22
Anteil von Ether an einer Tonne CNC pro Reaktion [t/t]	0,01	Formel 23
Menge an Ether, die pro Tonne CNC verloren geht [t/t]	1,04	Formel 24
Benötigte Menge Ether pro Tonne CNC [t/t]	1,05	Formel 25
Kosten für Ether [€]	1.052	Formel 26
Energie für Erwärmen von Ether [GJ/t]	0,68	Formel 27

Energie für Verdampfen von Ether [GJ/t]	7,60	Formel 28
Energie gesamt für Rückgewinnung von Ether [GJ/t]	8,28	Formel 29
Energiekosten für Rückgewinnung von Ether [€/t]	170	Formel 30

Tabelle 12: Zusammenfassung der Kosten

Kosten Stelle	Kosten [€/t]
Kosten für den Rohstoff	625
Kosten für HPW	320
Energiekosten für die Heizung der Reaktion	194
Lohnkosten pro Tonne CNCs	822
Kosten für Ether	1.052
Energiekosten für Rezyklierung von Ether	170
Kosten für die Anlage	1.000
Gesamtkosten für eine Tonne CNCs [€/t]	4.183

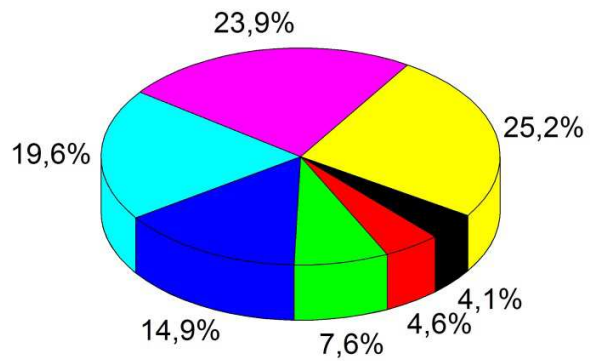
3.5.4 Szenarien zur Kostenrechnung

Um den Einfluss unterschiedlicher Prozessvariablen zu verdeutlichen, wird im Folgenden eine Reihe an Szenarien gezeigt, in denen ein in Tabelle 11 zur Kostenberechnung genutzter Parameter geändert wird. Die prozentuelle Verteilung der Kostenzuweisung auf die einzelnen Teilbereiche wird in den Tortendiagrammen in Abbildung 35 und Abbildung 36 dargestellt. Die Details zu den einzelnen Aufteilungen werden in Tabelle 13 gezeigt und in Abbildung 37 einander gegenübergestellt. Modell A ist das Szenario, das ausführlich in Tabelle 11 beschrieben ist und für die folgende Diskussion als Standard herangezogen wird. Modell B zeigt ein Szenario, in dem die HPW zu einem Marktpreis von 100.000 €/t gekauft werden muss und nicht selbst aus Na_2WO_4 hergestellt werden kann, wofür Kosten von ungefähr 30.000 €/t angenommen werden. Modelle C, D und E zeigen Szenarien mit eingeschränkter Möglichkeit, um die eingesetzte HPW in den Prozess rückzuführen – nämlich C 99,90 %, D 99,00 % und E 90,00 % im Vergleich zu 99,99 % bei A. Szenarien B bis E zeigen deutlich, dass die Kosten für HPW sehr schnell die Produktionskosten dominieren können. Besonders die Szenarien C bis E zeigen, dass eine möglichst quantitative Rückgewinnung unerlässlich für den Erfolg dieses Prozesses ist. In Modell F wird die Menge HPW, die für die Verarbeitung von einer Tonne Rohstoff benötigt wird, auf fünf Tonnen reduziert. Dies scheint aufgrund praktischer Erfahrung mit dem Prozess ein realisierbares Ziel. Sehr viel kleinere

Verhältnisse scheinen jedoch nicht mehr möglich, da dann Löslichkeitsgrenzen erreicht werden. Dieses Modell zeigt noch einmal deutliches Potential zur Kostenreduktion, da hier der gesamte Prozess kompakter gestaltet werden kann. Im Vergleich dazu stellt Modell G ein Szenario mit den in der Literatur⁸⁶ verwendeten Bedingungen dar. Dies zeigt deutlich, dass Prozessintensivierung ein kritischer Schritt ist, um besonders die Rückgewinnungskosten für die HPW gering zu halten. Modell H und I zeigen das deutliche Einsparungspotential bei effektiverem Ether-Recycling. Modell J zeigt die Kostensteigerung, die zu erwarten ist, wenn für eine effektive HPW-Rückgewinnung die fünffache Menge an Ether benötigt wird, die für Modell A angenommen wurde. Modell K soll mit der Reduktion der Reaktionszeit auf 46 h und der Reduktion der Aufarbeitung auf 2 h vor allem ein Modell mit realistischerer Aufarbeitungszeit darstellen.

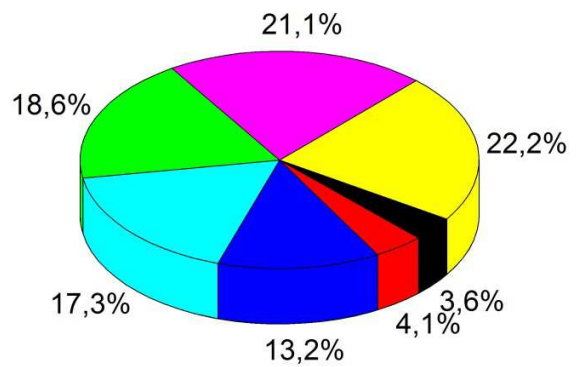
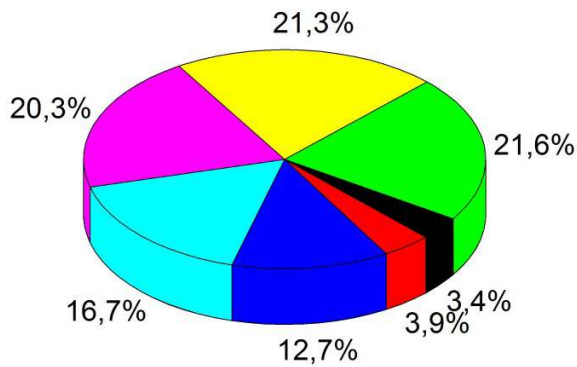
Die Szenarien machen vor allem deutlich, dass Prozessintensivierung und effektives Chemikalien-Recycling über die Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses entscheiden werden. Dies steht auch im Einklang mit dem Bestreben, ein umweltfreundliches Produkt zu erzeugen.

- Energiekosten für Rezyklierung von Ether [€/t]
- Energiekosten für die Heizung der Reaktion [€/t]
- Kosten für HPW [€/t]
- Kosten für den Rohstoff [€/t]
- Lohnkosten pro Tonne CNCs [€/t]
- Kosten für die Anlage [€/t]
- Kosten für Ether [€/t]



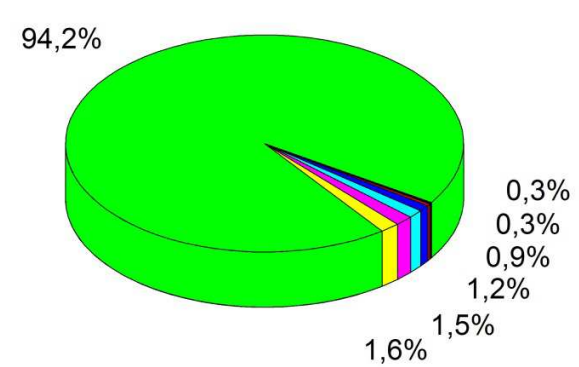
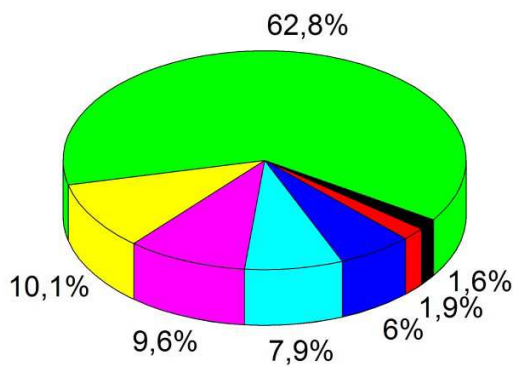
Legende für alle in Abbildung 35 und Abbildung 36 gezeigten Tortendiagramme

A: Modell mit den in Tabelle 11 beschriebenen Standardeinstellungen



B: Modell mit HPW-Preis von 100.000 €/t anstatt 30.000 €/t

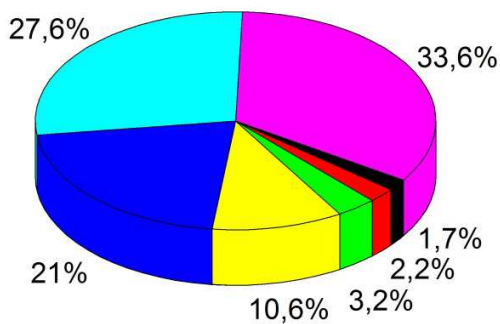
C: Modell mit HPW-Wiederverwertbarkeit von 99,90 % anstatt 99,99 %



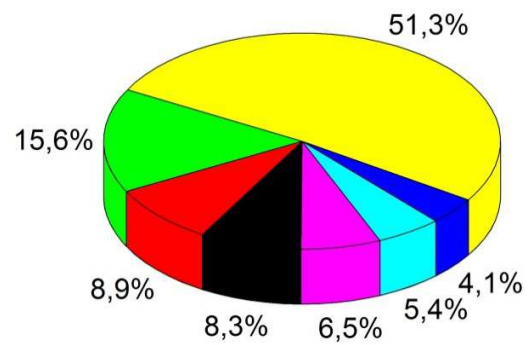
D: Modell mit HPW-Wiederverwertbarkeit von 99,00 % anstatt 99,99 %

