

Abschlussbericht

Titel des Projektes:

Innovative Hochbarriereverpackung auf Basis von Zellulose

Akronym:

IHBV

Projektleitung one.five GmbH
Reichskanzlerstr. 23 a
22609 Hamburg
+49 160 4373436
claire@one.five.com

Vorhabens Art:	Einzelvorhaben
Laufzeit:	12 Monate
Beginn:	01.05.2023
Ende:	30.04.2024

Gliederung:

1. Kurzbericht

2. Detaillierter Bericht

- AP1: Projektmanagement, Innovationsberatung & Schulung
- AP2: Verfahrensentwicklung & Beschichtungsherstellung (vorbereitende Maßnahmen)
- AP3: Dispersions- & Extrusionsbeschichtung mit der Demonstrationsanlage (TRL 6)
- AP4: Skalierung der Dispersions- & Extrusionsbeschichtung auf der Pilotanlage (TRL 7)
- AP5: Material- & Produkteigenschaften

3. Erfolgskontrollbericht

Kurzbericht

Das Ziel des IHBV-Projektes war es, eine innovative, nachhaltige Hochbarriere-Verpackungstechnologie näher an die Marktreife heranzuführen. Die Innovation, die zu Beginn des Projektes im Funktionsmuster-Stadium (TRL 4) vorlag, sollte innerhalb eines Konsortiums aus verschiedenen akademischen und industriellen Akteuren auf den Pilotmaßstab skaliert werden (TRL 7). Die Motivation hinter der Entwicklung war der Nachhaltigkeitsgedanke. Klassische, auf Petroleum basierte Kunststoffe sollten durch nachhaltige Biopolymere substituiert werden. Die finale Verpackung wäre folglich biologisch abbaubar, sowohl in Bodenerde als auch in Süßwasser, und vollständig wiederverwertbar. Dabei ist es essentiell, dass die neu entwickelte Verpackung eine gleichbleibend hohe Funktionalität aufweist.

Barriereverpackungen werden in der Industrie weitreichend eingesetzt, um sensible oder leicht verderbliche Waren zu schützen. Hierzu zählen beispielsweise Lebensmittel, Kosmetik, Medikamente und Hygieneartikel. Klassische Anforderungen an diese Verpackungen sind hohe Barriereigenschaften gegenüber Gasen, Dämpfen, Wasser, Fetten oder UV-Strahlung. Durch den Einsatz von Barriereverpackungen bleiben Lebensmittel länger haltbar, und zahlreiche Produkte können vor einem frühzeitigen Qualitätsverfall in Form von ungewollten Farb-, Geschmacks- und Geruchsänderungen bewahrt werden. Gleichzeitig müssen solche Verpackungen gesundheitlich unbedenklich sein und dürfen keine Substanzen in die Ware abgeben.

Um dies zu gewährleisten, besteht die innovative Barriereverpackung, um die es in diesem Forschungsvorhaben geht, aus drei Schichten. Die Grundlage der Verpackung bildet eine 200µm dicke Papierschicht, auf der zunächst eine 5µm dicke Schicht aus Zellulose-Nanokristallen und Chitin-Nanofasern aufgetragen wird. Anschließend folgt eine 10µm dicke Schicht aus Fettsäure-veresterter Zellulose. Die Zellulose-Nanokristalle und die Chitin-Nanofasern-Schicht erzeugen eine Gasbarriere, während die Zellulose-Ester-Schicht aufgrund ihrer Hydrophobizität eine Wasserbarriere darstellt. Gleichzeitig weist der Zellulose-Ester eine gute Heißsiegfähigkeit auf, die eine einfache und skalierbare Verarbeitung zu Verpackungslösungen mittels branchenüblicher Maschinen ermöglicht.

Schicht 1

Zellulose selbst ist aufgrund seiner Struktur natürlicherweise nicht thermoplastisch verarbeitbar. Außerdem bildet Zellulose ein dichtes Netzwerk aus intra- und intermolekularen Wechselwirkungen, was das Material wenig reaktiv macht. Durch eine Vorbehandlung der Zellulose ist es jedoch möglich, deren Reaktivität zu erhöhen und so chemische Modifikationen durchzuführen. In Vorbereitung auf dieses Projekt war es möglich, durch solche Vorbehandlungen Zellulose mit langkettigen Fettsäuren zu verestern. Die resultierenden Zellulose-Fettsäureester weisen nun thermoplastische Eigenschaften auf und besitzen Barriereigenschaften gegenüber Wasser.

Gemeinsam mit unserem Partner, dem VTT, synthetisierten wir insgesamt vier verschiedene Zellulose-Fettsäureester und testeten diese zunächst im Labormaßstab in verschiedenen Studien. Es gelang uns, Folien aus den Zellulose-Fettsäureester herzustellen und deren Wasserbarriereigenschaften und Heißsiegeleigenschaften zu messen. Dabei konnten wir bei den Folien eine Wasserbarriere von 35 bis 2,5 g/m²/d/kPa dokumentieren und eine Heißsiegelefestigkeit von 75 bis 225 N/m messen. Obwohl diese Ergebnisse im Labormaßstab zunächst vielversprechend waren, traten im weiteren Verlauf des Projekts weitere Probleme

auf. Zunächst gelang es uns nicht, eine gute Haftung der Zellulose-Fettsäureester-Filme auf Papier zu gewährleisten. Um die Haftung auf einem Papiersubstrat zu verbessern, haben wir verschiedene Beschichtungsparameter (Walzentemperatur, Druck, Beschichtungsgeschwindigkeit usw.), verschiedene Papiere, Grundierungen, das Beimischen verschiedener Additive und Oberflächenmodifikationsmethoden getestet, jedoch ohne Erfolg.

Neben diesem Problem konnten wir verschiedene problematische Verunreinigungen in unseren synthetisierten Zellulose-Fettsäureester-Pellets identifizieren. Hier gelang es uns jedoch, eine Methode zu etablieren, um diese Störstoffe zu entfernen.

Im Rahmen dieses Projekts gelang es uns nicht, eine entsprechende Beschichtung zu realisieren. Das liegt unter anderem auch daran, dass wir bezüglich Zellulose-Fettsäureester einige Wissenslücken bezüglich ihrer Materialeigenschaften haben. Um hier für Folgeprojekte eine bessere Grundlage zu haben, führten wir Grundlagenforschung durch und erstellten ein thermisches Profil, um die relevanten Kenngrößen zu ermitteln.

Schicht 2

Zellulose-Nanokristalle (CNC) und Chitin-Nanofasern (ChNF) sind auf molekularer Ebene ähnlich aufgebaut und weisen beide eine hohe Ladungsdichte auf. Während Zellulose-Nanokristalle (CNC) negativ geladen sind, sind Chitin-Nanofasern (ChNF) positiv geladen. Wenn beide Polymere gemischt werden, bilden sie aufgrund ihrer gegensätzlichen Ladung ein feinmaschiges Netzwerk aus Wechselwirkungen. Durch dieses Netzwerk wird eine effiziente Gasbarriere erzeugt.

Im Labormaßstab haben wir Beschichtungsverfahren optimiert, die Rezeptur der Dispersion verbessert und Trocknungsverfahren optimiert. Dadurch konnten wir Papiere beschichten, die eine Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR) von 1,5 bis 1 $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{d}/\text{bar}$ aufwiesen, was unter der üblichen Gasdurchlässigkeit von handelsüblichen PET-Beschichtungen liegt. Nach Erreichen dieses Ziels konzentrierten wir uns auf die Aufskalierung des Verfahrens und stießen dabei auf verschiedene Probleme.

Die für die Beschichtung verwendete Dispersion wies einige signifikante Probleme auf. Aufgrund einer langsamen Fließgeschwindigkeit durch eine sehr hohe Viskosität wurde nur eine ungleichmäßige Beschichtung erreicht. Luftblasen in der Dispersion verursachten Löcher in der Beschichtung. Das Pumpen der Dispersion durch Schläuche und Rohre war ebenfalls annähernd unmöglich und stellte ein weiteres Hindernis in Bezug auf die Skalierbarkeit der Technologie dar. Ein hoher Wasseranteil bei gleichzeitig geringem Feststoffanteil führte zu einer Durchweichung des Papier-substrats. Das durchnässte Papier verformte sich, quoll, bildete Falten und wölbte sich. Darüber hinaus rissen die beschichteten Papierbahnen leicht, was ihre Verarbeitung an Demonstrationsanlagen nahezu unmöglich machte. Trotz zahlreicher Optimierungsversuche an den Demonstrationsanlagen unserer Partner konnten diese Probleme nicht behoben werden.

Basierend auf den Beobachtungen und Erkenntnissen aus den Skalierungsexperimenten versuchten wir, die Rezeptur der Dispersion im Labormaßstab zu modifizieren. Unser Ziel war es, den Wassergehalt zu reduzieren, den Feststoffanteil zu erhöhen und die Viskosität zu senken. Durch ein umfangreiches Screening von insgesamt 37 verschiedenen Additiven konnten wir eine Rezeptur entwickeln, die alle diese Verbesserungen erfüllte. Jedoch bildete unsere neue Formulierung keinen durchgängigen Film und war daher als Gasbarrierebeschichtung ungeeignet.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass Zellulose-Nanokristalle (CNC) und Chitin-Nanofasern (ChNF) ausgezeichnete Gasbarriere-Eigenschaften aufweisen. Dennoch ist noch weiterführende Forschungs- und Entwicklungsarbeit erforderlich, um diese Technologie zur Marktreife zu bringen und beispielsweise in Verpackungen einzusetzen.

Fazit:

Bei beiden Schichten unserer experimentellen Hochbarriereverpackung, dem Zelluloseester sowie den Zellulose-Nanokristallen (CNC) und Chitin-Nanofasern, traten signifikante technische Probleme im Hinblick auf ihre Skalierbarkeit auf. Die in diesem Antrag behandelten Technologien sind jedoch nach wie vor vielversprechend und könnten in Zukunft eine Marktnische ausfüllen, für die es aktuell wenig bis keine anderen Anwärter gibt. Wir sind der Ansicht, dass die verwendeten Technologien auf einem niedrigeren TRL-Level erneut überarbeitet und optimiert werden sollten. Diese Arbeit und die darin enthaltenen Erkenntnisse können einen Beitrag dazu leisten, die Technologien in folgenden Forschungsvorhaben zur Marktreife zu bringen.

Detaillierter Bericht

AP1: Projektmanagement, Innovationsberatung & Schulung

Zeitraum: 01.03.2023 - 31.08.2023

A1: Etablierung von Strukturen zur Planung, Umsetzung und Kontrolle der einzelnen Maßnahmen und Arbeitspakete

Neben den im Antrag erwähnten Partnern, dem Technical Research Centre of Finland (VTT) und dem Georgia Institute of Technology, haben wir im Laufe des Projektes Kooperationen mit der Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW), AIMPLAS, dem Fraunhofer IVV und MaterialsXpertise etabliert. Zwischen allen Partnern innerhalb des Konsortiums wurden regelmäßig Meetings abgehalten, sowohl digital als auch vor Ort, um Informationen auszutauschen und Ideen zu diskutieren.

A2: Beratung des one • five-Personals in der Optimierung vorhabensrelevanter Prozesse und Methoden durch das VTT

A3: Schulung des one • five-Personals in der Anwendung vorhabensrelevanter Maschinen und Anlagen durch das VTT

A4: Unterstützung des one • five-Personals bei der Umsetzung der weiteren Arbeitspakete durch das VTT

A5: Beratung des one • five-Personals bezüglich möglicher Additive und weiterer Verarbeitungsschritte durch das VTT

Mitarbeitende von one • five wurden zu Beginn des Projektes vom VTT ausführlich in die Thematik eingeführt. Im Verlauf des Projektes standen One Five, das VTT sowie die anderen beteiligten Partner in stetigem Austausch. Beratungen, Einarbeitungen und Schulungen waren hierbei Teil der Zusammenarbeit.

AP2: Verfahrensentwicklung & Beschichtungsherstellung (vorbereitende Maßnahmen)

Zeitraum: 01.03.2023 - 31.03.2023; Personenmonate von one • five: 0,75

A1: Synthese einer Mischung aus 1 Kilogramm Zellulose-Nanokristallen (CNC) und 2 Kilogramm Chitin-Nanowhiskers (ChNF) in Dispersionsform für die Beschichtung und erste Eignungstests für die Verarbeitung

Es war möglich, verschiedene Dispersionen von Zellulose-Nanokristallen (CNC; Hersteller: CelluForce; Produkt: NCC® NCV100-NASD90) und Chitin-Nanofasern (ChNF, Hersteller: Sugino; Produkt: 5% w/v Wasser-Suspension) herzustellen. Allerdings traten bereits bei der Herstellung einige Schwierigkeiten auf. Um eine homogene Dispersion zu erreichen, war es notwendig, starke Scherkraft über längere Zeit einwirken zu lassen. Wir haben verschiedene Methoden der Homogenisierung getestet, angefangen bei normalem Rühren bis hin zu Hochgeschwindigkeits-Homogenisatoren. Die effektivste Methode erwies sich jedoch als starkes Rühren mit leichter Erwärmung bei gleichzeitiger Rückflusskühlung.

