

Gemeinsamer Schlussbericht zum Vorhaben

**NPBioPhos - Erforschung und Erschließung des
Bioraffinerie-Nutzungspotentials phosphorhaltiger
Biomoleküle für nachhaltige Anwendungen im Sinne einer
effizient-ökonomischen Rohstoff-Veredelung**

innerhalb der BMBF-Förderrichtlinie "Technologie-Initiative Bioraffinerien"
Modul 2: Verfahren, Technologien und Produkte der Sekundärraffination

Förderkennzeichen: 031B0668A-D

Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2019 - 30.09.2021



Projektpartner	
Innovations- und Bildungszentrum Hohen Luckow e.V (IBZ), Hohen Luckow	
Institut für Getreideverarbeitung GmbH (IGV), Nuthetal	
Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West gGmbH (DTNW), Krefeld	
Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), Duisburg	

Autoren	
IBZ	Dr. Luis Alberto González Díaz, Maik Orth
IGV	Olaf Bauermann, Dr. Jürgen Volk
DTNW	Olga Zilke, Dr. Klaus Opwis
IUTA	Frank Grünig, Dr. Christine Kube

Inhalt

I.	Kurzdarstellung	3
I.1	Aufgabenstellung	3
I.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
I.3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	4
I.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	5
I.4.1	Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden	6
I.4.2	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste	6
I.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
II.	Eingehende Darstellung	8
II.1	Verwendung der Zuwendung, Darstellung der erzielten Ergebnisse im Einzelnen, Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	8
II.1.1	Arbeitsblock 1 - Darstellung und Aufbereitung von Phytinsäure	8
II.1.2	Arbeitsblock 2 - Flammfestausrüstung von Textilien	27
II.1.3	Arbeitsblock 3 - Metallkomplexbildung und -adsorption (IUTA)	69
II.1.4	Arbeitsblock 4 - Ökonomisch-ökologisches Potential (IBZ)	75
II.1.5	Wertende Zusammenfassung	77
II.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	80
II.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten	81
II.4	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans.....	81
II.5	Darstellung des während des Vorhabens den Zuwendungsempfängern bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	83
II.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	83
II.6.1	Bereits erfolgte Veröffentlichungen der Ergebnisse.....	83
II.6.2	Geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	83

I. Kurzdarstellung

I.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens NPBioPhos sollten nicht optimal genutzte Reststoffe der Getreideverarbeitung als Basis für die Extraktion und großtechnische Herstellung von Phytinsäure genutzt werden. Phytinsäure (**Abbildung 1**) ist eine natürliche Phosphorquelle, die sich z.B. durch Extraktion aus Weizenkleie und Ölsaaten sowie deren Reststoffen gewinnen lässt. Aufgrund des hohen Phosphorgehalts eignet sich Phytinsäure einerseits potentiell als Flammenschutzmittel für z.B. textile Anwendungen. Andererseits verleiht die hohe Ladungsdichte der sechs Phosphatgruppen dem Molekül herausragende Komplexbildungseigenschaften gegenüber z.B. Schwermetallionen.

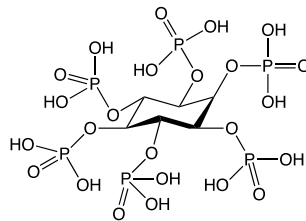


Abbildung 1: Strukturformel von biobasierter Phytinsäure $C_6H_{18}O_{24}P_6$.