E: Modell mit HPW-Wiederverwertbarkeit von 90,00 % anstatt 99,99 %

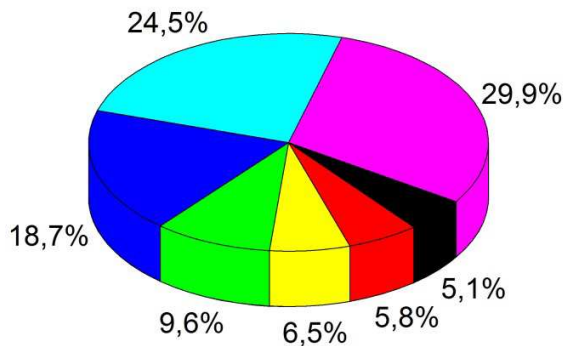
Abbildung 35: Kostenaufteilung für unterschiedliche Szenarien Teil 1



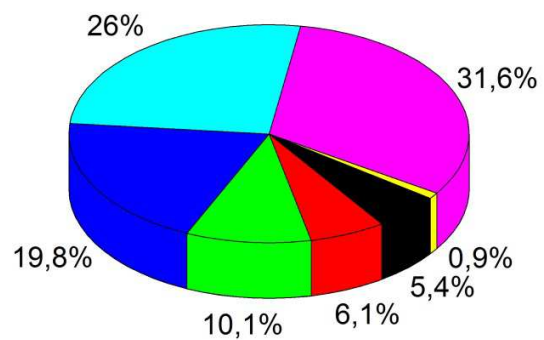
F: Modell mit einem HPW:Rohstoff-Verhältnis von 1:5 anstatt 1:16,7



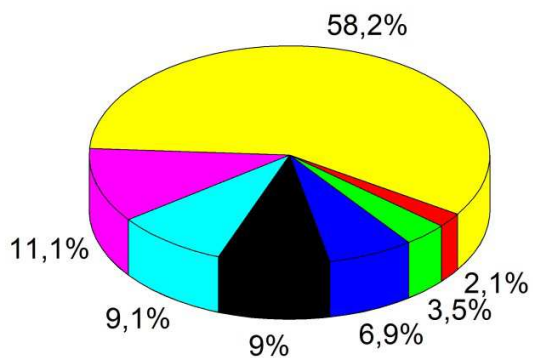
G: Modell mit einem HPW:Rohstoff-Verhältnis von 1:125 anstatt 1:16,7



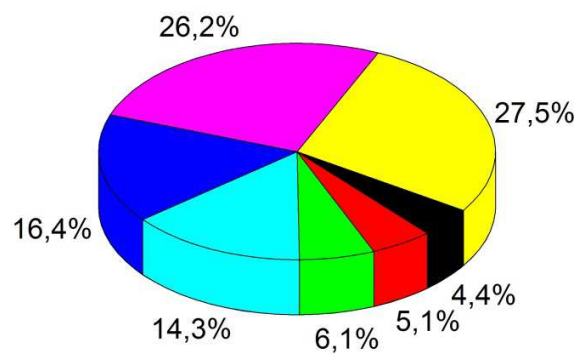
H: Modell mit Ether-Wiederverwertbarkeit von 99 % anstatt 95 %



I: Modell mit Ether-Wiederverwertbarkeit von 99,9 % anstatt 95 %



J: Modell mit Ether-Verbrauch pro Säure von 5 t/t anstatt 1 t/t



K: Modell, in dem die Reaktionszeit von 48 h auf 46 h und die Aufarbeitungszeit von 24 h auf 2 h gesenkt wurde

Abbildung 36: Kostenaufteilung für unterschiedliche Szenarien Teil 2

Tabelle 13: Ergebnisse der einzelnen Szenarien

Kostenstelle	Szenario				
	A	B	C	D	E
	Kosten [€/t]				
Kosten für den Rohstoff	625	625	625	625	625
Kosten für HPW	320	1.067	884	6.520	62.882
Energiekosten für die Heizung der Reaktion	194	194	194	194	194
Lohnkosten pro Tonne CNCs	822	822	822	822	822
Kosten für Ether	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052
Energiekosten für Rezyklierung von Ether	170	170	170	170	170
Kosten für die Anlage	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Gesamtkosten für eine Tonne CNCs [€/t]	4.183	4.930	4.747	10.383	66.745
Gesamte Investitionskosten [M€] (20 J)	10	12	12	25	162

Kostenstelle	Szenario					
	F	G	H	I	J	K
	Kosten [€/t]					
Kosten für den Rohstoff	625	625	625	625	625	625
Kosten für HPW	96	2.395	320	320	320	234
Energiekosten für die Heizung der Reaktion	65	1.374	194	194	194	194
Lohnkosten pro Tonne CNCs	822	822	822	822	822	548
Kosten für Ether	315	7.877	217	29	5.262	1.049
Energiekosten für Rezyklierung von Ether	51	1.270	170	170	813	170
Kosten für die Anlage	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Gesamtkosten für eine Tonne CNCs [€/t]	2.974	15.363	3.348	3.160	9.035	3.820
Gesamte Investitionskosten [M€] (20 J)	7	37	8	8	22	14

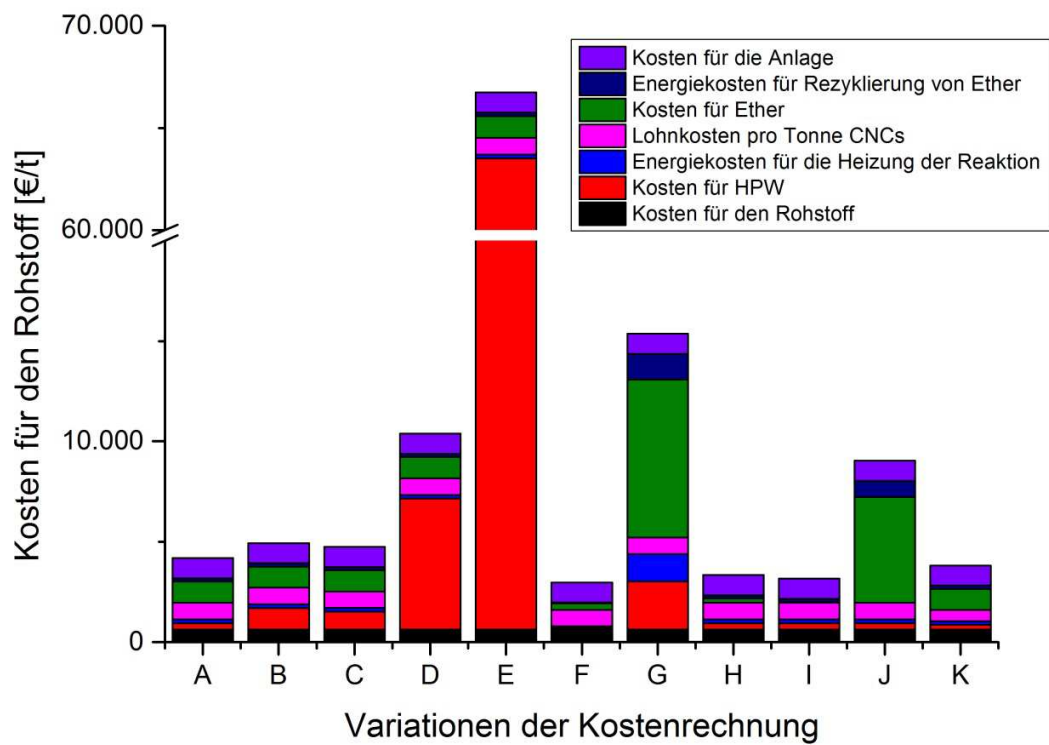


Abbildung 37: Gegenüberstellung der Szenarien zur CNC Herstellung

3.5.5 Cellulose-Quellen

Wie in der Theorie bereits erläutert wurde, steht eine Vielzahl unterschiedlicher Quellen für Cellulose zur Verfügung. Auch wenn in den vorhandenen Kalkulationen die Rohstoffquelle keinen dominanten Kostenanteil ausmacht, scheinen Überlegungen zur Nutzung günstigerer Quellen sinnvoll. Für die Wahl des Rohstoffes wurden zwei entscheidende Kriterien identifiziert: Zum einen der Preis und zum anderen die Kristallinität, die hier direkt proportional zur Ausbeute betrachtet wird. Abbildung 38 zeigt nun die Kostenentwicklung bei unterschiedlichen Ausbeuten und Rohstoffkosten. Die Kosten für Modell A sind zum Vergleich als violette Linie dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass die Verwendung eines günstigeren Rohstoffes auf Kosten der Kristallinität nur sehr begrenzt sinnvoll ist und unter 60 % Kristallinität keine wirtschaftliche Berechtigung mehr besitzt. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass der gesamte Prozess vergrößert werden muss, wenn auf einen Rohstoff mit geringerer Ausbeute zurückgegriffen wird. Aus diesem Grund scheint die weitere Nutzung von Baumwolle mit sehr hoher Kristallinität als sinnvoll.