Erste Tests zur Viskosität zeigten, dass CNC/ChNF Mischungen thixotrope, nicht-newtonsche Fluide ist. Bei diesen Fluiden verringert sich die Viskosität unter Scherkraft, jedoch erhöht sie sich wieder, sobald die Scherkraft nachlässt. Abbildung 1 zeigt die dynamische Viskosität einer CNC/ChNF (2:1)-Dispersion im Verhältnis zur aufgetragenen Scherkraft.

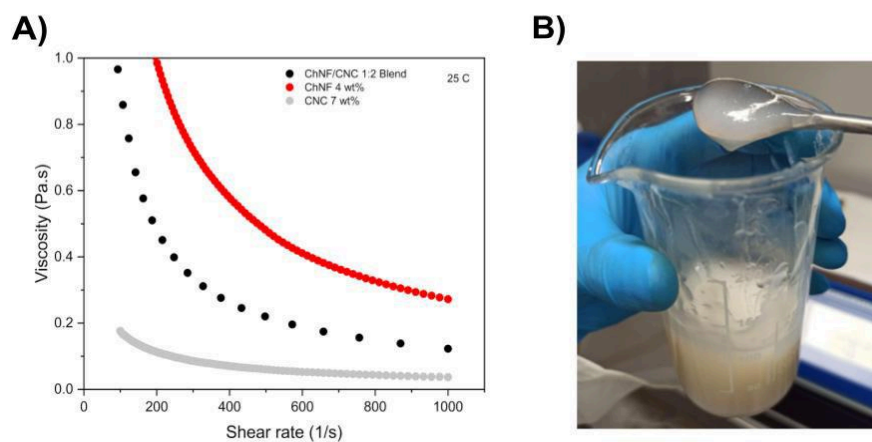


Abbildung 1 A) zeigt die Dynamische Viskosität einer CHNF/CNC 2:1 Mischung, 4% w/v CHNF sowie 7% w/v CNC dispersion im verhältnis zu den angesetzten Scherkräften an (25°C). B) zeigt 100ml einer CHNF/CNC 2:1 Dispersion.

A2: Auftrag der Dispersionsbeschichtung mit Sauerstoffbarriere auf Papier im Nassverfahren mit einem Kolbenstangen-beschichter (bis zu 100 DIN-A4-Blätter)

Hier testeten wir zwei Verfahren:

1. Ein Layer-by-Layer-Verfahren, bei dem zunächst eine Dispersion aus ChNF aufgetragen

wird und nach der Trocknung eine Schicht CNC folgt. Bei diesem Verfahren können mehrere Schichten aufgetragen werden.

2. Dispersionsbeschichtung, bei der eine fertige CNC/ChNF-Mischung direkt aufgetragen wird.

Layer-by-Layer verfahren und OTR-Messung

Wir führten diverse Dispersionsbeschichtungsexperimente im Layer-by-Layer-Verfahren im Labormaßstab durch. Nach jedem Beschichtungsvorgang wurde das Papier getrocknet und erneut beschichtet. Für den ersten Beschichtungsversuch verwendeten wir eine 2 % w/v ChNF-Dispersion und eine 7 % w/v CNC- Dispersion. Die ChNF-Schicht wurde zuerst und zweimal aufgetragen, gefolgt von einer Schicht CNC. Jede Schicht wurde unter einem Wärmestrahler bei 60 °C für etwa 10 Minuten getrocknet. Drei CNC-ChNF-Bi-Layer ergaben den besten OTR-Wert von 6 cm³/m²/d/bar. Überraschenderweise wies eine vierlagige Beschichtung einen höheren OTR-Wert auf, was darauf zurückzuführen ist, dass die Beschichtung mit zunehmender Dicke spröder wurde.

Um die Anzahl der mit dem Papier beschichteten Schichten zu reduzieren, erhöhten wir den Feststoffgehalt von ChNF auf 4 % w/v, während CNC bei 7 % w/v unverändert blieb. Die erhöhten Feststoffanteile in der ChNF-Suspension führten zu OTR-Werten von weniger als 4 cm³/m²/d/bar, und es wurden nur noch 2 Lagen benötigt.

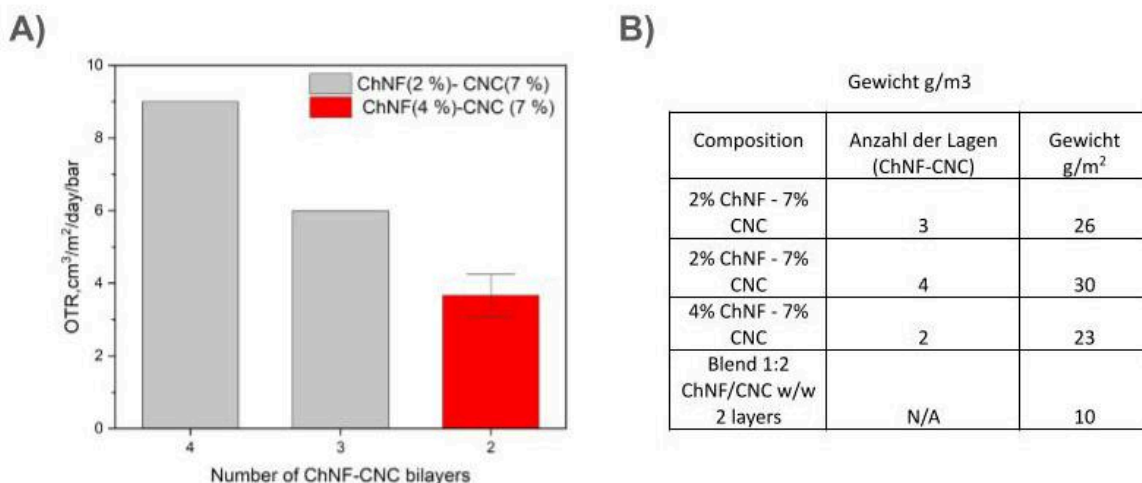


Abbildung 2 A) zeigt den Sauerstoffdurchlässigkeitskoeffizienten (OTR) von 2-, 3- und 4-lagigen Beschichtungen mit Feststoffgehalten von 2 % w/v sowie 4 % w/v ChNF und 7%w/v CNC. B) enthält eine Tabelle mit den Gewichten der verschiedenen Beschichtungen.

Dispersionsbeschichtung mit CNC/ChNF-Mischung und OTR Messung

Zwei zweilagige Beschichtungen bestehend aus 4% w/v ChNF und 7% w/v CNC ergaben einen OTR-Wert unter 4 cm³/m²/d/bar. Um die Anzahl der Beschichtungen weiter zu reduzieren, wurden ChNF und CNC mit einem Feststoffgehalt von 4 % bzw. 7 % in verschiedenen Verhältnissen gemischt. Mischungsverhältnisse von 1:1,5 bis 1:2,5 von ChNF:CNC wurden durch Auftragen auf kleine Papierzuschnitte getestet. Das optimale Mischungsverhältnis war bei 1:2 ChNF zu CNC, was durchschnittlich einen OTR von weniger als 5 cm³/m²/d/bar aufwies (siehe Abbildung 3).

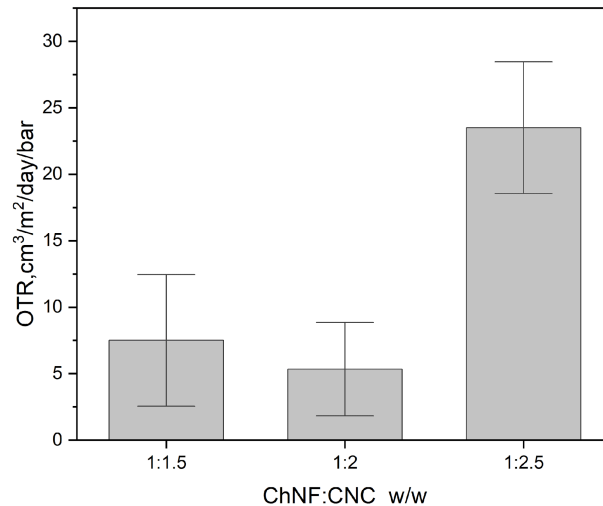


Abbildung 3 A) zeigt den Sauerstoffdurchlässigkeitskoeffizienten (OTR) von Papier beschichtet mit ChNF und CNC in verschiedenen Mischungsverhältnissen.

Die Mischung ermöglichte es, OTR-Werte von 5 cm³/m²/d/bar zu erreichen, während gleichzeitig die Anzahl der Beschichtungen minimiert und das Flächengewicht auf 10 g/m² reduziert wurde. Daher wurde für den Rest des Projektes das Layer-by-Layer-Verfahren nicht weiter verfolgt.

Effekt der Trocknung auf die Sauerstoffbarriere-eigenschaft

Um den Effekt des Trocknungsverfahrens auf die Sauerstoffbarriereigenschaften zu untersuchen, haben wir verschiedene mit einer CNC/ChNF (2:1)-Mischung beschichteten Papiere, in einem Konvektionsofen bei verschiedenen Temperaturen getrocknet. Insgesamt zeigte sich, dass alle verwendeten Temperaturen einen OTR-Wert von unter 3,5 cm³ m⁻² d⁻¹ bar⁻¹ erzielten. Besonders gute Ergebnisse wurden bei einer 5-minütigen Trocknung bei 100°C erzielt, wobei der OTR-Wert durchschnittlich zwischen 1,5 und 1 cm³ m⁻² d⁻¹ bar⁻¹ lag.

Die Oberflächenbeschaffenheit des beschichteten Papiers wurde unter verschiedenen Trocknungsbedingungen und Beschichtungsmethoden mittels eines Profilometers untersucht. Die Beschichtung mit einer CNC/ChNF (2:1)-Mischung ergab im Vergleich zur Layer-by-Layer-Beschichtung eine glattere Oberfläche. Darüber hinaus stellten wir fest, dass das Trocknen der Blätter im Ofen zu einer glatteren Oberfläche führte. Dies führte auch zu einer Verringerung der Variabilität der OTR-Werte im Vergleich zu den Werten, die durch Erhitzen unter Heizröhren erzielt wurden (siehe Abbildung 4).

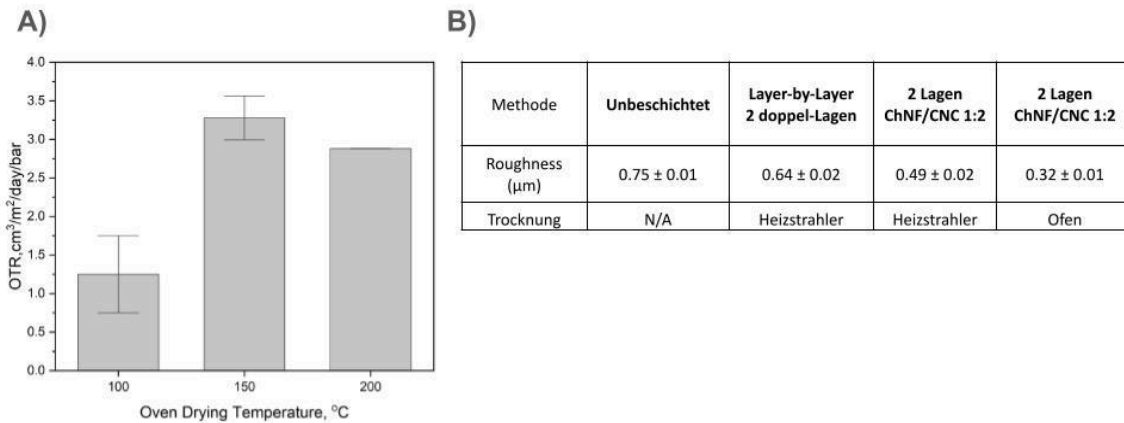


Abbildung 4 A) zeigt den Sauerstoffdurchlässigkeitskoeffizienten (OTR) von Papier beschichtet mit ChNF und CNC bei verschiedene Trockungsverfahren an. B) Eine Tabelle welche die Oberflächenbeschaffenheit (Rauheit) der Beschichteten Papeiere angibt.