Entsprechend bestand die Aufgabenstellung des F&E-Vorhabens im Erhalt einer multifunktionalen, nachhaltig produzierten Spezialchemikalie auf der Basis von pflanzlicher Phytinsäure, die in unterschiedlichen technischen Anwendungen wirtschaftlich konkurrenzfähig den ökologischen Standard hebt. Erste Anwendungsgebiete der aus verschiedenen Samen (Getreide, Leguminosen, Ölsaaten) bzw. Reststoffen, die bei deren Verarbeitung anfallen, gewonnenen Phytinsäure sollten der textile Flammenschutz und die Schwermetallabreinigung industrieller Abwässer sein. Bei positivem Projektverlauf sollte dies mittelfristig zum Ersatz der bisher genutzten umweltproblematischen Substanzen führen. Koordiniert wurde das Forschungsvorhaben vom Innovations- und Bildungszentrum Hohen Luckow e.V. (IBZ), das darüber hinaus auch selbst Forschungsarbeiten zur Gewinnung und Stabilisierung des Rohproduktes unternahm. Das Institut für Getreideverarbeitung GmbH (IGV) steuerte die zur Selektion der Ausgangsstoffe notwendige Expertise bei und setzte die Realisierung der mechanischen Vorbereitungsschritte sowie die Herstellung der Phytinsäure um. Die F&E-Aktivitäten zur Funktionalisierung von Textilien und der Anwendung im Flammenschutzbereich leistete das Deutsche Textilforschungszentrum Nord-West gGmbH (DTNW). Neben zahlreichen analytischen Aufgaben führte das Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) die Forschungsarbeiten zum Einsatz von Phytinsäure als Komplexbildner bzw. zur Bindung von Schwermetallen in Abwässern durch.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Formulierung des Lösungsansatzes basiert auf Vorversuchen der Verbundpartner DTNW und IUTA hinsichtlich flammhemmender und metallionenkomplexierender Wirkungen von Phytinsäurerohextrakten. Am DTNW erfolgten erste, vielversprechende Ausrüstungsversuche mit Phytinsäure an Baumwoll- und Polyestergeweben. Durch Komplexbildung der Phytinsäure mit Polyvinylamin (PVAm) konnte eine hohe Permanenz der Ausrüstung auf den textilen Materialien erzielt werden, die den Geweben auch nach textiler Wäsche einen drastisch verbesserten Flammschutz verlieh. Zusätzlich führte das IUTA im Vorfeld der Antragstellung erste Vorversuche hinsichtlich der Komplexbildungseigenschaften von Phytinsäure gegenüber unterschiedlichen Metallkationen durch. Hierbei wurden zunächst saure Auszüge von Sojaschrot und Weizenkleie mit einer Lösung von Kupfersulfat-Pentahydrat versetzt. In beiden Fällen war ein deutlicher Effekt

zu beobachten. Außerdem wurde halbquantitativ getestet, wie sich der Zusatz von Weizenkleie-Rohextrakt auf die CuSO_4 -Lösung auswirkt, wenn zur Ausfällung freier Cu^{2+} -Ionen ein kommerzielles Sulfidfällungsreagenz zugegeben wird. Es zeigte sich eine wesentlich geringere Fällungsmenge in der mit Weizenkleie-Rohextrakt versetzten Testlösung, was auf eine in beträchtlichem Ausmaß stattgefundenen Komplexbildung der Cu^{2+} -Ionen hindeutet. Der Hauptanteil des ausgefällten Sulfids dürfte hierbei auf Zinkgehalte im Rohextrakt zurückzuführen sein, zumal Weizenkleie als eines der zinkreichsten Lebensmittel gilt. Ähnliche Effekte wurden mit äquimolaren Lösungen von Mn^{2+} und Fe^{3+} erzielt.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Arbeitsplan für das vorliegende Vorhaben bestand im Wesentlichen aus den zu erarbeitenden Strategien für die Verwirklichung der bereits unter 1.1 Aufgabenstellung genannten konkreten Arbeitszielen. Er setzte sich aus den folgenden Arbeitsblöcken bzw. Arbeitspaketen zusammen:

Arbeitsblock 1 - Darstellung und Aufbereitung von Phytinsäure

Aufbauend auf bekannten Ansätzen sollten im Arbeitsblock 1 Fraktionen verschiedener Pflanzen mit hoher Phytinsäurekonzentration bereitgestellt werden. Dazu sollte zunächst eine Selektion nach phytinsäurereichen Arten (Getreide, Leguminosen, Ölfrüchte) erfolgen. Da typischerweise bis zu 80 % des Phytinsäuregehalts im Keimling bzw. in der Samenschale (Getreide in Aleuronschicht) konzentriert sind, sollten durch mechanische Aufschluss- und Trennverfahren Fraktionen mit einer hohen Ausgangskonzentration für die weitere Aufarbeitung erzielt werden. Die Verfahren für die Bearbeitung von Samen waren Schleif- und Schälverfahren. Alle Ausgangs-, Zwischen- und Finalprodukte sollten hinsichtlich der wesentlichen Inhaltsstoffe charakterisiert werden. Im Weiteren sollten die Ausgangsstoffe durch geeignete Extraktions- und Aufbereitungsschritte zu reinen Phytaten bzw. Phytinsäure weiterverarbeitet werden.