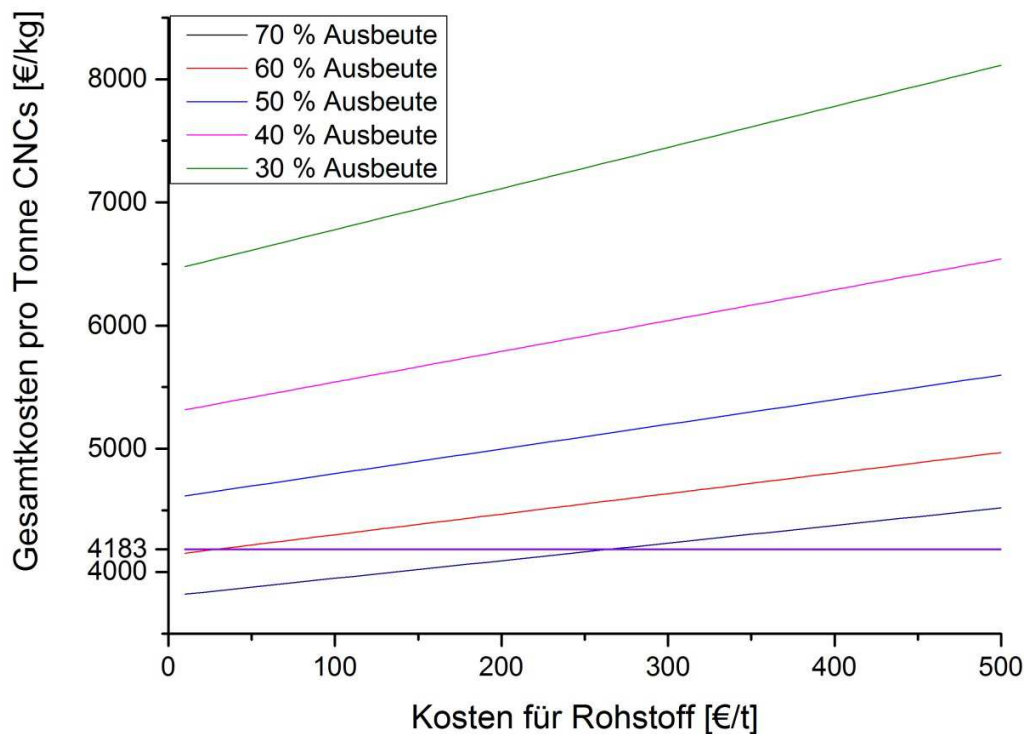


Abbildung 38: Einfluss von Rohstoffkosten und Ausbeute auf die Gesamtkosten pro Tonne CNCs

4 Zusammenfassung und Ausblick

Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Etablierung eines Verfahrens zur Herstellung von CNCs, einem Rohstoff mit enormem Potential für eine Vielzahl an Anwendungen. Nach ausgiebiger Literaturrecherche der existierenden Methoden wurde als vielversprechendste Methode die Hydrolyse mit HPW gewählt. Diese Methode hebt sich vor allem durch die Wiederverwertbarkeit der Säure heraus und besitzt deshalb ein hohes Potential für eine wirtschaftliche Anwendung. Es wurde erfolgreich eine Reihe von Experimenten mit Adaptionen dieses Prozess durchgeführt und die Rezyklierbarkeit geprüft. Weiters wurde einerseits eine Prozessintensivierung realisiert, indem das nötige Reaktorvolumen sowie der Säureverbrauch pro Rohstoff um einen Faktor von 25 reduziert wurde, und andererseits ein Up-scaling des Faktors von 5.000 im Vergleich zu den ersten Versuchen. Außerdem wurde eine Reihe an Analysenverfahren getestet und etabliert, um eine Qualitätssicherung der erzeugten Nanopartikel zu gewährleisten. Hierdurch wurde bestätigt, dass die erhaltenen CNCs die gewünschten Dimensionen von ca. 8 nm im Durchmesser und 100 nm in der Länge in einer relativ engen Größenverteilung aufweisen. Weiters wurde gezeigt, dass es sich um sehr reine Cellulose I_β-Kristalle handelte, die lediglich minimale Oberflächenmodifikationen aufweisen. Dies führt – verglichen mit alternativ hergestellten CNCs – zum erwünschten Effekt einer erhöhten Thermostabilität. Obwohl der Kern dieser Arbeit die Herstellung von CNCs war, wurden zusätzlich noch eine Reihe an Nanokompositen hergestellt und untersucht. Obwohl bereits diese unausgereiften Verbundwerkstoffe für die Kombination von PHBV-CNC – verglichen mit gleich behandelten PHBV – Erhöhungen des E-Moduls von beinahe 70 % aufwiesen, zeigte sich, dass für die Verbesserung der Eigenschaften der getesteten Kunststoffe Oberflächenmodifikationen sinnvoll erscheinen und Optimierungen der Mischungsverhältnisse sowie der Verarbeitungsbedingungen nötig sind. Schließlich wurde noch eine vorläufige Abschätzung der Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses durchgeführt. Diese Analyse ergab, dass eine Vielzahl möglicher Anwendungen für diesen hochwertigen Rohstoff bereits in der Entwicklung ist und zurzeit nur eine sehr kleine Gruppe an Produzenten existiert. Diese Produzenten scheinen mehrheitlich CNCs mit Sulfatgruppen zu erzeugen – welche häufig unerwünscht sind – und produzieren diese vermutlich nicht unter 10 €/kg. Die Kostenabschätzung ergab für die hier beschriebene Methode Produktionskosten von 4,2 €/kg für eine Anlage, die eine Tonne pro Tag produziert. Um dieses Projekt voranzutreiben, ist die Optimierung des Säure-zu-Rohstoff-Verhältnis sowie der Reaktionsbedingungen die Aufgabe mit der höchsten Priorität. Zwei weitere Ziele mit relativ hoher Priorität sollten zum einen die Etablierung eines Online-Messsystems zur Verfolgung des Reaktionsfortschrittes und zum anderen das Erproben von Oberflächenmodifikationen der CNCs sein.

5 Appendix

5.1 Abkürzungsverzeichnis

[Bmim]HSO ₄	1-butyl-3-methylimidazoliumhydrogen-sulfat
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AGU	Anhydroglucose-Einheit
BGPf	β-glucosidase von <i>P. furiosus</i>
CI	Kristallinität
CNC	Cellulose-Nanokristalle
CP/MAS NMR	Kreuzpolarisation/Magic-Angle-Kernspinresonanzspektroskopie
DMAC	<i>N,N</i> -dimethylacetamid
DSC	Differenzkalorimetrie
EGPh	endoglucanase von <i>P. horikoshii</i>
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HPW	Wolframphosphorsäure
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
MCC	Mikrokristalline Cellulose
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PE	Polyethylen
PHB	Polyhydroxybuttersäure
PHBV	Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)
PLA	Poly lactide
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
Rg _c	Radius of Gyration
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung
STA	Simultane thermische Analyse
TCM	Trichlormethan
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl

TG

Thermogravimetric

LODP

“Leveling-off degree of polymerization”

5.2 Chemikalien und Verbrauchsmaterialien Liste

Name	CAS. Nummer	Hersteller	Chargennummer	Verhältnisformel	Molmasse [g/mol]	Reinheit
Wolframtrioxid	1314-35-8	Fisher Scientific Co.	A 325	WO ₃	231,85	c.p.
Phosphorsäure	7664-38-2	Fluka	61845	H ₃ PO ₄	98,00	p.a.
Natronlauge	1310-73-2	Roth	6771	NaOH	40,00	p.a.
Salzsäure	7647-01-0	VWR Chemicals	15B200515	HCl	36,46	p.a.
Ether	60-29-7	Aldrich	32203	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	74,12	p.a.
Schwefelsäure	7664-93-9	Fluka	35347	H ₂ SO ₄	98,08	p.a.
Baumwolle	9004-34-6	Lactan		(C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀) _[n]	324,28	
Mikrocellulose	9004-34-6	Fluka	BCBP6787V	(C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀) _[n]	324,28	
Wolframphosphorsäure	12067-99-1	Roth	2635.1	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	2880,2	p.a.
Wolframphosphorsäure	12067-99-1	Acros	A0357788	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	2880,2	p.a.
PS Styrolux BX6894D	9003-53-6	Aldrich	331651	[C ₈ H ₈] _n	104,15	
PP Propylenen Raboe	9003-07-0	Borealis	72725Z 016	[C ₃ H ₆] _n	42,08	
PE Liten FB 85F PND 33-300	9002-88-4	UNIPETROL RPA		[C ₂ H ₄] _n	28,05	
PMMA	9011-14-7	Aldrich	445746	[C ₅ H ₈ O ₂] _n	100,12	rein
PHB PHBL-91	26063-00-3			[C ₄ H ₆ O ₂] _n	86,09	
PHBV 4-88	80181-31-3			[C ₄ H ₆ O ₂] _n [C ₅ H ₈ O ₂] _m		
Ethanol	64-17-5	SIGMA-ALDRICH	24103	C ₂ H ₆ O	46,07	p.a.
Chloroform	67-66-3	SIGMA-ALDRICH	366919	CHCl ₃	119,38	p.a.
Schweres Wasser	7789-20-0	euriso-top	D214H	D ₂ O	20,03	p.a.
Bakterielle Cellulose	9004-34-6			(C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀) _[n]	324,28	
Wasserstoffperoxid	7722-84-1	Merck	8.22287.2500	H ₂ O ₂	34,02	p.a.
Chitosan	9012-76-4	Fluka	22743	[C ₆ H ₁₁ NO ₄] _n	161,15	