Optimierung der Dispersionsbeschichtung mit CNC/ChNF-Mischungen

Obwohl die oben genannten Ergebnisse bezüglich der Sauerstoffbarriereigenschaften vielversprechend sind, stießen wir bei der Herstellung der Beschichtungen auf einige Probleme. Die Messungen der Sauerstoffbarriere, des Gewichts und der Oberflächenbeschaffenheit wurden an Papieren durchgeführt, die eine gute und gleichmäßige Beschichtung aufwiesen. Jedoch erwies sich die Reproduzierbarkeit als schwierig. Wir variierten mehrere Beschichtungsparameter wie die Schichtdicke, die Geschwindigkeit, das Dispersionsvolumen oder auch die Form des Beschichtungswerkzeugs (Stange oder Rakel) und stellten immer wieder die gleichen Probleme fest:

1. Die hohe Viskosität der CNC/ChNF Dispersionen führte zu einer ungleichmäßigen Verteilung aufgrund der langsamen Fließgeschwindigkeit. Luftblasen waren ebenfalls zahlreich in der Dispersion vorhanden, blieben lange erhalten und verursachten bei der Beschichtung Löcher, in denen keine Dispersion aufgetragen wurde.
2. Der hohe Wassergehalt führte dazu, dass das Papier Wasser aus der Mischung aufnahm, was zu Quellungen und Faltenbildung führte. Dies wiederum verlängerte und intensivierte den Trocknungsprozess erheblich. Zudem neigten durchnässte Papiere zum Reißen.
3. Aufgrund der hohen Viskosität konnte der Feststoffanteil (CNC & ChNF) nicht über 10% w/v erhöht werden, um die Dispersion handhabbar zu halten. In den meisten Versuchen blieben wir deutlich unter diesem Wert.

Wir haben auch verschiedene Anpassungen an den Trocknungsverfahren vorgenommen. Wir gingen davon aus, dass eine schnellere und gründlichere Trocknung die Durchnässung des Papiers reduzieren und somit Wellenbildung und Verformungen verringern könnte. Wir haben verschiedene Methoden ausprobiert, darunter normale Lufttrocknung bei Raumtemperatur (mit und ohne Fixierung des Papiers), Trocknung in Heißluftöfen (bei verschiedenen Temperaturen) sowie Kurzwellen-Infrarottrocknung (mit verschiedenen Intensitäten). Keine dieser Trocknungsmethoden führte zu signifikanten Verbesserungen.

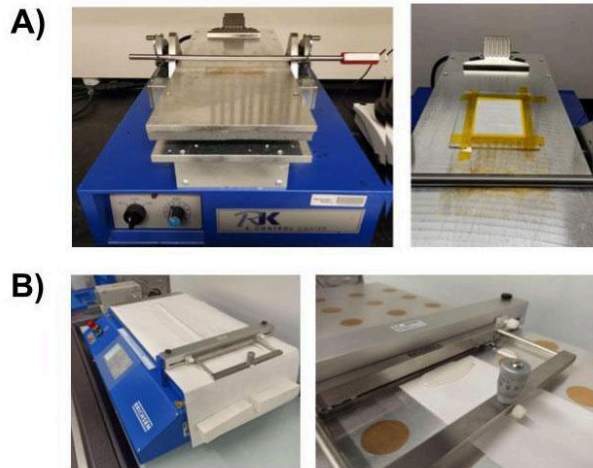


Abbildung 5 zeigt die beiden Dispensionsbeschichtungsverfahren. A) Kolbenstangen-Beschichter B) Rakel-Beschichtung.



Abbildung 6: Beispiel eines beschichteten Papiers mit einer CNC/ChNF (2:1)-Mischung.

A3: Optimierung der Dispersion hinsichtlich Viskosität und Trocknungstemperatur durch Zugabe von Additiven

Obwohl sich zeigte, dass eine CNC/ChNF (2:1)-Mischung unter den richtigen Bedingungen eine Sauerstoffbarriere zwischen durchschnittlich 1.5 und 1 cm³ m⁻² d⁻¹ bar⁻¹ erreichen kann, existieren jedoch einige Probleme. Aus unseren bisherigen Ergebnissen und Beobachtungen haben wir festgestellt, dass einfache CNC/ChNF-Dispersionen aufgrund ihrer hohen Viskosität, ihres hohen Wassergehalts und ihres niedrigen Feststoffanteils für Beschichtungen ungeeignet sind. Um diese Probleme zu lösen, haben wir zahlreiche Additive und Formulierungsvarianten ausprobiert.

Wir haben verschiedene Salze, chaotrope und kosmotrope Substanzen, Detergenzien und Emulgatoren (ionische sowie nichtionische), Chelatoren sowie Säuren und Basen zur pH-Justierung getestet. Darüber hinaus haben wir den Effekt der Beimischung von anderen polaren Lösungsmitteln anstelle von Wasser untersucht. Insgesamt haben wir 37 verschiedene Additive verwendet und ihren Einfluss auf die Viskosität dokumentiert.

Es zeigte sich, dass die Zugabe von Salzen zu einer Verklumpung und einer Erhöhung der Viskosität führte. Andere getestete Substanzen wie Chelatoren, chaotrope und kosmotrope Substanzen, Detergenzien und Emulgatoren hatten keinen signifikanten Effekt auf die Viskosität.

Jedoch war es möglich, die Viskosität durch Erhöhung des pH-Werts zu reduzieren. Die hohe Viskosität der CNC/ChNF-Dispersionen resultiert aus den zahlreichen elektrostatischen Interaktionen zwischen den beiden Polymeren. Die Veränderung des pH-Werts beeinflussen den Protonierungsstatus jeder funktionellen Gruppe, die an den Interaktionen beteiligt ist.

Es wurde beobachtet, dass die Zugabe starker Basen wie NaOH die Viskosität signifikant reduzierte. Da jedoch starke Basen in Wasser gelöste Feststoffe sind, sind diese nicht praktikabel. Daher haben wir auf Ammoniak zurückgegriffen, eine schwache Base, die rückstandsfrei verdampft. Eine Erhöhung des pH-Werts der Dispersion von anfänglich 6-7 auf 12,2 mit Ammoniak reduzierte die Viskosität um mehr als die Hälfte. Bei einer weiteren Erhöhung auf pH 12,6 lag die Viskosität bei 10.254,18 cP, während sie zuvor zwischen 20.000 und 25.000 cP lag.

Ebenfalls versuchten wir, einen Teil des Wassers durch die Zugabe anderer polarer Lösungsmittel wie Ethanol, 1- und 2-Propanol, 1-Butanol, Ethylacetat, Acetonitril oder Ethanolamin zu reduzieren. Obwohl die Verwendung von Alkoholen anfangs vielversprechend aussah, stellte sich heraus, dass durch die Beimischung von Alkoholen die Filmbildung ausblieb. Ohne gleichmäßige Filmbildung auf dem beschichteten Papier kann keine Barriere-Eigenschaft erreicht werden.

In einer Formulierung, in der wir 50 % des Wassers durch Ethanol ersetzen und den pH-Wert auf 12,0 erhöhten, war die Viskosität bereits so gering, dass sie nicht mehr messbar war (<1000 cP). Durch die niedrige Viskosität war die Handhabung beim Papierbeschichten einfach, und die Beschichtung war gleichmäßig. Aufgrund des geringen Wasseranteils war auch das Wellen des Papiers reduziert (siehe Abbildung 7).

Was auf der Abbildung 7 nicht sichtbar ist, ist die raue, sandartige Oberfläche des Papiers. Um die Filmbildungseigenschaften zu überprüfen, nutzten wir diese Formulierung und zogen einen 5 mm starken Film auf einem Papier (Abbildung 8). Bei diesem Versuch wird ersichtlich, dass sich die Dispersion während der Trocknung nicht zu einem gleichmäßigen Film zusammenzieht. Die getrocknete Oberfläche bleibt spröde und rissig. Auch geringere Alkohol konzentrationen verhielten sich so.



Abbildung 7 Verschiedene Perspektiven eines beschichteten Papiers mit CNC/ChNF-Dispersionen (50% Ethanol 50% Wasser, eingestellt auf pH 12.0)

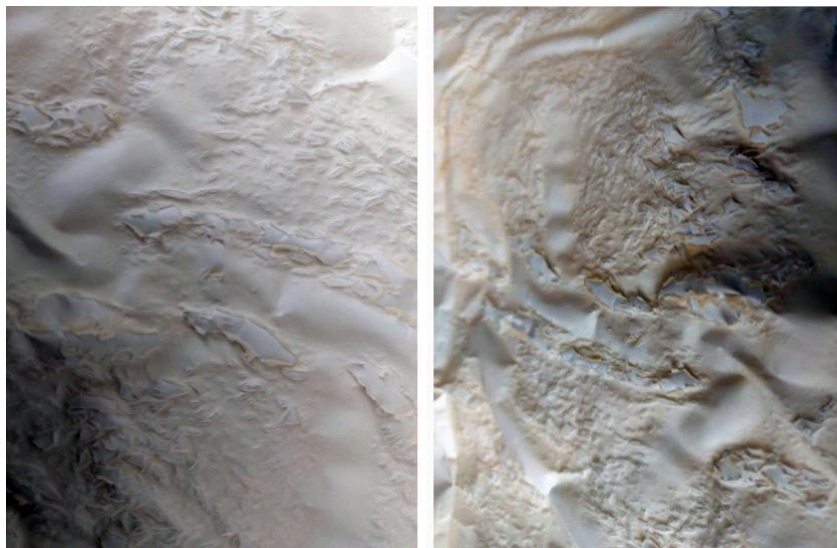


Abbildung 8 Eine 5mm dicke Sicht aus CNC/ChNF-Dispersionen (50% Ethanol 50% Wasser, eingestellt auf pH 12.0).

A4: Qualitätskontrolle durch Durchführung von Materialtests an den erstellten Prototypen in Hinsicht auf deren Maschinengängigkeit (Zielwert: Feststoffgehalt > 50 %, Viskosität 1,500-2,000 cP, OTR von 1 cm³ m⁻² d⁻¹ bar⁻¹ (23 °C, 50 % RH); Zielbereich Zellstofftrag durch Rezyklierung als Papierprodukt 90 %)

Leider haben wir unsere gesetzten Ziele nicht erreicht. Unsere modifizierte Rezeptur der Dispersion, bei der der Wasseranteil durch andere Lösungsmittel ersetzt und die Viskosität durch eine Erhöhung des pH-Werts reduziert wurde, zeigte jedoch keine film-bildende Eigenschaften. Eine einfache Erhöhung des pH-Werts führte zwar zu einer Viskositäts-reduktion bei gleichbleibenden Filmbildeigenschaften, jedoch lagen wir deutlich über dem angestrebten Bereich von 1.500 - 2.000 cP.

Eine CNC/ChNF (2:1) Dispersion erreichte unter optimierten Beschichtungs- und Trocknungsparametern eine Sauerstoffdurchlässigkeitsrate (OTR) von 1 - 1.5, was nur leicht über unserem Ziel lag. Jedoch traten bei der Verwendung dieser Dispersion einige Probleme aufgrund des hohen Wasseranteils, des geringen Feststoffanteils und der hohen Viskosität auf. Ein besonders ausgeprägtes Problem war das starke Quellen und verformen des Papiers (siehe Abbildung 6).

A5: Synthese von 2 Kilogramm Zelluloseester für die Extrusionsbeschichtung zur Bestimmung der Verarbeitungseignung

Zusammen mit unserem Partner VTT ist es uns gelungen, vier verschiedene Zellulose-Fettsäureester zu synthetisieren. Insgesamt wurden von jedem Ester zwischen 2 und 3 kg hergestellt. Für die Synthese der Ester musste die Zellulose zunächst vorbehandelt werden. Dies erfolgte entweder durch Ozonbehandlung oder durch enzymatischen Abbau. Das resultierende Molekulargewicht, die Polydispersität sowie die Viskosität wurden anschließend bestimmt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 Eigenschaften der Zellulose vor und nach der Vorbehandlung

Zellulose Substrat	Viskosität [ml/g]	Molekulargewicht Durchschnitt [kDa]	Molekulargewichts Verteilung [kDa]	Polydispersität
Unbehandelt	450	400	42	9,9
Ozon behandelt	100	52	12	4,8
Enzymatisch behandelt	270	220	18	11,8

Die resultierende vorbehandelte Zellulose wurde dann mit C8- (Caprylsäure) oder mit C16- (Palmitinsäure) Fettsäuren verestert (Siehe Abbildung 9).