Der **Arbeitsblock 1** beinhaltete die folgenden **Arbeitspakete**:

- AP 1.1 Auswahl Rohstoffströme und mechanischer Aufschluss (IGV)
- AP 1.2 Gewinnung von Roh-Phytinsäure im Labormaßstab (IBZ)
- AP 1.3 Aufbereitung, Reinigung und Anreicherung der Phytinsäure (IGV/IUTA)
- AP 1.4 Stabilisierung der Rein-Phytinsäure (IBZ)
- AP 1.5 Analytische Charakterisierung von Rein- und Roh-Phytinsäure (IUTA)
- AP 1.6 Rein-Phytinsäuredarstellung im Technikumsmaßstab (IBZ/IGV)
- AP 1.7 Optimierte Extraktion (IBZ/IGV/IUTA)

Arbeitsblock 2 - Flammfestausrüstung von Textilien

Der Arbeitsblock 2 sah die permanente Bindung von Phytinsäure an unterschiedlichen Fasermaterialien mit dem Fokus auf Baumwolle, Polyester und deren Mischungen vor. Zunächst sollte kommerziell verfügbare Phytinsäure als Basismaterial dienen, im weiteren Verlaufe des Projektes sollten die Untersuchungen auf Phytinsäure aus eigener Quelle erweitert werden. Dabei sollten unterschiedliche Verfahren der klassischen Textilausrüstung sowie DTNW-spezifische Vorgehensweisen verfolgt werden. Dies beinhaltete insbesondere thermische Verfahren zur direkten Kopplung von Phytinsäure an Baumwolle, aber auch permanente Ausrüstungen in Gegenwart unterschiedlicher kationischer Polyelektrolyte (z.B. Polyvinylamin) zur Generierung stabiler Ionenpaare an Baumwolle, Polyester und Mischungen. Anschließend sollten die Phytinsäuremodifizierten Textilien anhand klassischer Analysemethoden hinsichtlich der Phytinsäurebeladung charakterisiert werden. Danach sollten die hergestellten und charakterisierten textilen Materialien zunächst ersten einfachen, richtungsweisenden Flammtests unterzogen werden, um über eine visuelle Beurteilung positive Effekte bezüglich der flammhemmenden Wirkung im Vergleich zum unbehandelten Material zu erkennen. Ausgesuchte Muster wurden daraufhin

speziellen materialspezifischen Prüfungen zum Flammverhalten nach gängigen Normen unterzogen. Des Weiteren sollte der permanente Charakter der Phytinsäure-Ausrüstung an den unterschiedlichen textilen Substraten über entsprechende Flammtests nach diversen Waschzyklen sowie Scheuertests untersucht werden.

Der **Arbeitsblock 2** beinhaltete die folgenden **Arbeitspakete**:

- AP 2.1 Ausrüstung von Textilien mit Phytinsäure (DTNW)
- AP 2.2 Enzym-katalysierte Modifikation von Phytinsäure (DTNW)
- AP 2.3 Ausrüstung der Textilien mit modifizierter Phytinsäure (DTNW)
- AP 2.4 Charakterisierung der Textilien (DTNW)
- AP 2.5 Erfassung der flammhemmenden Eigenschaften (DTNW)
- AP 2.6 Prozessoptimierung (DTNW)

Arbeitsblock 3 - Metallkomplexbildung und -adsorption (IUTA)

Im Arbeitsblock 3 sollten die Komplexbildungseigenschaften von Phytinsäure gegenüber metallischen Kationen anhand von typischen Abwässern untersucht werden, um das Potential von Phytinsäure als Substituent von umweltproblematischen Komplexbildnern, wie etwa dem seit den 1950er Jahren hauptsächlich eingesetzten Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) bewerten zu können.