5.3 Geräteliste

Mikrowelle	Biotage Initiator
Extruder	(HAAKE MiniLab von Thermo ELECTRON CORPORATION)
Plattenpresse	P 200 PV von COLLIN
IR Messgerät	Bruker Alpha-P FTIR-Spektrometer
AFM	einem Veeco Multimode Quadrax MM AFM (Bruker; Billerica, MA)
Zeta-Sizer	Zetasizer Nano-Z5 (red)
Gefriertrockner	Alpha 1-2 LD _{plus} von CHRIST
ICP-OES	Spectro Ciros Vision FVE 12
Mikrowelle (2)	Anton Paar Multiwave 3000 SOLV
pH-Meter	Seven Multi von METTLER TOLEDO mit einer InLab® Expert pH pH 0 - 14, 0 - 100 °C pH-Elektrode
HPLC	Merck-Hitachi LaChrom system, L-7250 autosampler, L-7490 RI detektor, L-7400 UV detektor; Merck, Whitehouse Station, NJ, USA mit einer Aminex HPX-87P-Säule
FireSting	FireStingO ₂ (pyroscience)
Ultraschallgerät mit Finger	Vibra-Cell™. von Sonics&Materials Inc Finger: CV26
Rotationsbeschichter	SPIN150i Spin Coater von POLOs

5.4 Aufstellung der für die Kostenabschätzung verwendeten Formeln

Formel 4: Kosten für den Rohstoff

$$\text{Kosten für den Rohstoff} \left[\frac{\text{€}}{\text{t}} \right] = \frac{\text{Kosten für eine Tonne Rohstoff (Baumwolle)} \left[\frac{\text{€}}{\text{t}} \right]}{\left(\text{Ausbeute aus einer Tonne Rohstoff} \frac{[\%]}{100} \right)}$$

Formel 5: Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC

$$\text{Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC} \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right] = \frac{\text{Nötig Menge an HPW pro Tonne Rohstoff und Reaktion} \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right]}{\left(\text{Ausbeute aus einer Tonne Rohstoff} \frac{[\%]}{100} \right)}$$

Formel 6: Reaktionszeit mit Aufarbeitung

$$\text{Reaktionszeit mit Aufarbeitung [d]} = \frac{\text{Reaktionszeit [h]} + \text{Aufarbeitungszeit [h]}}{24}$$

Formel 7: Anzahl der Reaktionen in 20 Jahren

$$\text{Anzahl der Reaktionen in 20 Jahren} = \frac{\text{Tage eines Jahres} \left[\frac{\text{d}}{\text{a}} \right] * \text{Jahre bis zur Abschreibung [a]}}{\text{Reaktionszeit mit Aufarbeitung [d]}}$$

Formel 8: Anteil von HPW an einer Tonne CNC pro Reaktion

$$\text{Anteil von HPW an einer Tonne CNC pro Reaktion} \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right] = \frac{\text{Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC} \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right]}{\text{Anzahl der Reaktionen in 20 Jahren}}$$

Formel 9: Menge an HPW, die pro Tonne CNC verloren geht

$$\begin{aligned} \text{Anteil von HPW an einer Tonne CNC pro Reaktion} \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right] \\ = \text{Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC} \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right] * \left(1 - \text{Wiederverwertbarkeit von HPW} \frac{[\%]}{100} \right) \end{aligned}$$

Formel 10: Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC

$$\begin{aligned} \text{Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC} \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right] \\ = \text{Anteil von HPW an einer Tonne CNC pro Reaktion} \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right] + \text{Anteil von HPW an einer Tonne CNC pro Reaktion} \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right] \end{aligned}$$

Formel 11: Kosten für HPW

$$\text{Kosten für HPW [€]} = \text{Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC} \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right] * \text{Kosten für eine Tonne HPW} \left[\frac{\text{€}}{\text{t}} \right]$$

Formel 12: Masse an nötiger Säurelösung für eine Tonne CNC

$$\text{Masse an nötiger Säurelösung für eine Tonne CNC} \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right] = \frac{\text{Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC} \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right]}{\left(\text{Säure Konzentration} \frac{[\%]}{100} \right)}$$

Formel 13: Volumen der Säurelösung

$$\text{Volumen der Säurelösung} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{t}_{\text{CNC}}} \right] = \frac{\text{Masse an nötiger Säurelösung für eine Tonne CNC} \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right]}{\text{Dichte der Säurelösung} \left[\frac{\text{t}}{\text{m}^3} \right]}$$

Formel 14: Reaktorvolumen

$$\text{Reaktorvolumen [m}^3\text{]} = \frac{\text{Volumen der Säurelösung } \left[\frac{\text{m}^3}{\text{t}_{\text{CNC}}} \right] + \frac{1}{(\text{Ausbeute aus einer Tonne Rohstoff } \frac{[\%]}{100})}}{(\text{Reaktorvolumen Ausnutzung } \frac{[\%]}{100})}$$

Formel 15: Reaktordurchmesser

$$\text{Reaktordurchmesser [m]} = \sqrt[3]{\frac{4 * \text{Reaktorvolumen [m}^3\text{]}}{\pi * \text{Reaktorhöhe/- durchmesser- Verhältnis}}}$$

Formel 16: Reaktorhöhe

$$\text{Reaktorhöhe[m]} = \text{Reaktordurchmesser [m]} * \text{Reaktorhöhe/- durchmesser- Verhältnis}$$

Formel 17: Oberfläche des Reaktors

$$\text{Oberfläche des Reaktors [m}^2\text{]} = \frac{\pi}{2} * \text{Reaktordurchmesser [m]} + \text{Reaktordurchmesser}^2 \text{ [m]} * \pi * \text{Reaktorhöhe/- durchmesser- Verhältnis}$$

Formel 18: Energieaufwand zum Aufheizen der Lösung

Energieaufwand zum Aufheizen der Lösung [GJ]

$$= \frac{(\text{Reaktionstemperatur [C}^\circ\text{]} - \text{Ausgangstemperatur der Chemikalien [C}^\circ\text{]}) * \text{Wärmekapazität der Lösung } \left[\frac{\text{kJ}}{\text{t} * \text{K}} \right]}{1.000.000} * (\text{Masse an nötiger Säurelösung für eine Tonne CNC } \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right] + \frac{1}{(\text{Ausbeute aus einer Tonne Rohstoff } \frac{[\%]}{100})})$$

Formel 19: Energieverlust über die Reaktionszeit

Energieverlust über die Reaktionszeit [GJ]

$$= (\text{Reaktionstemperatur [C}^\circ\text{]} - \text{Ausgangstemperatur der Chemikalien [C}^\circ\text{]}) * \frac{\text{Oberfläche des Reaktors [m}^2\text{]} * \text{Wärmeleitfähigkeit der Isolierung } \left[\frac{\text{W}}{\text{m} * \text{K}} \right] * 3.600 * \text{Reaktionszeit [h]}}{\text{Wandstärke der Isolierung [m]} * 1.000.000.000}$$

Formel 20: Energiekosten für die Heizung der Reaktion

Energiekosten für die Heizung der Reaktion [€]

$$= \text{Energieaufwand zum Aufheizen der Lösung [GJ]} + \text{Energieverlust über die Reaktionszeit [GJ]} * \text{Kosten für Energie- Gaspreis Steiermark 01.10.2015 } \left[\frac{\text{€}}{\text{GJ}} \right]$$

Formel 21: Lohnkosten pro Tonne CNCs

$$\text{Lohnkosten pro Tonne CNCs [€]} = \frac{\text{Lohnkosten für 2 Personen } \frac{1 * 40.500 + 1 * 59.500}{\text{Jahr}} \left[\frac{\text{€}}{\text{a}} \right] * \text{Reaktionszeit mit Aufarbeitung [d]}}{\text{Tage eines Jahres } \left[\frac{\text{d}}{\text{a}} \right]}$$

Formel 22: Ether für einen 1-Tonnen-CNC-Reaktionsansatz

$$\text{Ether für einen 1- Tonnen- CNC- Reaktionsansatz } \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right] = \text{Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC } \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right] * \text{Etherverbrauch pro Säure } \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right]$$

Formel 23: Anteil von Ether an einer Tonne CNC pro Reaktion

$$\text{Anteil von Ether an einer Tonne CNC pro Reaktion } \left[\frac{\text{t}}{\text{t}} \right] = \frac{\text{Ether für einen 1- Tonnen- CNC- Reaktionsansatz}}{\text{Anzahl der Reaktionen in 20 Jahren}}$$

Formel 24: Menge an Ether, die pro Tonne CNC verloren geht

Menge an Ether, die pro Tonne CNC verloren geht $\left[\frac{t}{t}\right]$

$$= \text{Ether für einen 1-Tonnen-CNC-Reaktionsansatz} \left[\frac{t}{t}\right] * \left(1 - \text{Ether-Wiederverwertbarkeit pro Reaktion} \frac{[\%]}{100}\right)$$

Formel 25: Benötigte Menge Ether pro Tonne CNC

Benötigte Menge Ether pro Tonne CNC $\left[\frac{t}{t}\right]$

$$= \text{Anteil von Ether an einer Tonne CNC pro Reaktion} \left[\frac{t}{t}\right] + \text{Menge an Ether, die pro Tonne CNC verloren geht} \left[\frac{t}{t}\right]$$

Formel 26: Kosten für Ether

$$\text{Kosten für Ether [€]} = \text{Benötigte Menge Ether pro Tonne CNC} \left[\frac{t}{t}\right] * \text{Preis EtOEt} \left[\frac{€}{t}\right]$$

Formel 27: Energie für Erwärmen von Ether

Energie für Erwärmen von Ether $\left[\frac{GJ}{t}\right]$

$$= \frac{\left(\text{Siedepunkt [°C]} - \text{Temperatur der} \frac{\text{Ether}}{\text{HPW}} \text{ Mischung nach Zentrifugation}\right)}{1.000.000}$$

$$* \left(\text{Ether für einen 1-Tonnen-CNC-Reaktionsansatz} \left[\frac{t}{t}\right] * \text{Wärmekapazität EtOEt} \left[\frac{kJ}{t * K}\right]\right)$$

$$+ \text{Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC} \left[\frac{t}{t}\right] * \text{Wärmekapazität der Lösung} \left[\frac{kJ}{t * K}\right]$$