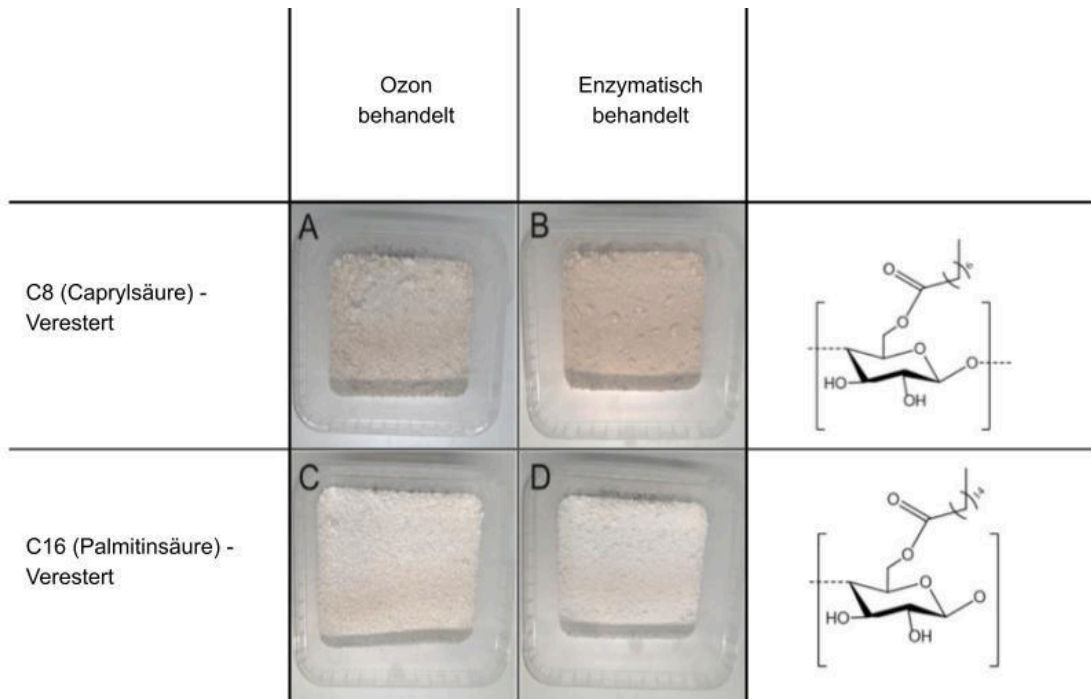


Abbildung 9 zeigt die gereinigten und getrockneten Zellulose-Fettsäureester. A und B wurden mit C8 (Caprylsäure) verestert, C und D wurden mit C16 (Palmitinsäure) verestert. A und C wurden zuvor mit Ozon behandelt, während B und D enzymatisch vorbehandelt wurden.

Tabelle 2 DS-Werte (Substitutionsgrad) der synthetisierten Ester

Zellulose Vorbehandlung	Fettsäure	DS-Wert
Ozon behandelt	C8	1,2
Enzymatisch behandelt	C8	1,2
Ozon behandelt	C16	1,1
Enzymatisch behandelt	C16	1,0

A6: Herstellung des Granulats im kleinen Doppelschneckenextruder

Für die Extrusionsversuche im Labormaßstab war es notwendig, die Zellulose-Fettsäureester zu pelletieren. Hierfür wurde ein Berstorff ZE 25/33D Doppelschneckenextruder verwendet. Die hergestellten Pellets sind in Abbildung 10 dargestellt.

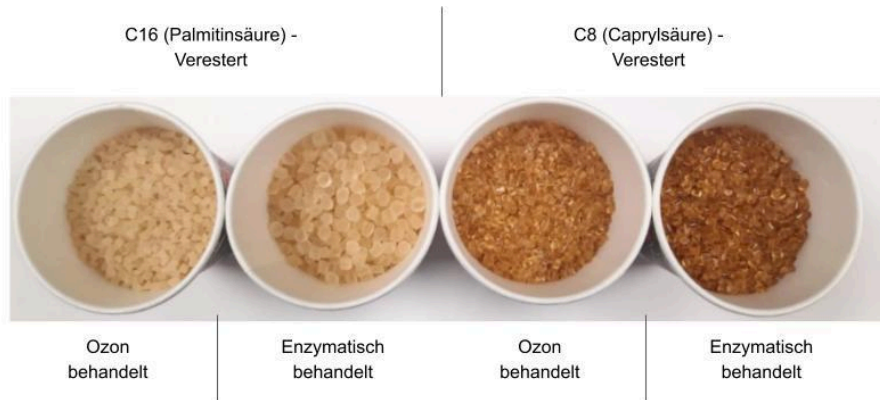


Abbildung 10 Zellulose-Fettsäureester Pellets

A7: Extrusionsbeschichtung des Granulats auf Papier mittels eines Standard-Extrusionsbeschichters für industrielle Kleinmaßstäbe (Brabender, bis zu 100 DIN-A4-Blätter)

Mit den unter Punkt A6 hergestellten Pellets führten wir im Anschluss Beschichtungsexperimente durch. Hierzu wurde ein Brabender Plasti-Corder Lab-Station Extruder mit einer einfachen 19-mm-Schraube verwendet. Wir testeten zwei verschiedene Papiere als Substrate.

Generell war zu beobachten, dass die mit C16 veresterte Zellulose im Vergleich zum C8-Ester eine deutlich höhere Schmelztemperatur aufwies. Ebenfalls wies die geschmolzene, mit C16 veresterte Zellulose eine hohe Viskosität und einige nicht geschmolzene Partikel auf, was die Handhabung deutlich erschwerte und zu ungleichmäßigen Filmen führte. Die Adhäsion an den beiden getesteten Papieren war schlecht bis gar nicht vorhanden. Die extrudierten Filme ließen sich nach der Beschichtung ohne Beschädigung der Papiere wieder abziehen. Die Filme der mit C16 veresterten Zellulose erschienen zudem milchig und wachs-artig (Siehe Abbildung 11).

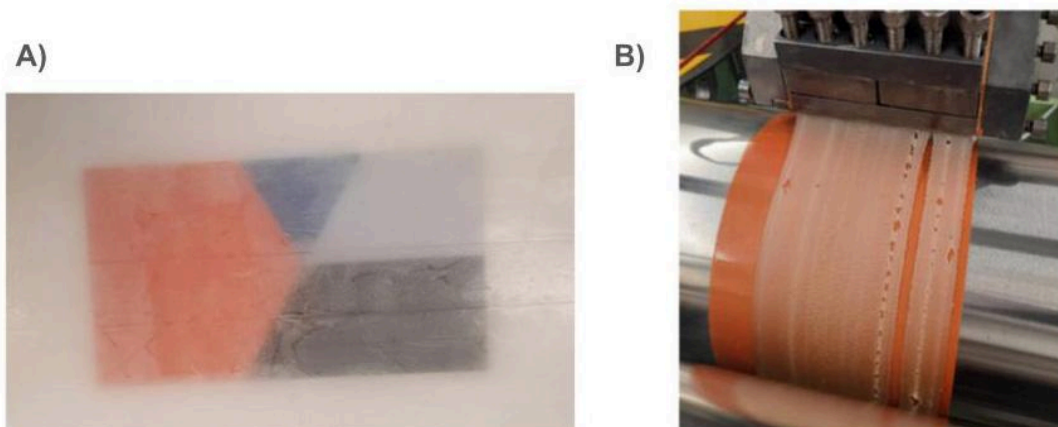


Abbildung 11: Filmbildung und Papierbeschichtung von Zellulose-Fettsäureester (C16 Palmitinsäure). A) Film eines Zellulose-Fettsäureesters (vorbehandelt mit Ozon), auf einem farbigen Hintergrund, um die Transparenz zu illustrieren. B) Zellulose-Fettsäureester (vorbehandelt durch enzymatischen Abbau), beschichtet auf Papier.

Die hergestellten Filme der mit C8 veresterten Zellulose wiesen eine deutlich bessere Qualität auf. Sie waren gleichmäßiger und transparenter. Ebenso konnte eine bessere, wenn auch nicht vollständige, Haftung an den Papiersubstraten beobachtet werden (Abbildung 12).

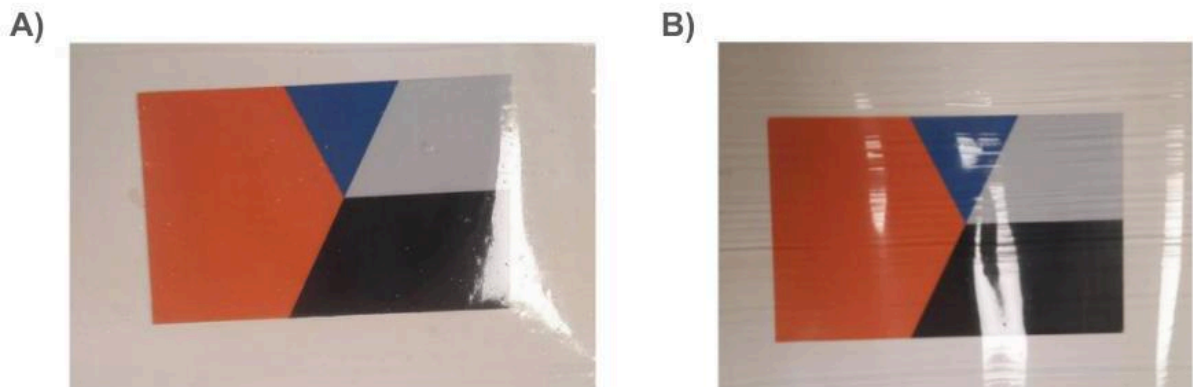


Abbildung 12: Filmbildung von Zellulose-Fettsäureester (C8 Caprylsäure). A) Film eines Zellulose-Fettsäureesters (vorbehandelt mit Ozon), auf einem farbigen Hintergrund, um die Transparenz zu illustrieren. B) Film eines Zellulose-Fettsäureesters (vorbehandelt durch enzymatischen Abbau), auf einem farbigen Hintergrund.

A8: Optimierung der Extrusionsbeschichtung hinsichtlich des Fließverhaltens und der Heißsiegelgeschwindigkeit durch die Zugabe von Additiven.

Um die unter Punkt A7 hergestellten Filme und Beschichtungen zu erzeugen, waren einige Optimierungen und Anpassungen der Geräteparameter erforderlich. Zu diesem Zeitpunkt des Projekts hatten wir jedoch noch keine Additive eingesetzt. Basierend auf den Beobachtungen dieser ersten Laborversuche konsultierten wir anschließend unsere Berater und erstellten eine Liste möglicher Additive, die wir in den folgenden Studien testeten.

A9: Qualitätskontrolle durch Durchführung von Materialtests an den Prototypen in Hinsicht auf deren Maschinengängigkeit (*Zielwerte: WVTR 1 g \times mm/m²/day/kPa, Heißsiegelfestigkeit 300 N/m bei 0.1 s, 150°C, 300 kPa*)

Die Wasserbarriereigenschaften sowie die Heißsiegelfestigkeit wurden bestimmt. In Abbildung 13 sind die Wasserbarriereigenschaften der Filme dargestellt. Da die meisten der hergestellten Filme keine ausreichende Haftung an dem Papiersubstrat aufwiesen, wurden sie alleinstehend getestet. Nur die C8-Veresterung mit Ozonvorbehandlung zeigte eine ausreichende Adhäsion an dem Papiersubstrat. Die entstandenen Filme wiesen alle unterschiedliche Dicken auf, weshalb wir für diese Studie eine Normalisierung auf 100 μ m vorgenommen haben.

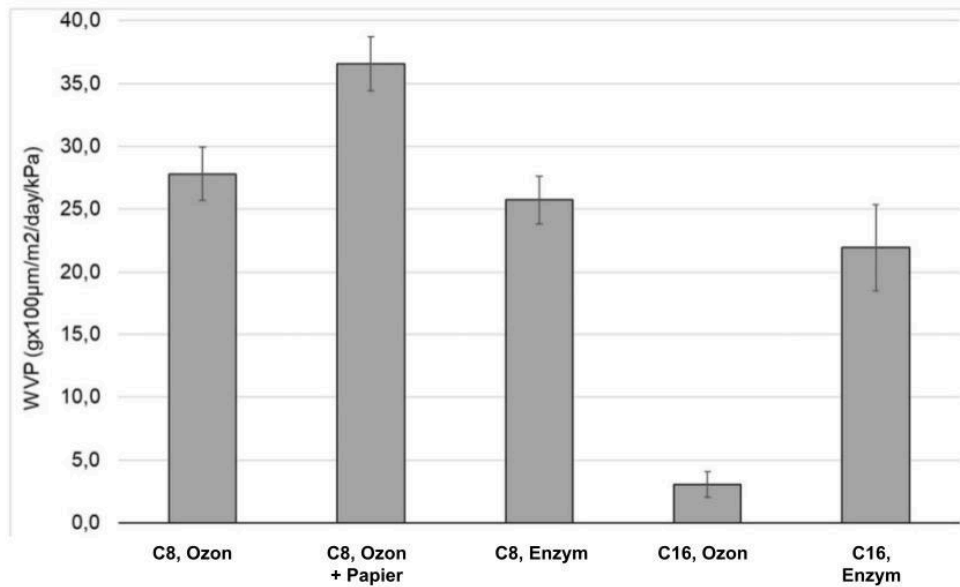


Abbildung 13: WVP-Werte getesteter Folienproben. (Normalisiert auf 100 µm Filmdicke).