Der **Arbeitsblock 3** beinhaltete die folgenden **Arbeitspakete**:

- AP 3.1 Bestimmung der komplexierenden Wirkung (IUTA)
- AP 3.2 Einsatz in industriellen Abwässern (IUTA)
- AP 3.3 Anreicherung von Metallionen an funktionalisierten Textilien (IUTA/DTNW)

Arbeitsblock 4 - Ökonomisch-ökologisches Potential (IBZ)

Der Arbeitsblock 4 sah die ökonomische Bewertung des Gesamtprozesses zur Herstellung von Phytinsäure und deren Folgeprodukte für die anvisierten Anwendungen im Bereich der textilen Flammfestausrüstung und als Komplexbildner vor, wobei auch ökologische Aspekte adressiert werden sollten.

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Da es derzeit keine großtechnische Verwendung für Phytinsäure gibt, bestand bisher kein übergeordneter Bedarf für Aufbereitungsprozesse zur Phytatisolierung. Jedoch stellt sich Phytinsäure im ernährungswissenschaftlichen Kontext als antinutritive Substanz dar, die die biologische Verfügbarkeit ernährungsphysiologisch wertvoller Mineralstoffe wie Eisen, Zink, und Calcium sowie positiv geladener Aminosäuren bzw. Proteine verringert. Die komplexierten Substanzen werden körperteilig nur schwach resorbiert. Dementsprechend richtete sich der Fokus der Forschung bisher lediglich auf die Entfernung der Phytinsäure (z.B. durch Phytasen). Für Phytate sind bisher ausschließlich kleinvolumige technische Anwendungen bekannt. Die bis dato großtechnisch weitestgehend ungenutzte Phytinsäure weist allerdings herausragende Komplexbildungseigenschaften gegenüber metallischen Kationen auf und verspricht zudem aufgrund ihres hohen Phosphoranteils eine potentielle Nutzung als Flammenschutzmittel z.B. für Textilien. Forschungsziel war es daher, den biobasierten Rohstoff Phytinsäure aus Rückständen der Primärraffination von Pflanzen zu gewinnen und einer großtechnischen Verwendung im Bereich der Textilveredlung und als Komplexbildner im Bereich der Wasseraufbereitung zuzuführen. In wissenschaftlich-technischer Hinsicht bedeutet die großtechnische Aufarbeitung von biogenen Reststoffen zu dem avisierten Zielmolekül Phytinsäure ein neues Forschungs- und Anwendungsfeld. Damit bedient das Forschungsvorhaben die Bestrebungen im Rahmen der „Nationalen Forschungsstrategie BioÖkonomie 2030“, biobasierte Produkte einer breiten und wettbewerbsfähigen Nutzung zuzuführen.

Bei erfolgreichem Projektverlauf sollte ein hochwirksames, umweltverträgliches Produkt mit den verschiedenen industriellen Anwendungsmöglichkeiten im Bereich von Komplexchemie und Textilveredlung zur Verfügung stehen, das sich zudem aus bisher nicht hochwertig genutzten Reststoffen von getreide- und ölsaattverarbeitenden Betrieben bereitstellen lässt. So fallen allein in deutschen Getreidemöhlen jährlich ca. 1,7 Mio. t Kleie und Mehlstaub an [1], was die Produktion mehrerer zehntausend Tonnen Phytinsäure [2] ermöglichen könnte.

I.4.1 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Das DTNW hatte die Grundlagen für die Adsorption von Wertmetallen an textilen Trägermaterialien bereits in nicht öffentlich geförderten F&E-Vorhaben geschaffen. In diesem Zusammenhang wurden Schutzrechte angemeldet [3,4]. Das europäische Patent „Materialien mit immobilisierten Polyelektrolyten“ wurde am 28.03.2018 wirksam [4].