Formel 28: Energie für Verdampfen von Ether

$$\text{Energie für Verdampfen von Ether} \left[\frac{GJ}{t}\right] = \text{Ether für einen 1-Tonnen-CNC-Reaktionsansatz} \left[\frac{t}{t}\right] * \text{Verdampfungsenthalpie EtOEt} \left[\frac{GJ}{t}\right]$$

Formel 29: Energie gesamt für Rückgewinnung von Ether

$$\text{Energie gesamt für Rückgewinnung von Ether} \left[\frac{GJ}{t}\right] = \text{Energie für Erwärmen von Ether} \left[\frac{GJ}{t}\right] + \text{Energie für Verdampfen von Ether} \left[\frac{GJ}{t}\right]$$

Formel 30: Energiekosten für Rückgewinnung von Ether

Energiekosten für Rückgewinnung von Ether $\left[\frac{€}{t}\right]$

$$= \text{Energie gesamt für Rückgewinnung von Ether} \left[\frac{GJ}{t}\right] * \text{Kosten für Energie- Gaspreis Steiermark 01.10.2015 in} \left[\frac{€}{GJ}\right]$$

5.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zugfestigkeit σ , Elastizitätsmodul E und Dichte unterschiedlicher Werkstoffe ⁸	2
Tabelle 2: Cellulose-Anteil, Lignin-Anteil, Kosten pro Tonne und Kristallinität ausgewählter Rohstoffquellen ²⁰	6
Tabelle 3: Liste der HPW-Aufschlüsse mit eingesetztem Rohstoff und Reaktionsbedingungen	19
Tabelle 4: Mikrowellen-unterstützte Säureaufschlüsse. Die Einwaage an Baumwolle wurde mit 5 mL der beschriebenen Säuremischung bei 130 °C für die beschriebene Dauer in der Mikrowelle behandelt.	22
Tabelle 5: Temperatur-Einstellungen für den Extruder, den Transport-Zylinder und die Form für die gewählten Kunststoffe	23
Tabelle 6: Schwefelgehalt S, Phosphorgehalt P und Wolframgehalt W der CNCs, Mikrocellulose und Baumwolle ermittelt anhand einer ICP-OES-Messung	36
Tabelle 7: Phosphorgehalt P und Wolframgehalt W der CNCs nach optimierter HPW-Entfernung ermittelt anhand einer ICP-OES-Messung	37
Tabelle 8: Radius of Gyration $R_{g,c}$ und Durchmesser D der CNCs ermittelt anhand einer SAXS-Messung	46
Tabelle 9: Behandlung der Polymere mit Trichlormethan (TCM) und Zugabe von CNC-Anteilen sowie Bestimmung ihres E-Moduls, ihrer Zugfestigkeit und Bruchdehnung mittels Zugversuchen	58
Tabelle 10: Produzenten von CNCs	63
Tabelle 11: Aufstellung aller genutzten Annahmen und Ergebnisse der Kostenabschätzung (verwendete Formeln sind im Appendix in Abschnitt 5.4 Aufstellung der für die Kostenabschätzung verwendeten Formeln aufgelistet.)	66
Tabelle 12: Zusammenfassung der Kosten	68
Tabelle 13: Ergebnisse der einzelnen Szenarien	72

5.6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Hierarchische Struktur einer Pflanzenzellwand (a) Cellulose-Kristallstruktur, (b) Cellulose-Makrofibrille, bestehend aus einer Reihe Mikrofibrillen, (c) Cellulose-Makrofibrille mit Hemicellulose und Pektin-Matrix in der primären Zellwand und (d) primäre und sekundäre Schichten in einer Holzzellwand. Reproduced from Ref. ¹⁸ with permission from The Royal Society of Chemistry.

4

Abbildung 2: Schichtweise Ablösung von Cellulose-Polymeren vom kristallinen Bereich der Cellulose. Adapted with permission from Cho, H. M., Gross, A. S. & Chu, J. Dissecting Force Interactions in Cellulose Deconstruction Reveals the Required Solvent Versatility for Overcoming Biomass Recalcitrance. *J. Am. Chem. Soc.* 14033–14041 (2011).¹⁹. Copyright (2011) American Chemical Society.

5

Abbildung 3: Schematische Darstellungen von idealisierten Cellulosepartikel-Querschnitten, welche begrenzende Oberflächen und Kristallstrukturen zeigen (m=Monoklin, t=Triklin). (a) entspricht CNCs und Elementar-Fibrillen aus Holz oder dem Querschnitt von NFCs. (b) entspricht CNCs aus Manteltier-(Tunicate)-Cellulose, (c) Algen Cellulosepartikel aus *Valonia* und (d) *Micrasterias*. (e) entspricht bakterieller Cellulose aus *Acetobacter* und (f) einer modifizierten Form von bakterieller Cellulose aus *Acetobacter*. Jedes graue Kästchen repräsentiert eine Cellulose, die entlang der Kettenachse ausgerichtet ist. Reproduced from Ref. ²¹ with permission from The Royal Society of Chemistry.

7

Abbildung 4: Publikationen pro Jahr für die Suchbegriffe "Cellulose nanocrystal" und "Nanocrystalline cellulose" im SciFinder

9

Abbildung 5: Abmessungen der verwendeten Schulterstäbe⁸⁷

28

Abbildung 6: IR-Spektren von WO_3 , $Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$ und HPW hergestellt aus WO_3 . Peaks von WO_3 im Bereich von $400-1.000\text{ cm}^{-1}$ werden W-O und W-O-W Schwingungen zugeordnet. Peaks von $Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$ im Bereich von $400-700\text{ cm}^{-1}$, $1.630-1.720\text{ cm}^{-1}$ und $2.910-3.570\text{ cm}^{-1}$ werden H_2O zugeordnet, Peaks im Bereich von $700-900\text{ cm}^{-1}$ werden W-O Schwingungen zugeordnet. Peaks von HPW hergestellt aus WO_3 im Bereich von $400-700\text{ cm}^{-1}$, $1.630-1.720\text{ cm}^{-1}$ und $2.910-3.570\text{ cm}^{-1}$ werden H_2O zugeordnet, Peaks im Bereich von $1.070-1.080\text{ cm}^{-1}$ werden (P-Oa), $970-980\text{ cm}^{-1}$ werden (W-Od), $900-910\text{ cm}^{-1}$ werden (W-Ob-W), $746-787\text{ cm}^{-1}$ werden (W-Oc-W) und $472-512\text{ cm}^{-1}$ werden (Oa-P-Oa) Schwingungen zugeordnet.

31

Abbildung 7: IR-Spektren von HPW aus Packung (gekaufte HPW), HPW aus Fällung nach HPW 5 (aus dem Prozess wiedergewonnene HPW) und HPW hergestellt aus WO ₃ . Peaks im Bereich von 400-700 cm ⁻¹ , 1.630-1.720 cm ⁻¹ und 2.910-3.570 cm ⁻¹ werden H ₂ O zugeordnet, Peaks im Bereich von 1.070-1.080 cm ⁻¹ werden (P-Oa), 970-980 cm ⁻¹ werden (W-Od), 900-910 cm ⁻¹ werden (W-Ob-W), 746-787 cm ⁻¹ werden (W-Oc-W) und 472-512 cm ⁻¹ werden (Oa-P-Oa) Schwingungen zugeordnet.	32
Abbildung 8: Kristallstruktur von HPW (O=rot, P=orange, W=blau) (a) aus Datenbank und (b) selbst hergestellt.	32
Abbildung 9: Up-scaling des HPW-Prozesses von 100 mg Baumwolle zu >500 g Baumwolle	34
Abbildung 10: AFM-Höhen-Profil-Aufnahmen (a) links: HCl1 2 x 2 µm Z-scale 20 nm, (b) mittig: S3 10 x 10 µm Z-scale 40 nm, (c) rechts: S31 10 x 10 µm Z-scale 100 nm	37
Abbildung 11: AFM-Höhen-Profil-Aufnahmen von (a) HPW 1 2 x 2 µm Z-scale 10 nm, (b) HPW 3 2 x 2 µm Z-scale 400 nm, (c) HPW 3 mit Ultraschall behandelt 2 x 2 µm Z-scale 30 nm, (d) HPW 14 10 x 10 µm Z-scale 200 nm, (e) HPW 15 10 x 10 µm Z-scale 250 nm, (f) HPW 15 2 x 2 µm Z-scale 200 nm	39
Abbildung 12: Skizze eines CNC-Kristalls, schwarz markierte AGU-Einheiten befinden sich geschützt im Inneren des Kristalls, graue AGU-Einheiten besitzen ein C ₆ , welches in den Kristall gerichtet ist und weiße AGU-Einheiten besitzen ein C ₆ , welches aus den Kristall hinausgerichtet ist. Adapted with permission from Habibi, Y., Lucia, L. A. & Rojas, O. J. Cellulose Nanocrystals : Chemistry , Self-Assembly , and Applications. Chem. Rev. 3479–3500 (2010). Copyright (2010) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words	41
Abbildung 13: ¹³ C CP/MAS-NMR von gefriergetrockneten CNCs (C1 (105,09 ppm), C4-Kristallin (88,36 ppm), C4-Amorph (83,69 ppm), C2,3,5 (74,22, 71,99 ppm), C6 (64,43 ppm)), die rot eingekreisten Peaks sind im linken oberen Rand dargestellt und mit Origin 9G mit einer nicht linearen Kurvenanpassung mit einer Gaus-Funktion gefittet.	41
Abbildung 14: Theoretisches Verhältnis von Kristallinität (CI) zur Kristallquerschnittsdiagonale	42
Abbildung 15: IR-Spektrum von Baumwolle und HPW 15	44
Abbildung 16: IR-Spektrum von Baumwolle und HPW 15 im Bereich zwischen 1500 und 400 cm ⁻¹	44
Abbildung 17: HPW 17 einmal als Aceton-Suspension auf das Messgerät aufgetragen, getrocknet und vermessen sowie einmal als gefriergetrocknetes Pulver vermessen	45