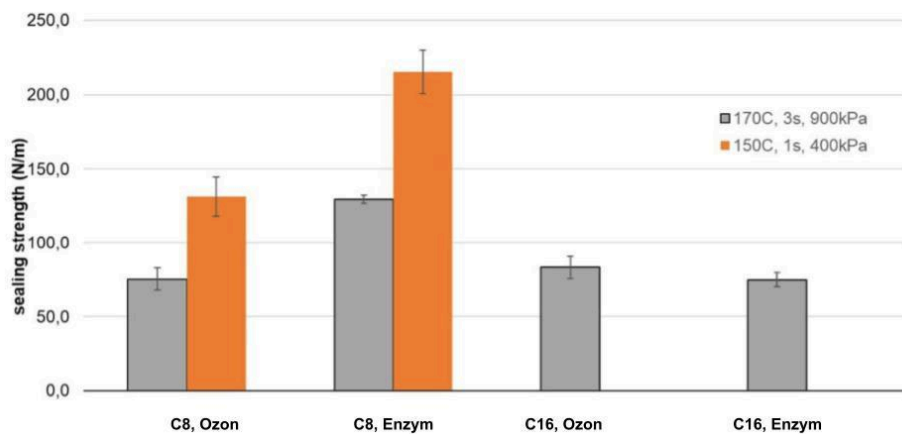


Abbildung 14 Siegelfestigkeiten getesteter Zellulose-Fettsäureester-Folienproben.

Ergebnisse: MS1 (März 2023): Qualitätskontrolle der Verfahren und Eignung des Granulats und der Dispersion für die Extrusions- und Dispersionsbeschichtung für die Demonstrationsanlagen

Bei unseren ersten Versuchen mit der Extrusionsbeschichtung von Zellulose- Fettsäureestern traten einige Probleme auf.

- Insbesondere die C16-Ester wiesen einen hohen Schmelzpunkt auf und enthielten einige nicht geschmolzene Partikel, was die Erstellung gleichmäßiger Filme erschwerte.
- Alle hergestellten Ester wiesen schlechte Haftungseigenschaften am Papiersubstrat auf.

- Wir verfehlten knapp die angestrebten Wasserbarriereigenschaften von WVTR 1 gxm/m²/d/kPa. Der mit Ozon behandelte C16-Ester zeigte bei einer Normalisierung auf eine Filmdicke von 100 µm einen durchschnittlichen WVTR-Wert von 2,5 gxm/m²/d/kPa.
- Die Heißsiegelfähigkeit blieb ebenfalls unter den gewünschten Werten. Am besten schnitt hier der C8-Ester mit enzymatischer Vorbehandlung ab. Hier konnte eine Siegelstärke von durchschnittlich 225 N/m beobachtet werden, wenn das Siegeln bei 150°C für 1 Sekunde und unter 400 kPa Druck erfolgte.

AP3: Dispersions- & Extrusionsbeschichtung mit der Demonstrationsanlage (TRL 6)

Zeitraum: 01.04.2023 - 30.04.2023; Personenmonate von one • five: 1,5

A1: Synthese von 6,25 Kilogramm der geeigneten CNC-ChNW-Mischung aus AP2

Für die Durchführung der im Folgenden erläuterten Experimente haben wir insgesamt 13,4 kg CNC/ChNF-Dispersion hergestellt.

A2: Synthese von 10 Kilogramm des geeigneten Zelluloseesters aus AP2

Basierend auf den vorangegangenen Experimenten entschieden wir uns, mit C8-veresterter Zellulose mit enzymatischer Vorbehandlung weiterzuarbeiten. Bei diesem Ester beobachteten wir die beste Handhabbarkeit und die beste Adhäsion an den Papiersubstraten.

Für die weiteren Versuche haben wir zusammen mit unserem Partner VTT in vier Chargen insgesamt 105 kg vor der Pelletierung und 96 kg nach der Pelletierung synthetisiert. Die enzymatisch vorbehandelte Zellulose wies ein durchschnittliches Molekulargewicht von 218 kDa mit einer Molekulargewichtsverteilung von 18 kDa und einer Polydispersität von 12,2 auf. Der synthetisierte C8-Ester hatte in allen vier Chargen durchschnittlich einen DS-Wert von 1,2.

A3: Beschichtung einer Papierrolle in der Demonstrationsanlage über eine mittelmaßstäbiger Nassbeschichtungsanlage (SutCo line, 50 m x 0,5 m Papierrolle) mit der CNC-ChNW-Mischung

Nach Absprache mit unseren Partnern am Georgia Institute of Technology planten wir eine Roll-to-Roll-Beschichtung an der Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW) durchzuführen. Die Annahme dabei war, dass die kontinuierliche Spannung auf dem Papier eine Verformung oder Wellung verringern oder verhindern würde. Darüber hinaus war und ist unser Ziel, die Technologie näher an die Marktreife heranzuführen. Der Übergang von der Dispersionsbeschichtung im Labormaßstab zur Roll-to-Roll-Verarbeitung an einer Pilotanlage ist hierbei ein konsequenter Schritt zur Skalierung und Industrialisierung.

Bei Verwendung der Schlitzdüsen-Beschichtung wurden zwei Beobachtungen gemacht:

1. Ein kontinuierlicher Fluss aus Dispersion über die gesamte Düse konnte nicht erreicht werden.
2. Die Dispersion hinterließ ein welliges Muster auf dem Papier, bestehend aus regelmäßig wiederkehrenden, deutlich sichtbaren Streifen mit hohem Nässegrad, gefolgt von Streifen mit wenig Feuchtigkeit.

Aufgrund dieser genannten Probleme wechselten wir von Schlitzdüsen zu einem Rakel. Die Verwendung eines Rakels führte zu deutlich besseren und gleichmäßigeren Beschichtungs-Ergebnissen (Abbildung 15).

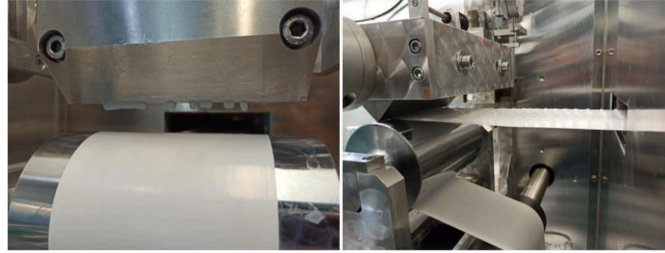


Abbildung 15 CNC/ChNF- Dispersion Beschichtung mittels Raker

Jedoch bestanden die Probleme bei der Trocknung fort. Selbst bei intensiver Heißlufttrocknung mit gleichzeitigem Zug oder Straffung des Papiers ergaben sich starke Formänderungen und Wellen (Abbildung 16). Das Papier wellte sich vom Rand her ein, was sich auch durch Intensivierung der Trocknung nicht verhindern ließ. Durch das Falten des Papiers musste der Prozess abgebrochen werden.

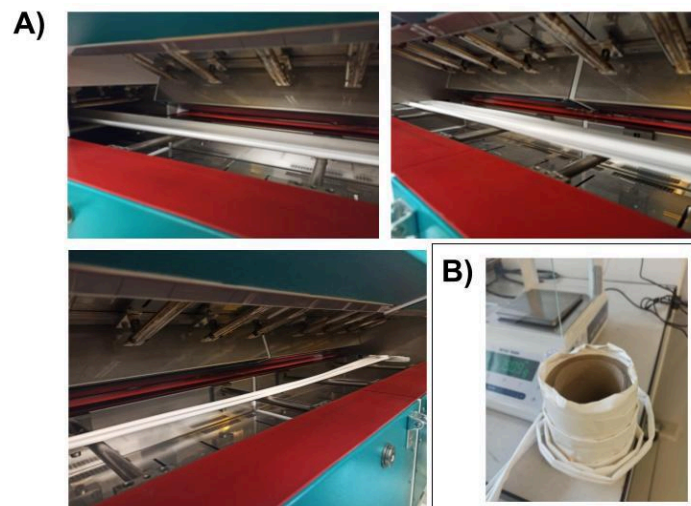


Abbildung 16 A) CNC/ChNF- Dispersion beschichtetes Papier in der Heißlufttrocknung. B) Getrocknetes und beschichtetes Papier aufgerollt.

A4: Beschichtung der vorbeschichteten Papierrolle in der Demonstrationsanlage über einen Extrusionsbeschichter (Plasco, 50 m x 0,5 m Papierrolle, Geschwindigkeit 20 m/min) mit dem Zelluloseester

A5: Optimierung der Zusammensetzung der Dispersions- und Extrusionsschichten hinsichtlich ihrer Maschinengängigkeit durch die Zugabe von geeigneten Additiven (mindestens 2 Iterationen)

A6: Durchführung von Materialtests am Prototypen hinsichtlich Adhesion, WVTR, OTR und Siegfähigkeit

Der frisch synthetisierte C8-Zellulose-Fettsäureester wurde verwendet, um weitere Studien durchzuführen. Dabei haben wir den Einfluss verschiedener Additive und

Oberflächenmodifikationsmethoden getestet. Zunächst konnten wir beobachten, dass sich der neu synthetisierte C8-Zelluloseester ähnlich verhält wie die zuvor synthetisierte Charge. Am Problematischsten war weiterhin, die geringe bis nicht vorhandene Adhäsion an dem Papiersubstrat. Auch das Testen weiterer Papiere (insgesamt vier verschiedene Substrate) zeigte keine Verbesserung.

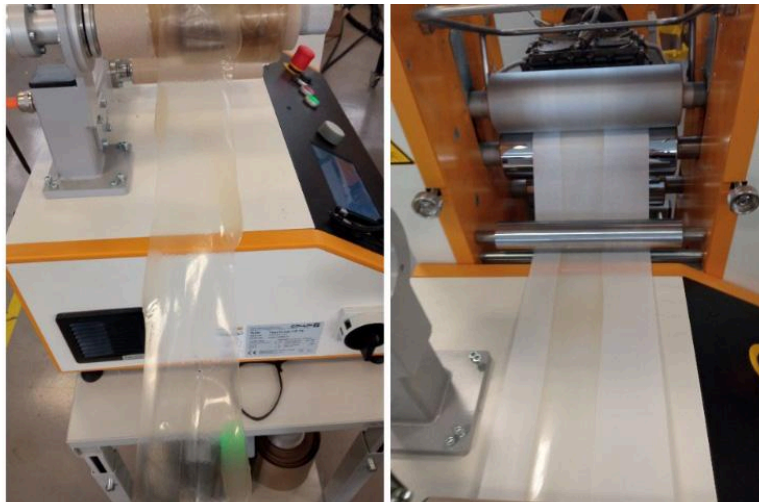


Abbildung 17 Papierbeschichtungsversuche mit C8-Zellulose-Fettsäureestern

Um eine bessere Adhäsion zu erreichen, haben wir den Einfluss verschiedener Additive getestet. Die verwendeten Additive und die hergestellten Mischungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Der C8-Zelluloseester und die Additive wurden mithilfe eines Co-rotierenden Doppelschneckenextruders gemischt und pelletiert. In Abbildung 18 sind die hergestellten Pellets dargestellt.

Tabelle 3 Polymer-Mischungen mit Additiven

Mischung	Beschreibung		
	C8 Zellulose-Ester Anteil [%]	Additive Anteil	Additive
1	80%	20%	Maleinsäureanhydrid [MA]
			Graphen [g]
			Polypropylen [PP]
2	95%	5%	Maleinsäureanhydrid [MA]
3	90%	10%	Acetyl Tributyl Citrate [ATBC]
4	94,10%	5,9%	Maleinsäureanhydrid [MA]
			2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane

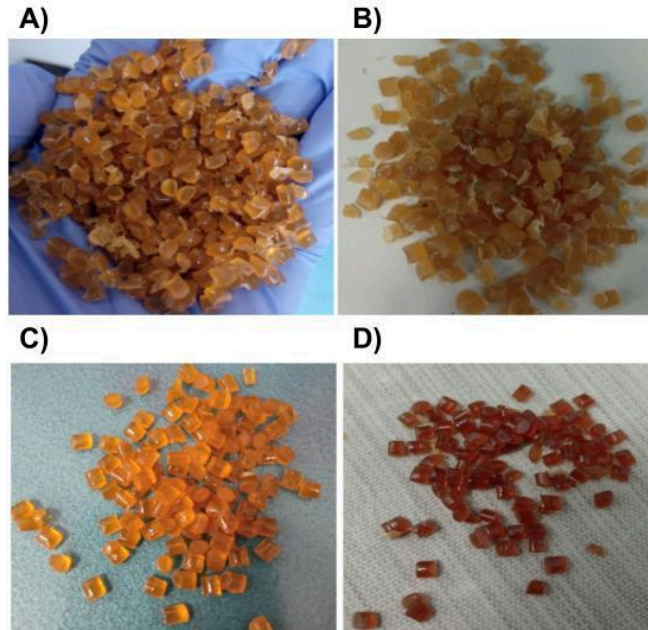


Abbildung 18 C8-Zellulose-Fettsäureester Pellets mit verschiedenen beigemischten Additiven. A) Mischung 1 - Maleinsäureanhydrid [MA], Graphen und Polypropylen; B) Mischung 2 - Maleinsäureanhydrid [MA]; C) Mischung 3 - Acetyl Tributyl Citrate [ATBC]; D) Mischung 4 - Maleinsäureanhydrid [MA] und 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane

Wir führten anschließend Beschichtungsexperimente mit den additivierten C8-Zellulose-Fettsäureestern durch. Trotz der Anpassung der Beschichtungsparameter, der Verwendung verschiedener Papiersorten und der Anwendung einer Corona-Behandlung zur Modifikation der Papieroberfläche blieben die Probleme bestehen: Die Adhäsion der C8-Zellulose-Fettsäureester auf dem Papier war gering bis nicht vorhanden, und wir beobachteten ein schlechtes Schmelzverhalten der additivierten C8-Zellulose-Fettsäureester. Selbst die Verwendung von Grundierungen auf dem Papier führte zu keiner Verbesserung. Insgesamt zeigte sich, dass die Zugabe der gewählten Additive die Maschinengängigkeit nicht verbesserte und in mancher Hinsicht sogar verschlechterte.

AP4: Skalierung der Dispersions- & Extrusionsbeschichtung auf der Pilotanlage (TRL 7)

Zeitraum: 01.06.2023 - 31.07.2023; Personenmonate von one • five: 1,5

A1: Beschichtung des Papiers in der Pilotanlage (*5.000-m-Papierrolle, Geschwindigkeit 200 m/min*)

Aufgrund der oben genannten Probleme war es uns weder möglich noch wäre es sinnvoll gewesen, mit dem Hochskalieren der Technik fortzufahren.

A2: Synthese von 63 Kilogramm der geeigneten, additvierten CNC-ChNW-Mischung aus AP4

Bis zum Ende des Projekts konnten wir keine zuverlässige Rezeptur für eine CNC/ChNF-Dispersion entwickeln, die sich für die Papierbeschichtung im industriellen Maßstab eignet. Die zuletzt verwendete Formulierung erwies sich als weitgehend ungeeignet. Daher haben wir auch auf die Herstellung größerer Mengen dieser Dispersion verzichtet.

A3: Synthese von 100 Kilogramm des geeigneten, additvierten Zelluloseesters aus AP4

A4: Optimierung der Zusammensetzung der Extrusions- und Dispersionsschichten hinsichtlich ihrer Maschinengängigkeit durch die Zugabe von Additiven (mindestens 2 Iterationen)

C8-Zellulose-Fettsäureester Reinigung

Bis zu diesem Zeitpunkt gelang es uns nicht, die C8-Zellulose-Fettsäureester zuverlässig und skalierbar auf ein Papiersubstrat zu beschichten. Darüber hinaus bestand der Verdacht, dass die von uns verwendete Charge möglicherweise verunreinigt war. Während der Beschichtungsversuche, die unter AP 3 beschrieben wurden, bemerkten wir bei der Erhitzung der Polymerpellets immer wieder einen unangenehmen Geruch, der an Pyridin erinnerte. Da die zu entwickelnde Verpackung auch für Lebensmittel und andere sensible Waren eingesetzt werden sollte, beschlossen wir, zur Qualitätssicherung eine Studie in Auftrag zu geben, um mögliche Verunreinigungen nachzuweisen.

Wir wandten uns mit dieser Fragestellung an das Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV. Die Pellets wurden mittels Headspace-Gaschromatographie (HS-GC) in Verbindung mit Massenspektrometrie (MS) und einem Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Abbildung 19 zeigt das HS-GC-MS Chromatogramm.

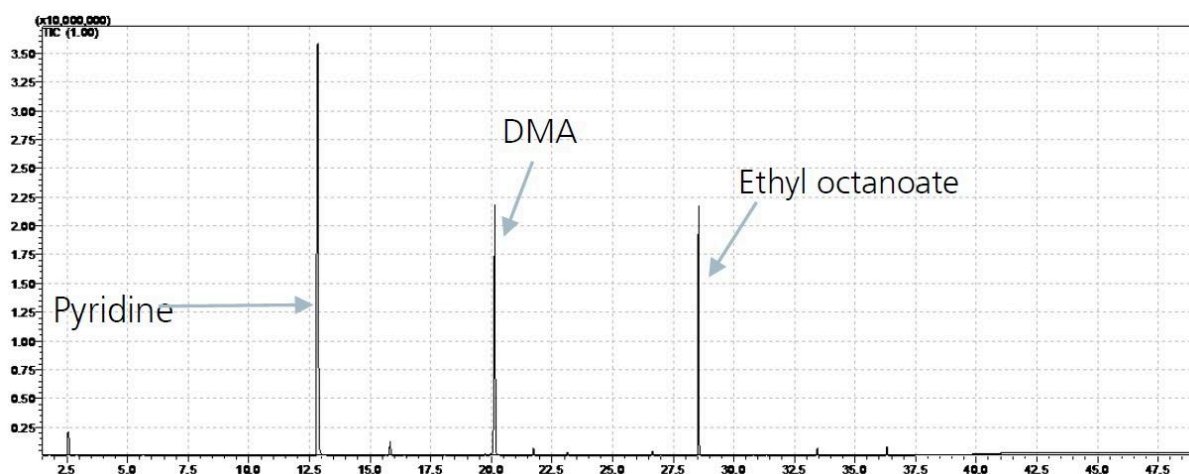


Abbildung 19: Analyse der C8-Zellulose-Fettsäureester-Pellets mittels Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Die Identifizierung der Peaks erfolgte durch den Abgleich mit Datenbanken.

Rückstände von Pyridin, N,N-Dimethylacetamid (DMA) und Ethyloctanoat konnten identifiziert werden. Diese drei Substanzen stammen aus der Veresterungsreaktion und sind aufgrund ihrer Toxizität problematisch für die weitere Verwendung der C8-Zellulose-Fettsäureester. Es besteht auch die Möglichkeit, dass diese Kontaminationen die Materialeigenschaften des Zelluloseesters beeinflussen.

Wir testeten daraufhin Methoden zur Entfernung der Störsubstanzen. Da es sich hierbei um flüchtige Substanzen handelt, trockneten wir die Pellets über mehrere Stunden bei 130°C und 170°C unter ständiger Umwälzung im Vakuum. In Abbildung 20 ist die Abnahme der Störsubstanzen durch die durchgeführten Reinigungsschritte dargestellt. Eine Trocknung bei 170°C und im Vakuum konnte nach semi-quantitativer Auswertung zu einer Reduktion von Pyridin um 99,8 %, von DMA um 94 % und von Ethyloctanoat um 60 % führen.

Die durchgeführte Reinigungsmethode hat sich als effizientes Mittel erwiesen, um die unerwünschten Kontaminationen aus dem C8-Zellulose-Fettsäureester zu entfernen.

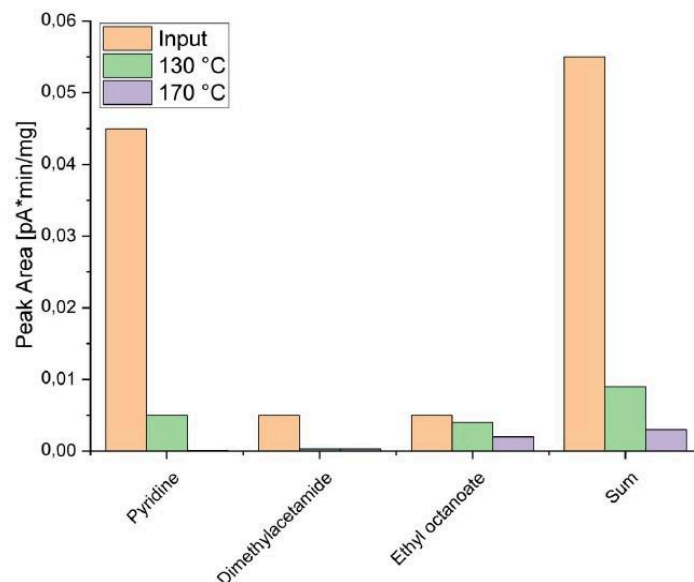


Abbildung 20 zeigt eine semi-quantitative Auswertung der Stoffmengen der drei identifizierten Verunreinigungen. "Input" stellt die unbehandelte Probe dar. "130°C" und "170°C" beschreiben die beiden Reinigungsschritte bei 130°C bzw. 170°C.

C8-Zellulose-Fettsäureester Materialeigenschaften

Nachdem wir eine effiziente Methode zur Reinigung der C8-Zellulose-Fettsäureester gefunden hatten, entschieden wir, anstatt weitere Skalierungsexperimente durchzuführen, wieder auf einen kleineren Maßstab zurückzugehen. Trotz zahlreicher Versuche, verschiedener Apparateinstellungen, Parameter, die Zugabe verschiedener Additive, die Verwendung verschiedener Papiere und Beschichtungen sowie Oberflächenmodifikationsverfahren zu testen, um eine robuste Beschichtung herzustellen, waren wir bisher nicht erfolgreich.

Deshalb haben wir uns an den MaterialsXpertise Wissenschaftsdienstleister gewandt und eine Studie im Labormaßstab geplant. Mit diesen Untersuchungen hoffen wir, ein besseres Verständnis für das Material zu erlangen und letztendlich eine Lösung für unsere Beschichtungsprobleme zu finden. Ebenfalls wollten wir untersuchen, ob die nachgewiesenen

Verunreinigungen durch Pyridin, N,N-Dimethylacetamid (DMA) und Ethyloctanoat Einfluss auf die Verarbeitbarkeit nehmen.

Thermische Analyse

Bei den Beschichtungsexperimenten beobachteten wir immer wieder das Auftreten von nicht geschmolzenen Partikeln. Um eine bessere und homogenere Schmelze zu erreichen, fertigten wir eine thermogravimetrische Analyse an, um zu testen, wie hoch die Temperatur sein kann, ohne eine thermisch bedingte Degradation des Polymers zu verursachen. Abbildung 21 zeigt die Thermogramme der C8-Zellulose-Fettsäureester mit und ohne vorherige Reinigungsschritte bei 130°C bzw. 170°C. Aus dieser Studie ging hervor, dass eine Degradation der Proben unabhängig von vorangegangenen Reinigungsschritten ab 250°C auftritt.