Abbildung 18: HPW 17 einmal als Aceton-Suspension auf das Messgerät aufgetragen, getrocknet und vermessen sowie einmal als gefriergetrocknetes Pulver vermessen im Bereich zwischen 1500 und 400 cm ⁻¹	45
Abbildung 19: SAXS-Streuungsschema	46
Abbildung 20: SAXS-Diffraktogramme von HPW 13, HPW 12, HPW 12 (verdünnt), S 31 und bakterieller Cellulose	47
Abbildung 21: pH-abhängige Zeta-Potentialkurve von HPW 16	48
Abbildung 22: Ladungstitration HPW 16 mit Titration beginnend im Sauren (in rot) und wieder zurück aus dem Basischen (in blau)	49
Abbildung 23: Photographische Aufnahmen der Extrudate von Reinkunststoffen, Reinkunststoffen behandelt mit Trichlormethan (TCM) sowie Reinkunststoffen behandelt mit TCM und unterschiedlichen CNC-Anteilen	51
Abbildung 24: STA von PE im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)	53
Abbildung 25: STA von PHB im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)	53
Abbildung 26: STA von PHBV im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)	54
Abbildung 27: STA von PLA im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)	54
Abbildung 28: STA von PMMA im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)	55

Abbildung 29: STA von PP im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)	55
Abbildung 30: STA von PS im Temperaturbereich von 100–550 °C, TGA von gefriergetrockneten CNCs in Cyan und deren DSC (hellgrün), TGA von Nanokompositen (blau), DSCs von Nanokompositen (olivgrün), reine Polymere (punktierte Linien), Polymere mit Lösungsmittel behandelt (strichlierte Linien), Komposite mit CNCs (durchgehende Linien)	56
Abbildung 31: Zeigt die E-Module von PE-, PHB-, PHBV-, PLA-, PMMA-, PP- und PS-Planks sowie von CNC-Nanokompositen. Probe a) PE, b) PE mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, c) PHB, d) PHB mit TCM, e) PHB mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, f) PHBV, g) PHBV mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, h) PHBV mit TCM, i) PHBV mit 0,1 % CNC und behandelt mit TCM, j) PHBV mit 0,5 % CNC und behandelt mit TCM, k) PHBV mit 1 % CNC und behandelt mit TCM, l) PHBV mit 1 % CNC (S) und behandelt mit TCM, m) PLA, n) PLA mit TCM, o) PLA mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, p) PMMA, q) PMMA mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, r) PP, s) PP mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, t) PS, u) PS mit TCM und v) PS mit 5 % CNC und behandelt mit TCM	59
Abbildung 32: Zeigt die E-Module von PHBV-Planks und CNC-Nanokompositen. Probe g) PHBV mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, h) PHBV mit TCM, i) PHBV mit 0,1 % CNC und behandelt mit TCM, j) PHBV mit 0,5 % CNC und behandelt mit TCM, k) PHBV mit 1 % CNC und behandelt mit TCM und l) PHBV mit 1 % CNC (S) und behandelt mit TCM	59
Abbildung 33: Zeigt die Zugfestigkeit von PE-, PHB-, PHBV-, PLA-, PMMA-, PP- und PS-Planks sowie von CNC-Nanokompositen. Probe a) PE, b) PE mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, c) PHB, d) PHB mit TCM, e) PHB mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, f) PHBV, g) PHBV mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, h) PHBV mit TCM, i) PHBV mit 0,1 % CNC und behandelt mit TCM, j) PHBV mit 0,5 % CNC und behandelt mit TCM, k) PHBV mit 1 % CNC und behandelt mit TCM, l) PHBV mit 1 % CNC (S) und behandelt mit TCM, m) PLA, n) PLA mit TCM, o) PLA mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, p) PMMA, q) PMMA mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, r) PP, s) PP mit 5 % CNC und behandelt mit TCM, t) PS, u) PS mit TCM und v) PS mit 5 % CNC und behandelt mit TCM	60
Abbildung 34: TEM-Aufnahmen von PHBV mit 5 % CNCs aus HPW 14	61
Abbildung 35: Kostenaufteilung für unterschiedliche Szenarien Teil 1	70
Abbildung 36: Kostenaufteilung für unterschiedliche Szenarien Teil 2	71

Abbildung 37: Gegenüberstellung der Szenarien zur CNC Herstellung	73
Abbildung 38: Einfluss von Rohstoffkosten und Ausbeute auf die Gesamtkosten pro Tonne CNCs	74

5.7 Formelverzeichnis

Formel 1: NMR-Kristallinität	41
Formel 2: Kantenlänge des Kristallquerschnitts	41
Formel 3: Umrechnung von Streumassenradius zu CNC-Durchmesser	47
Formel 4: Kosten für den Rohstoff	80
Formel 5: Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC	80
Formel 6: Reaktionszeit mit Aufarbeitung	80
Formel 7: Anzahl der Reaktionen in 20 Jahren	80
Formel 8: Anteil von HPW an einer Tonne CNC pro Reaktion	80
Formel 9: Menge an HPW, die pro Tonne CNC verloren geht	80
Formel 10: Benötigte Menge HPW pro Tonne CNC	80
Formel 11: Kosten für HPW	80
Formel 12: Masse an nötiger Säurelösung für eine Tonne CNC	80
Formel 13: Volumen der Säurelösung	80
Formel 14: Reaktorvolumen	81
Formel 15: Reaktordurchmesser	81
Formel 16: Reaktorhöhe	81
Formel 17: Oberfläche des Reaktors	81
Formel 18: Energieaufwand zum Aufheizen der Lösung	81
Formel 19: Energieverlust über die Reaktionszeit	81
Formel 20: Energiekosten für die Heizung der Reaktion	81
Formel 21: Lohnkosten pro Tonne CNCs	81
Formel 22: Ether für einen 1-Tonnen-CNC-Reaktionsansatz	81
Formel 23: Anteil von Ether an einer Tonne CNC pro Reaktion	81
Formel 24: Menge an Ether, die pro Tonne CNC verloren geht	82
Formel 25: Benötigte Menge Ether pro Tonne CNC	82
Formel 26: Kosten für Ether	82
Formel 27: Energie für Erwärmen von Ether	82
Formel 28: Energie für Verdampfen von Ether	82
Formel 29: Energie gesamt für Rückgewinnung von Ether	82
Formel 30: Energiekosten für Rückgewinnung von Ether	82

5.8 Referenzen

1. Kovacs, T. *et al.* An ecotoxicological characterization of nanocrystalline cellulose (NCC). *Nanotoxicology* **4**, 255–270 (2010).
2. Hanif, Z., Ahmed, F. R., Won, S., Kim, Y. & Ho, S. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Size- and dose-dependent toxicity of cellulose nanocrystals (CNC) on human fibroblasts and colon adenocarcinoma. *Colloids Surf., B* **119**, 162–165 (2014).
3. Akhlaghi, Parinaz, S., Berry, Richard, C. & Tam, K. C. Surface modification of cellulose nanocrystal with chitosan oligosaccharide for drug delivery applications. *Cellulose* **20**, 1747–1764 (2013).
4. Zain, N. F. M., Yusop, S. M. & Ahmad, I. Cellulose nanocrystal from pomelo (C. Grandis Osbeck) albedo: Chemical, morphology and crystallinity evaluation. *AIP Conf. Proc.* **1571**, 674–679 (2013).
5. Padalkar, S. *et al.* Natural Biopolymers: Novel Templates for the Synthesis of Nanostructures. *Langmuir* **26**, 8497–8502 (2010).
6. Klemm, D. *et al.* Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 5438–5466 (2011).
7. Fazli, F. A., Ehsani, M. R., Ghanbarzadeh, B. & Asadi, G. H. Nano crystalline cellulose production and its application in novel food packaging. *Int. Proc. Chem. Biol. Environ. Eng.* **48**, 134–137 (2012).
8. Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E. & Kenny, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydr. Polym.* **94**, 154–169 (2013).
9. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P. & Bohn, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 3358–3393 (2005).
10. Plackett, D. & Siro, I. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials : a review. *Cellulose* 459–494 (2010).
11. Kroon, J. & Kroon-Batenburg, L. M. J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. *Glycoconj. J.* 677–690 (1997).
12. Revol, J.-F. & Goring, D. A. I. On the mechanism of the mercerization of cellulose in wood. *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 1275–1282 (1981).
13. Langan, P., Nishiyama, Y. & Chanzy, H. A Revised Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose II from a Neutron Fiber Diffraction Analysis. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9940–9946 (1999).