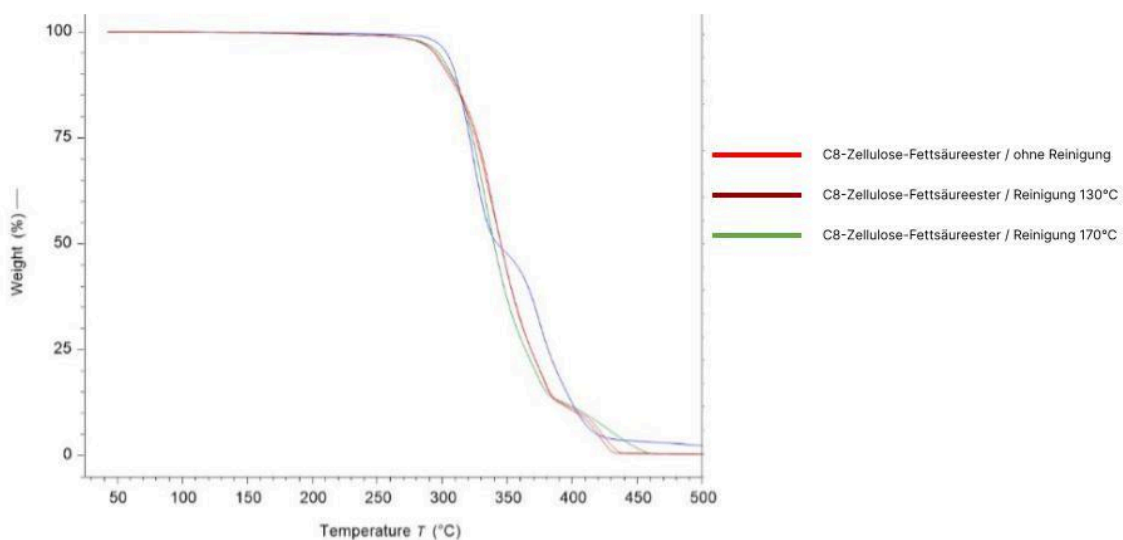


Abbildung 21 Thermogramme der C8-Zellulose-Fettsäureester mit und ohne vorheriger Reinigungsschritte bei 130°C bzw. 170°C

Für die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wählten wir basierend auf den vorangegangenen Ergebnissen eine Temperaturspanne bis 200°C. Die DSC-Messung besteht aus vier Temperaturscans: einem Erwärmungsscan, einem Abkühlscan sowie einem zweiten Erwärmungs- und Abkühlscan. Der zweite Erwärmungsscan dient der Bestimmung der Glasübergangstemperatur oder Schmelztemperatur. Die Kurven werden in Abbildung 22 dargestellt.

Aus den Kurven geht hervor, dass der C8-Zellulose-Fettsäureester unabhängig vom Reinigungsgrad kaum thermische Effekte aufweist. Darüber hinaus waren die Kurven aller drei Reinigungsgrade nahezu identisch und zeigten keine deutlichen Peaks oder Übergänge. Eine klare Schmelztemperatur konnte aus den durchgeführten Analysen nicht abgeleitet werden.

Jedoch zeigte die Baseline der Kurve beim zweiten Aufheizen eine leichte Verschiebung. Durch die Bestimmung des Mittelpunkts mithilfe der Tangentenmethode wurde die Glasübergangstemperatur bestimmt, die bei 90,73 °C lag.

Auf Grundlage dieser Erkenntnis kann nun ein Temperaturfenster definiert werden, innerhalb dessen der C8-Zellulose-Fettsäureester verarbeitet werden kann. Normalerweise sollte dieses Fenster mindestens 25°C über der Glasübergangstemperatur und unterhalb der Zersetzungstemperatur liegen. Somit liegt das Verarbeitungsfenster zwischen 115°C und 235°C.

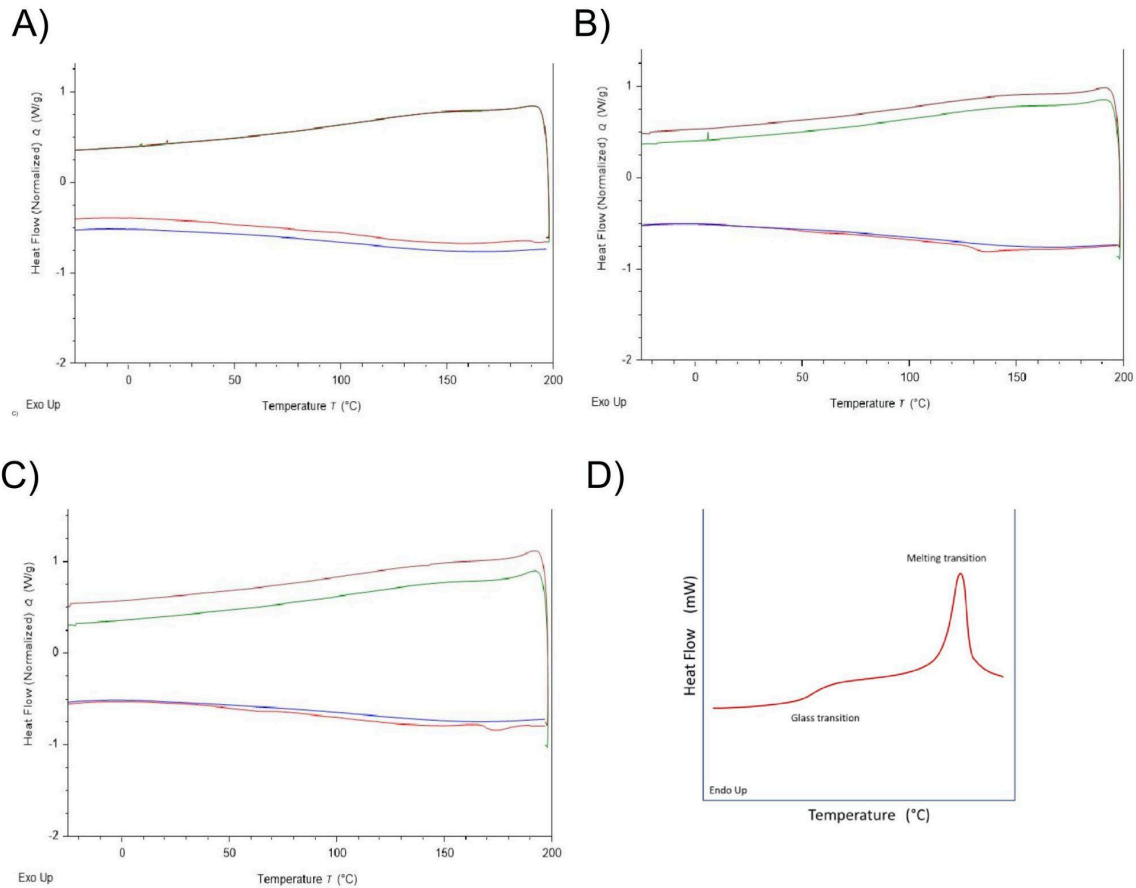


Abbildung 22 zeigt die DSC-Kurven für den C8-Zellulose-Fettsäureester. A) Ohne Vorreinigung, B) nach der Reinigung bei 130°C und C) nach der Reinigung bei 170°C. Die erst und zweit Erwärmungsscans sind rot bzw. blau dargestellt, während die erst und zweit Abkühlscans grün bzw. braun sind. D) zeigt eine Muster-Kurve eines Erwärmungsscans und markiert den Glasübergangspunkt und Schmelzpunkt.

A5: Durchführung von Materialtests am Prototypen hinsichtlich Adhesion, WVTR, OTR und Siegelfähigkeit

Wir konnten keinen entsprechenden Prototyp herstellen. Aus diesem Grund konnten auch keine Materialtests durchgeführt werden.

AP5: Material- & Produkteigenschaften

Zeitraum: 01.08.2023 -31.08.2023; Personenmonate von one • five: 1,6

A1: Messung von mechanischen und thermischen Eigenschaften (Zugprüfung, Druckprüfung, Durchstoßfestigkeit, Schlag- und Kerbschlagfestigkeit, Siegelfestigkeit)

A2: Genaue Bestimmung der Auswirkungen in der Kreislaufwirtschaft (Repulpability und Biodegradation)

A3: Beschichtung einer Papierrolle in der Demonstrationsanlage über eine mittelmaßstäbiger Nassbeschichtungsanlage

(SutCo line, 50 m x 0.5 m Papierrolle) mit der CNC-ChNW-Mischung

- Aufgrund der oben genannten Probleme war es uns nicht möglich diesen Punkt anzugehen.

A4: Messung der Barriereigenschaften (WVTR, OTR)

Ergebnisse: MS4 (August 2023): umfangreicher Material- und Produkttests; Ergebnisbericht

- Es gelang nicht, einen entsprechenden Prototypen herzustellen, weshalb die WVTR- und OTR Messungen nicht durchgeführt werden konnten.

Erfolgskontrollbericht

Im Rahmen des IHBV-Projektes arbeiteten wir systematisch an der Entwicklung bzw. Skalierung einer Hochbarriereverpackung basierend auf nachhaltigen Biopolymeren. Die Struktur der Verpackung beinhaltet drei Schichten: 1. Zellulose-Ester, 2. Zellulose-Nanokristalle-Chitin-Nanofasern-Mischung und 3. handelsübliches FSC-zertifiziertes Papier. Insgesamt war es uns nicht möglich, innerhalb der veranschlagten Zeit und mit den bewilligten Ressourcen diese Verpackung zu realisieren und zu skalieren. Wir beobachteten bei den einzelnen Schichten diverse Schwierigkeiten, welche die Skalierung erschweren bzw. zum gegenwärtigen Zeitpunkt unmöglich machen. Im Folgenden werden wir die Erkenntnisse aus dem Forschungsvorhaben erläutern und eine Prognose abgeben.

Zellulose-Fettsäure-Ester

Erfolge:

Im Labormaßstab konnten insgesamt vier verschiedene Zelluloseester hergestellt werden (zwei mit C8- und zwei mit C16-Veresterung). Dabei stellten wir von jedem Zelluloseester 2-3 kg her und pelletierten sie. Es gelang uns, transparente Folien aus dem C8-Zellulose-Fettsäureester herzustellen, die weitgehend gleichmäßig waren und wenige Löcher aufwiesen.

Die Synthese des vielversprechendsten Zellulose-Fettsäureesters (enzymatisch vorbehandelte Zellulose mit C8-Fettsäure verestert) konnte auf 100 kg skaliert werden. Dabei wurden insgesamt vier Chargen mit jeweils rund 25 kg in einem Ansatz synthetisiert. Wir konnten einige Verunreinigungen in den Pellets identifizieren, die aus dem Syntheseprozess stammen. Wir haben eine einfache und skalierbare Methode entwickelt, um diese Verunreinigungen effizient zu entfernen.

Wir dokumentierten ein thermisches Profil für den C8-Zellulose-Fettsäureester. Dabei ergaben sich folgende Kenngrößen:

- Die Zersetzung erfolgt ab 250°C.
- Der Glasübergangspunkt liegt bei 90,73°C.
- Ein klarer Schmelzpunkt konnte unterhalb des Zersetzungspunkts nicht festgestellt werden.
- Verunreinigungen, die noch aus der Synthese stammen, haben keinen Einfluss auf das thermische Verhalten.

Unsere Erkenntnisse:

- C8-Zellulose-Fettsäureester bilden transparente und gleichmäßige Filme, während C16-Zellulose-Fettsäureester ungleichmäßige und weniger transparente Filme bilden.
- Die aus den synthetisierten Zellulose-Fettsäureestern hergestellten Filme haften kaum bis gar nicht auf Papier.
- Alle Filme weisen WVTR-Werte von 35 bis 2,5 gmm/m²/d/kPa auf. Dabei schnitt der mit Ozon vorbehandelte C16-Zellulose-Fettsäureester mit einem WVTR von 2,5 gmm/m²/d/kPa am besten ab.

- Alle Filme zeigten eine Heißsiegelstärke von etwa 75 bis 225 N/m, wobei der enzymatisch vorbehandelte C8-Zellulose-Fettsäureester mit 225 N/m am besten abschnitt.
- Um die Haftung des enzymatisch vorbehandelten C8-Zellulose-Fettsäureesters auf einem Papiersubstrat zu verbessern, haben wir verschiedene Beschichtungsparameter (Walzentemperatur, Druck, Beschichtungsgeschwindigkeit usw.), verschiedene Papiere, Grundierungen, das Beimischen verschiedener Additive und Oberflächenmodifikationsmethoden getestet, jedoch ohne Erfolg.
- Wir konnten das Vorhandensein von Pyridin, N,N-Dimethylacetamid (DMA) und Ethyloctanoat in den Polymerpellets nachweisen. Diese Störsubstanzen konnten jedoch erfolgreich durch Entgasung im Vakuum entfernt werden.
- Unsere Hypothese, dass die Störsubstanzen das thermische Verhalten des C8-Zellulose-Fettsäureesters beeinflussen, konnte nicht bestätigt werden.
- Wir konnten ein thermisches Profil des C8-Zellulose-Fettsäureesters erstellen und die Zersetzungstemperatur sowie die Glasübergangstemperatur bestimmen.
- Einen klaren Schmelzpunkt unterhalb von 200°C konnten wir nicht identifizieren.
- Aus dem thermischen Profil ergibt sich ein thermisches Bearbeitungsfenster von 115°C bis 235°C.

Ausblick:

Zelluloseveresterung mit Fettsäuren ist eine vielversprechende und zukunftssträchtige Technologie. Ihre thermoplastischen und wasserabweisenden Eigenschaften können eine Nische in der nachhaltigen Verpackungsindustrie füllen. Darüber hinaus ist die Technologie auch in anderen Bereichen äußerst vielversprechend. Theoretisch können unzählige Zellulose-Fettsäureester erzeugt werden. Je nach Wahl der Fettsäure (Kettenlänge, gesättigt oder ungesättigt), dem Veresterungsgrad oder Mischestern können verschiedene Materialien synthetisiert werden. Dadurch sollte es möglich sein, Materialeigenschaften gezielt an Produktanforderungen anzupassen. Zellulose-Fettsäureester sind somit als Plattformtechnologie zu betrachten.

Ein Problem, das es zu lösen gilt, um diese Technologie weiterzuentwickeln, ist die nicht skalierbare, ökonomisch unrentable und toxische Synthese der Zellulose-Fettsäureester. Zellulose selbst ist aufgrund ihrer molekularen Struktur wenig reaktiv. Sie bildet ein dichtes Netzwerk aus intra- und intermolekularen Wechselwirkungen, was die Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen verringert. Die in dieser Technologie verwendete Reduktion des Molekulargewichts sowie eine Vorbehandlung mit Ozon helfen dabei, dieses komplexe Zellulose-Netzwerk aufzubrechen und ermöglichen so die sterisch anspruchsvolle Veresterungsreaktion mit Fettsäuren. Die eigentliche Reaktion zwischen der vorbehandelten Zellulose und einer Fettsäure findet dann in einem Lithiumchlorid/N,N-Dimethylacetamid (LiCl/DMAc)-Medium mit Anhydro-pyridin statt. Diese Reaktion ist schlecht skalierbar, wenig ökonomisch und toxisch. Die Nachteile der Synthese sind uns erst im Laufe des Projektes bewusst geworden und wir haben in der wissenschaftlichen Literatur vielversprechende Lösungsmöglichkeiten gefunden.

Weitere Probleme, die wir im Rahmen des IHBV-Projekts identifiziert haben, waren die schlechte Maschinengängigkeit, die schlechte bis nicht vorhandene Adhäsion am Papiersubstrat, sowie Verunreinigungen durch die in der Veresterungsreaktion eingesetzten Reagenzien.

Verbesserungsvorschläge:

1. **Umesterung:** Zelluloseester stellen die wichtigsten und vielseitigsten Zellulosederivate mit Anwendungen in vielen Bereichen dar. Klassische kommerziell erhältliche Zelluloseester sind deutlich einfacher herzustellen. Das liegt unter anderem daran, dass die Veresterung mit den langkettigen Fettsäuren, wie wir sie verwenden, sterisch anspruchsvoll ist. Ein vielversprechender neuer Syntheseansatz, mit dem man die aufwändige Vorbehandlung der Zellulose und die toxische Reaktion mit Pyridin in einem LiCl/DMAc-Medium umgeht, wäre, wenn man anstelle von Zellulose einen Zelluloseester als Ausgangsmaterial verwendet und eine Umesterungsreaktion durchführt. Als Ausgangs-Zelluloseester wären denkbar: Zelluloseacetat, Zelluloseacetatbutyrat, Zelluloseacetylpropionat, Zelluloseacetatphthalat, Zellulosetrinitrat, Zellulosepropionat, Ethylzellulose, Hydroxypropylzellulose, Hydroxypropylmethylzellulose, Methylzellulose.
2. **Alternative Lösungsmittel:** Ionische Flüssigkeiten oder Flüssigkristalle sind Salze mit einer Schmelztemperatur um die Raumtemperatur. In den letzten Jahren wurde ihnen große Aufmerksamkeit zuteil, weil sie sich als Lösungsmittel für eine Vielzahl schwerlöslicher Polymere eignen. Einige ionische Flüssigkeiten können Zellulose sehr effizient lösen. Ebenfalls eignen sich ionische Flüssigkeiten als Medium, um eine Veresterungsreaktion durchzuführen. Die gute Lösbarkeit der Zellulose kann zu einer Reduktion der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen führen und die Zugänglichkeit zu den für die Reaktion notwendigen Hydroxylgruppen erhöhen. Die Reaktion wäre somit weniger sterisch anspruchsvoll, und man könnte eventuell die Vorbehandlung einsparen. Ebenfalls könnten eventuell andere Veresterungsreaktionen angewendet werden, die weniger toxisch und wirtschaftlicher wären.

2.1 Ionische Flüssigkeiten mit Säure Charakteristik: Ionische Flüssigkeiten mit Säure Charakteristik können als Brønsted- und/oder Lewis-Säure fungieren. Sie können als Lösungsmittel und gleichzeitig als Katalysator für eine Veresterungs- oder Umesterungsreaktion eingesetzt werden.

3. **Anderes Zellulose Substrat:** Zellulose existiert in sechs verschiedenen polymorphen Formen, die sich durch verschiedene Behandlungen ineinander überführen lassen. Diese polymorphen Formen unterscheiden sich in ihrer molekularen Struktur und ihren intra- und intermolekularen Wechselwirkungen. Abhängig von den polymorphen Formen können Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften oder der Reaktivität beobachtet werden. Zellulose kann auch abhängig vom Herkunftsorganismus unterschiedliche Kettenlängen oder andere Reaktivitäten aufweisen.

Es wäre möglich, dass durch Variation der polymorphen Form oder des Herkunftsorganismus die Veresterungsreaktion besser stattfinden kann und man die aufwendige Vorbehandlung der Zellulose spart. Dies wäre ein Schritt in Richtung einer besseren Skalierbarkeit und würde die Technologie wirtschaftlich rentabler machen.

4. **Alleinstehender Film:** Da die veresterte Zellulose mit C8 Seitenketten gute Filmbildungseigenschaften hatte und einen Wasserdampfbarriere aufweist, könnte das Material als alleinstehende Film eingesetzt werden. Für das derzeitige Produkt wäre dies nicht möglich, es könnten aber andere Verpackungsklassen interessant sein, wie z.B. transparente Flow Packs für Wurstwaren.

Zellulose-Nanokristalle (CNC) und Chitin-Nanofasern (ChNF)

Erfolge:

Im Labormaßstab gelang es uns nach einigen Optimierungen, eine Papierbeschichtung zu realisieren, die eine Sauerstoffbarriere von 1,5 bis 1 $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{d}/\text{bar}$ aufwies. Diese Sauerstoffbarriere ist in ihrer Effektivität vergleichbar mit PET-Beschichtungen.

Unsere Erkenntnisse:

- Wir konnten zeigen, dass die Beschichtungsmethode, sei es Layer-by-Layer oder die Verwendung vorgemischter CNC/ChNF-Dispersionen, deutliche Unterschiede aufweist, wobei die direkte Beschichtung mit CNC/ChNF-Dispersionen bessere Eigenschaften erzielt (Siehe Abb. 2 & 3).
- Das Mischungsverhältnis von CNC und ChNF erwies sich als entscheidend, wobei das optimale Verhältnis bei 1:2 CNC/ChNF (w/w) liegt (siehe Abb. 2).
- CNC/ChNF-Dispersionen wurden als thixotrope, nicht-newtonsche Fluide identifiziert (Siehe Abb. 1).
- Eine dünnere Schicht von CNC/ChNF-Dispersionen zeigte bessere Gassbarriereigenschaften im Vergleich zu dickeren Schichten. Dies könnte daran liegen, dass dickere Schichten nach der Trocknung poröser und spröder sind und kleine Mikrorisse aufweisen (Abb. 2).
- Das Trocknungsverfahren hatte einen großen Einfluss auf die spätere Gassbarriereeigenschaft (siehe Abb. 4).
- Obwohl die verwendete Formulierung in den Laborversuchen ausgezeichnete Sauerstoffbarriereigenschaften aufwies, führte der hohe Wasseranteil dazu, dass das Papier sich stark wellte, quoll und bei Spannung sogar riss (Siehe Abb. 5 & 9). Aufgrund der hohen Viskosität war es zudem nicht möglich, weitere Skalierungsexperimente durchzuführen.
- Die aus diesen Problemen resultierenden Rezepturmodifikationen zeigten, dass sich die Viskosität effizient durch Erhöhung des pH-Wertes verringern lässt. Die Zugabe von Salzen führte hingegen zum bekannten "Salz-Dickungseffekt", was zu einer weiteren Viskositätserhöhung und Verklumpung führte.
- Der Austausch von Wasser gegen andere polare Lösungsmittel führte zu einer Verringerung der Viskosität, und der Feststoffanteil konnte erhöht werden. Allerdings zeigte sich, dass selbst geringe Mengen anderer Lösungsmittel wie Alkohole die Filmbildung verhinderten (Siehe Abb. 6 & 7).

Outlook:

CNC/ChNF-Dispersionen bergen ein hohes Potenzial als Barrierschicht. Grundsätzlich glauben wir jedoch, dass die Technologie, die sich nach wie vor im Funktionsmuster-Stadium (TRL 4) befindet, weiter optimiert werden muss. Kurzfristige Skalierungsbemühungen halten wir aufgrund unserer Ergebnisse aktuell für nicht realisierbar.

Ein Hauptproblem bei der Technologie ist die Verarbeitbarkeit der Dispersion. Um diese zu verbessern, gibt es einige Ansätze, die versucht werden können. Hierzu einige Vorschläge:

Optimierung betreffender Formulierung:

- **Mechanische Beanspruchung:** Wir haben festgestellt, dass die CNC/ChNF-Dispersionen thixotrope, nicht-newtonsche Fluide sind. Es besteht die Möglichkeit, dass sie auch teilweise thixotrope Eigenschaften aufweisen. Bei solchen Fluiden reduzieren Scherkräfte die Viskosität, aber anders als bei klassischer Thixotropie können sie ihre Viskosität in einer Ruhephase nicht vollständig wiederherstellen. Wenn es sich also um teilweise thixotrope Fluide handelt, könnte eine starke mechanische Einwirkung die Viskosität nachhaltig verringern. Versuche könnten hier Ultraschallbehandlung, Hochdruckhomogenisation oder intensive mechanische Homogenisation umfassen.
- **Testen weiterer Additive:** Obwohl wir in diesem Projekt bereits eine Vielzahl von Additiven getestet haben, gibt es noch weitere Möglichkeiten. Es könnten auch Kombinationen oder eine breitere Palette von Konzentrationen erprobt werden.
- **pH- und Temperatur-Optimierung:** Eine Erhöhung des pH-Werts wurde beobachtet, um die Viskosität zu verringern, jedoch wurde kein optimaler pH-Wert bestimmt. Gleiches gilt für die Verarbeitungstemperatur - eine Erhöhung der Temperatur beeinflusst ebenfalls die Viskosität. Auch hier können Optimierungen vorgenommen werden.

Optimierungen betreffend der Beschichtung:

- **Optimierungen bezüglich der Beschichtung:** Weitere Optimierungen und Tests bei den Beschichtungsverfahren könnten durchgeführt werden. Es gibt eine Vielzahl von Verfahren, die noch getestet werden könnten.
- **Andere Architektur der Barriereverpackung:** Es wäre möglich, zwischen Papier und den CNC/ChNF-Dispersionen eine Wasserbarrierschicht aufzutragen, um das Eindringen von Wasser und das Aufweichen des Papiers zu verhindern.
- **Andere oder effizientere Trocknungsverfahren:** Es gibt noch weitere Trocknungsverfahren, die getestet werden könnten, wie z.B. Lufttrocknung, Zylinder- oder Walzentrocknung, Infrarot- oder Mikrowellentrocknung. Ein paar dieser Trocknungsverfahren haben wir bereits ausführlich getestet, aber auch hier gibt es noch Optimierungspotenzial.
- **Post-Beschichtungsverfahren:** Falls die Wellung des Papiers nicht verhindert werden kann, könnten verschiedene Nachbehandlungen erwogen werden, z.B. das Durchlaufen durch heiße Walzen (Kalander) oder Bügelmaschinen.
- **Abkehr von der Verwendung als Papierbeschichtung:** CNC/ChNF-Dispersionen bilden nach dem Trocknen Filme. Diese Filme sind flexibel, transparent und weisen ebenfalls Sauerstoffdurchlässigkeitsraten (OTR) auf, die mit PET vergleichbar sind (siehe Abbildung 23). Es besteht die Möglichkeit, CNC/ChNF-Dispersionen entweder als

eigenständige Filme oder als Beschichtung auf andere Substrate zu verwenden.



Abbildung 23: CNC/ChF-Film. Quelle: Ubuntu (2018), Foto von Allison Carter, Georgia Tech.