14. Liu, Y. & Hu, H. X-ray Diffraction Study of Bamboo Fibers Treated with NaOH. *Fibers Polym.* **9**, 735–739 (2008).
15. Dinand, E., Vignon, M., Chanzy, H. & Heux, L. Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I → cellulose II. *Cellulose* 7–18 (2002).
16. Battista, A., Coppicic, S., Howsmon, J. A., Morehead, F. F. & Sisson, W. A. Level-Off Degree of Polymerization. Relation to polyphase structure of cellulose fibers. *Ind. Eng. Chem.* **48**, 333–335 (1956).
17. Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A. & Johnson, D. K. Cellulose crystallinity index : measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnol. Biofuels* 1–10 (2010).
18. Ali, Z. M. & Gibson, L. J. The structure and mechanics of nanofibrillar cellulose foams. *Soft Matter* **9**, 1580–1588 (2013).
19. Cho, H. M., Gross, A. S. & Chu, J. Dissecting Force Interactions in Cellulose Deconstruction Reveals the Required Solvent Versatility for Overcoming Biomass Recalcitrance. *J. Am. Chem. Soc.* 14033–14041 (2011).
20. Jonoobi, M. *et al.* Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. *Cellulose* **22**, 935–969 (2015).
21. Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. & Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3941–3994 (2011).
22. Bai, W., Holbery, J. & Li, K. A technique for production of nanocrystalline cellulose with a narrow size distribution. *Cellulose* **16**, 455–465 (2009).
23. Beck-Candanedo, S., Roman, M. & Gray, D. G. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules* **6**, 1048–1054 (2005).
24. Chan, C. H., Chia, C. H., Zakaria, S., Ahmad, I. & Dufresne, A. Production and characterisation of cellulose and nano-crystalline cellulose from kenaf core wood. *BioResources* **8**, 785–794 (2013).
25. Coccia, V., Cotana, F., Cavalaglio, G., Gelosia, M. & Petrozzi, A. Cellulose nanocrystals obtained from *Cynara cardunculus* and their application in the paper industry. *Sustainability* **6**, 5252–5264, 13 pp. (2014).
26. Danial, W. H. *et al.* The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.* **118**, 165–169 (2015).
27. Das, K. *et al.* A study of the mechanical, thermal and morphological properties of

- microcrystalline cellulose particles prepared from cotton slivers using different acid concentrations. *Cellulose* **16**, 783–793 (2009).
28. Espino, E. *et al.* Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of Agave tequilana and barley. *Ind. Crops Prod.* **62**, 552–559 (2014).
 29. Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Dantas, N. O. & Pasquini, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. *Ind. Crops Prod.* **42**, 480–488 (2013).
 30. Grunert, M. & Winter, W. T. Progress in the development of cellulose reinforced nanocomposites. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **82**, 232–233 (2000).
 31. Henrique, M. A., Silverio, H. A., Flauzino Neto, W. P. & Pasquini, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. *J. Environ. Manage.* **121**, 202–209 (2013).
 32. Ioelovich, M. Study optimal conditions for isolation of nano-crystalline cellulose particles. *Sci. Isr. Advantages* **14**, 58–65 (2012).
 33. Jemaa, N., Paleologou, M. & Zhang, X. Fractionation of a waste liquor stream from nanocrystalline cellulose production. US Patent 8,709,203 B2 filed 28 Jul. 2010, and issued 29 Apr 2014.
 34. Li, W., Wang, R. & Liu, S. Nanocrystalline cellulose prepared from softwood kraft pulp via ultrasonic-assisted acid hydrolysis. *BioResources* **6**, 4271–4281 (2011).
 35. Lu, P. & Hsieh, Y.-L. Cellulose isolation and core-shell nanostructures of cellulose nanocrystals from chardonnay grape skins. *Carbohydr. Polym.* **87**, 2546–2553 (2012).
 36. Lu, P. & Hsieh, Y.-L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. *Carbohydr. Polym.* **82**, 329–336 (2010).
 37. Lu, P. & Hsieh, Y.-L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydr. Polym.* **87**, 564–573 (2012).
 38. Lu, Q. *et al.* An investigation on the characteristics of cellulose nanocrystals from Pennisetum sinense. *Biomass Bioenerg* **70**, 267–272 (2014).
 39. Lu, Z. *et al.* Preparation, characterization and optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted. *Bioresour. Technol.* **146**, 82–88 (2013).
 40. Marcos dos Santos, R. *et al.* Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Ind. Crops Prod.* **50**, 707–714 (2013).
 41. Martins, D. F. *et al.* The influence of the cellulose hydrolysis process on the structure of

- cellulose nanocrystals extracted from capim mombaça (*Panicum maximum*). *Ind. Crops Prod.* **65**, 496–505 (2014).
42. Mendes, C. A. de C., Ferreira, N. M. S., Furtado, C. R. G. & de Sousa, A. M. F. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from corn husk. *Mater. Lett.* **148**, 26–29 (2015).
 43. Mohamed, M. A., Salleh, W. N. W., Jaafar, J., Asri, S. E. A. M. & Ismail, A. F. Physicochemical properties of 'green' nanocrystalline cellulose isolated from recycled newspaper. *RSC Adv.* **5**, 29842–29849 (2015).
 44. Mtibe, A. *et al.* Comparative study on properties of micro and nanopapers produced from cellulose and cellulose nanofibres. *Carbohydr. Polym.* **118**, 1–8 (2015).
 45. Nascimento, D. M. *et al.* A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. *Carbohydr. Polym.* **110**, 456–463 (2014).
 46. Pirani, S. & Hashaikeh, R. Nanocrystalline cellulose extraction process and utilization of the byproduct for biofuels production. *Carbohydr. Polym.* **93**, 357–363 (2013).
 47. Rosli, N. A., Ahmad, I. & Abdullah, I. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from agave angustifolia fibre. *BioResources* **8**, 1893–1908 (2013).
 48. Sheltami, R. M., Abdullah, I., Ahmad, I., Dufresne, A. & Kargarzadeh, H. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydr. Polym.* **88**, 772–779 (2012).
 49. Shoseyov, O. *et al.* Method for production of cellulose nanocrystals from cellulose-containing waste materials. US Patent 2013/0131332 A1 filed 28 Jul. 2011, and issued 23 May 2013.
 50. Silvério, H. A., Flauzino Neto, W. P., Dantas, N. O. & Pasquini, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Ind. Crops Prod.* **44**, 427–436 (2013).
 51. Sumaiyah, Wirjosentono, B., Karsono, Nasution, M. P. & Gea, S. Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm bunch (*Arenga pinnata* (Wurmb) Merr.). *Int. J. Pharm. Tech. Res.* **6**, 814–820, 7 pp. (2014).
 52. Tang, L. *et al.* Organic solvent-free and efficient manufacture of functionalized cellulose nanocrystals via one-pot tandem reactions. *Green Chem.* **15**, 2369–2373 (2013).
 53. Wang, Q., Zhao, X. & Zhu, J. Y. Kinetics of Strong Acid Hydrolysis of a Bleached Kraft Pulp for Producing Cellulose Nanocrystals (CNCs). *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 11007–11014 (2014).
 54. Yu, M. *et al.* Preparation and characterization of bamboo nanocrystalline cellulose. *BioResources* **7**, 1802–1812, 11 pp. (2012).
 55. Alves, L. *et al.* Unusual extraction and characterization of nanocrystalline cellulose from

- cellulose derivatives. *J. Mol. Liq.* **210**, 106–112 (2014).
56. Miller, J. *Nanocellulose state of the industry december, 2015.* (2015).
 57. Feese, E., Sadeghifar, H., Gracz, H. S., Argyropoulos, D. S. & Ghiladi, R. a. Photobactericidal porphyrin-cellulose nanocrystals: Synthesis, characterization, and antimicrobial properties. *Biomacromolecules* **12**, 3528–3539 (2011).
 58. Sadeghifar, H., Filpponen, I., Clarke, S. P., Brougham, D. F. & Argyropoulos, D. S. Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface. *J. Mater. Sci.* **46**, 7344–7355 (2011).
 59. Salajkova, M. *et al.* Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts. *J. Mater. Chem.* **22**, 19798 (2012).
 60. Shahabi-Ghahfarrokhi, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M. & Yousefi, H. Green bionanocomposite based on kefiran and cellulose nanocrystals produced from beer industrial residues. *Int. J. Biol. Macromol.* **77**, 85–91 (2015).
 61. Yu, H. *et al.* Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions. *J. Mater. Chem. A* **1**, 3938–3944 (2013).
 62. Yu, H., Yan, C., Lei, X., Qin, Z. & Yao, J. Novel approach to extract thermally stable cellulose nanospheres with high yield. *Mater. Lett.* **131**, 12–15 (2014).
 63. Man, Z. *et al.* Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. *J. Polym. Environ.* **19**, 726–731 (2011).
 64. Mao, J., Heck, B., Reiter, G. & Laborie, M.-P. Cellulose nanocrystals' production in near theoretical yields by 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ([Bmim]HSO₄) - mediated hydrolysis. *Carbohydr. Polym.* **117**, 443–451 (2015).
 65. Abraham, E. *et al.* Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre. *Carbohydr. Polym.* **92**, 1477–1483 (2013).
 66. Tang, L. *et al.* Ultrasonication-assisted manufacture of cellulose nanocrystals esterified with acetic acid. *Bioresour. Technol.* **127**, 100–105 (2013).
 67. Leung, C. W. *et al.* Cellulose nanocrystals from renewable biomass, manufactured by contacting cellulosic materials with inorganic persulfates. US Patent 8,900,706 B2 filed 15 Mar. 2010, and issued 2 Dec. 2011.
 68. Visanko, M. *et al.* Amphiphilic Cellulose Nanocrystals from Acid-Free Oxidative Treatment: Physicochemical Characteristics and Use as an Oil-Water Stabilizer. *Biomacromolecules* **15**, 2769–2775 (2014).

69. Carlsson, D. O. *et al.* Cooxidant-free TEMPO-mediated oxidation of highly crystalline nanocellulose in water. *RSC Adv.* **4**, 52289–52298 (2014).
70. de Nooy, a. E. J., Besemer, a. C., van Bekkum, H., van Dijk, J. a. P. P. & Smit, J. a. M. TEMPO-Mediated Oxidation of Pullulan and Influence of Ionic Strength and Linear Charge Density on the Dimensions of the Obtained Polyelectrolyte Chains. *Macromolecules* **29**, 6541–6547 (1996).
71. Isogai, A., Saito, T. & Fukuzumi, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* **3**, 71–85 (2011).
72. Montanari, S., Roumani, M., Heux, L. & Vignon, M. R. Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-Mediated Oxidation. *Macromolecules* **38**, 1665–1671 (2005).
73. Peyre, J., Paakkonen, T., Reza, M. & Kontturi, E. Simultaneous preparation of cellulose nanocrystals and micron-sized porous colloidal particles of cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Green Chem.* **17**, 808–811 (2015).
74. Qin, Z.-Y. Y. *et al.* Preparation of ultrasonic-assisted high carboxylate content cellulose nanocrystals by tempo oxidation. *BioResources* **6**, 1136–1146 (2011).
75. Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. & Isogai, A. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **8**, 2485–2491 (2007).
76. Anderson, S. R. *et al.* Enzymatic preparation of nanocrystalline and microcrystalline cellulose. *Tappi J.* **13**, 35–42 (2014).
77. Chen, X., Deng, X., Shen, W. & Jiang, L. Controlled enzymolysis preparation of nanocrystalline cellulose from pretreated cotton fibers. *BioResources* **7**, 4237–4248 (2012).
78. Filson, P. B., Dawson-Andoh, B. E. & Schwegler-Berry, D. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. *Green Chem.* **11**, 1808–1814 (2009).
79. Ma, L., Zhang, Y., Cao, J. & Yao, J. Preparation of unmodified cellulose nanocrystals from *Phyllostachys heterocycla* and their biocompatibility evaluation. *BioResources* **9**, 210–217 (2014).
80. Teixeira, R. S. S. *et al.* Combining biomass wet disk milling and endoglucanase/ β -glucosidase hydrolysis for the production of cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.* **128**, 75–81 (2015).
81. Xu, Y. *et al.* Feasibility of nanocrystalline cellulose production by endoglucanase treatment of natural bast fibers. *Ind. Crops Prod.* **51**, 381–384 (2013).
82. Li, W., Yue, J. & Liu, S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites. *Ultrason. Sonochem.* **19**, 479–

485 (2012).

83. Mohamad Haafiz, M. K., Hassan, A., Zakaria, Z., Inuwa, I. M. & Islam, M. S. Physicochemical characterization of cellulose nanowhiskers extracted from oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Mater. Lett.* **113**, 87–89 (2013).
84. Liu, Y. *et al.* A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. *Carbohydr. Polym.* **110**, 415–422 (2014).
85. WU., H. Contribution to the chemistry of phosphomolybdic acids, phosphotungstic acids, and allied substances. *J. Biol. Chem.* **43**, 189–220 (1920).
86. Liu, Y. *et al.* A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. *Carbohydr. Polym.* **110**, 415–422 (2014).
87. Leitgeb, A. Contributions to the Advancement of Ruthenium Based Initiators for Olefin Metathesis: Applications in ROMP. (Graz, Technische Universität Graz, Diss., 2012).
88. Díaz-Reyes, J., Dorantes-García, V., Pérez-Benítez, A. & Balderas-López, J. A. Obtaining of films of tungsten trioxide (WO_3) by resistive heating of a tungsten filament. *Superf. y Vacío* **21**, 12–17 (2008).
89. Brown, G. M. *et al.* Dodecatungstophosphoric Acid Hexahydrate. The True Structure of Keggin's 'Pentahydrate' from Single-Crystal X-ray and Neutron Diffraction Data*. *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 1038–1046 (1977).
90. Zhu, Z., Tain, R. & Rhodes, C. A study of the decomposition behaviour of 12-tungstophosphate heteropolyacid in solution. *Can. J. Chem.* **81**, 1044–1050 (2003).
91. Dufresne, A. *Nanocellulose From Nature to High Performance Tailored Materials*. (De Gruyter, Berlin/Boston, 2012).
92. Mittal, A., Katahira, R., Himmel, M. E. & Johnson, D. K. Effects of alkaline or liquid-ammonia treatment on crystalline cellulose: changes in crystalline structure and effects on enzymatic digestibility. *Biotechnol. Biofuels* **4**, 41 (2011).
93. Heux, L., Dinand, E. & Vignon, M. R. Structural aspects in ultrathin cellulose microfibrils followed by ^{13}C CP-MAS NMR. *Carbohydr. Polym.* **40**, 115–124 (1999).
94. Saito, H., Ando, I. & Naito, A. *Solid State NMR Spectroscopy for Biopolymers Principles and Applications*. (Springer Netherlands, Dordrecht, 2006).
95. Liang, C. Y. & Marchessault, R. H. Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides. II. Native Celluloses in the Region from 640 to 1700 cm^{-1} . *J. Polym. Sci.* **39**, 269–278 (1959).
96. Liang, C. Y.; Marchessault, R. H. Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides . I. Hydrogen Bonds in Native Celluloses. *J. Polym. Sci.* **38**, 385–395 (1959).

97. Wei, W. *et al.* Improved dissolution of cellulose in quaternary ammonium hydroxide by adjusting temperature. *R. Soc. Chem.* **5**, 39080–39083 (2015).
98. Fan, M., Dai, D. & Huang, B. in *Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres, Fourier Transform - Materials Analysis, Dr Salih Salih* 45–68 (InTech, Shanghai, 2012).
99. Lee, C. M. *et al.* Hydrogen-Bonding Network and OH Stretch Vibration of Cellulose: Comparison of Computational Modeling with Polarized IR and SFG Spectra. *J. Phys. Chem. B* 15138–15149 (2015).
100. Lee, C. M., Mohamed, N. M. A., Watts, H. D., Kubicki, J. D. & Kim, S. H. Sum-Frequency-Generation Vibration Spectroscopy and Density Functional Theory Calculations with Dispersion Corrections (DFT-D2) for Cellulose I α and I β . *J. Phys. Chem. B* **6**, 6681–6692 (2013).
101. Kenkyu, T. N. The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose. *Cellulose* **4**, 281–292 (1997).
102. Habibi, Y., Lucia, L. A. & Rojas, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Rev.* **110**, 3479–3500 (2010).
103. Holt, B. L., Stoyanov, S. D., Pelan, E. & Paunov, V. N. Novel anisotropic materials from functionalised colloidal cellulose and cellulose derivatives. *J. Mater. Chem.* **20**, 10058–10070 (2010).
104. Lin, N., Huang, J. & Dufresne, A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. *Nanoscale* **4**, 3274–3294 (2012).
105. Mariano, M., El Kissi, N. & Dufresne, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **52**, 791–806 (2014).
106. Martínez-Abad, A., Ruthes, A. C. & Vilaplana, F. Enzymatic-assisted extraction and modification of lignocellulosic plant polysaccharides for packaging applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **42523**, n/a–n/a (2015).
107. Ng, H.-M. *et al.* Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Compos. Part B Eng.* **75**, 176–200 (2015).
108. Postek, M. T., Moon, R. J., Rudie, A. W. & Bilodeau, M. a. *Production and Applications of Cellulose Nanomaterials*. (TAPPI Press, Georgia, USA, 2013).
109. Yu, H. & Yao, J. Reinforcement of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with cellulose nanocrystal/silver nanohybrids as bifunctional nanofillers. *J.*

- Mater. Chem. B Mater. Biol. Med.* **2**, 8479–8489 (2014).
110. Yu, H. & Yao, J. RSC Advances Fully biodegradable food packaging materials based on functionalized cellulose nanocrystals /. *RSC Adv.* **4**, 59792–59802 (2014).
 111. Yu, H., Qin, Z. & Zhou, Z. Cellulose nanocrystals as green fillers to improve crystallization and hydrophilic property of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **21**, 478–484 (2011).
 112. Arrieta, M. P. *et al.* Multifunctional PLA – PHB / cellulose nanocrystal films : Processing , structural and thermal properties. *Carbohydr. Polym.* **107**, 16–24 (2014).
 113. Lux Research. Nanocrystalline Cellulose: Production, Opportunities, and Challenges. at <<http://blog.luxresearchinc.com/blog/2014/11/nanocrystalline-cellulose-production-opportunities-and-challenges/>>
 114. Probst, D. T. *Marktbericht März 2016.* (2016). at <<http://plasticker.de>>
 115. Hans-Josef, E. & Andrea, S.-R. *Engineering Biopolymers Markets, Manufacturing, Properties and Applications.* (Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, München, 2011).
 116. Cao, Y., Zavaterra, P., Youngblood, J., Moon, R. & Weiss, J. Cement & Concrete Composites The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste. *Cem. Concr. Compos.* **56**, 73–83 (2015).
 117. Conceição De Maria, P. C. & Milton, F. D. S. Mechanical Strength and Thermal Conductivity of Low-Porosity Gypsum Plates. *Mater. Res.* **12**, 95–99 (2009).
 118. Miller, D. S. Micromachining with abrasive waterjets. *J. Mater. Process. Technol.* **149**, 37–42 (2004).
 119. Aljallis, E. *et al.* Experimental study of skin friction drag reduction on superhydrophobic flat plates in high Reynolds number boundary layer flow. *Phys. Fluids* **25**, (2013).
 120. Choi, C.-H. & Kim, C.-J. in *Green Tribology* 79–106 (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012).
 121. Beck, S., Bouchard, J. & Berry, R. Controlling the Reflection Wavelength of Iridescent Solid Films of Nanocrystalline Cellulose. *Biomacromolecules* **12**, 167–172 (2011).