I.4.2 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

- [1] J. Mühlenhof, Reststoffe für Bioenergie nutzen - Potenziale, Mobilisierung und Umweltbilanz, Renewes Spezial, Ausgabe 64, April 2013.
- [2] <http://www.lebensmittelwissen.de/kurzberichte/artikel/phytinsaure.php>
- [3] K. Opwis, T. Mayer-Gall, J.S. Gutmann, T. Jansen, G. Kmoch, U. Hoffmann, Materialien mit immobilisierten Polyelektrolyten, Materials containing immobilised polyelectrolytes, Matériaux contenant des polyélectrolytes immobilisés, Europäische Patentschrift EP 2 766 520 B1, Patenterteilung 28.03.2018, Patentblatt 2018/13.
- [4] K. Opwis, T. Mayer-Gall, J.S. Gutmann, F. Grüning, E. Erich, C. Kube, Verwendung von gebundenen Polyelektrolyten zur Adsorption von Metallkationen, Erfindungsmeldung DE 10 2013 006 433.3.
- [5] NutriScience GmbH / <https://www.gesund-vital.de/phytinsaure>.
- [6] N. Rukma Reddy, S.K. Sathe, Food Phytates, CRC Press, Boca Raton, FL, USA (2001).
- [7] B. Fretzdorff, D. Weipert, Phytinsäure in Getreide und Getreideerzeugnissen, Lebensm. Unters. Forsch. **182** (1986) 287-293.
- [8] C. Canan et al., Studies on the extraction and purification of phytic acid from rice bran, Journal of Food Composition and Analysis **24** (2011) 1057-1063.
- [9] M. Ebrahimian, H. Motamedi, Utilization of wheat bran as a source for phytic acid production, International Food Research Journal **23** (2016) 2436-2439.
- [10] https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/02_Futtermittel/03_Antragsteller/Unternehmen/05_Zusatzstoffe_FM/03_Liste_zugelassene_Zusatzstoffe/fm_liste_zugelassener_zusatzstoffe_node.html
- [11] E.L. Wheeler, R.E. Ferrel, A Method for Phytic Acid Determination in Wheat and Wheat Fractions, Cereal Chemistry **48** (1971) 3, 312-320.
- [12] D. Oberleas, The Determination of Phytate and Inositol Phosphates, Methods of Biochemical Analysis **20** (1971) 87-101.
- [13] W. Eeckhout, M. de Paepe, Total phosphorus, phytate-phosphorus and phytase activity in plant feedstuffs, Animal Feed Science and Technology **47** (1994) 19-29.
- [14] E. Haese, Studies on the extent of ruminal degradation of phytate from different feedstuffs, Monography Doktor der Agrarwissenschaften, Hohenheim (2017).
- [15] J.J.L. Cilliers, P.J. van Niekerk, LC Determination of Phytic Acid in Food by Postcolumn Colorimetric Detection, J. Agric. Food Chem. **34** (1986) 680-683.

- [16] J. Schormüller, G. Würdig, G. Bressau, Phosphate und organische Phosphorverbindungen in Lebensmitteln, IV. Mitteilung, Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung **109** (1959) 4, 297.
- [17] P. Brüning, In-vitro- und in-vivo- Untersuchungen zur Effizienz verschiedener mikrobieller Phytasen als Futterzusatzstoff, Dissertation Freie Universität Berlin (2009).
- [18] R. Graf, F.R. Dintzis, High-performance liquid chromatographic method for the determination of phytate, Anal. Biochem. **119** (1982) 414.
- [19] F. Crea, C. de Stefano, D. Milea, S. Sammartano, Formation and Stability of Phytate Complexes in Solution, Coordination Chemistry Reviews **252** (2008) 1108-1120.
- [20] G. Marolt, E. Gricar, B. Pihlar, M. Kolar, Frontiers in Chemistry **8** (2020), Article 582746
- [21] A. Grohmann, Vom Wasser **119** (2021) 4, 121-129.
- [22] In Anlehnung an: DVGW-Regelwerk, Technische Regel W235-1 Arbeitsblatt „Zentrale Enthärtung von Wasser in der Trinkwasserversorgung, Teil 1: Grundsätze und Verfahren, wvgw, Bonn (2009).
- [23] <https://de.wikipedia.org/wiki/Kalkseife>
- [24] https://www.stadtwerke-duisburg.de/fileadmin/user_upload/Downloads/Publikationen/Trinkwasseranalyse_2021.pdf
- [25] DIN EN 12953-10: 2003-12, Großwasserraumkessel - Teil 10: Anforderungen an die Speisewasser- und Kesselwasserqualität; Deutsche Fassung EN 12953-10:2003
- [26] Scheffer, Schachtschabel, Lehrbuch der Bodenkunde, 15. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin (2002) S. 115 ff.
- [27] M. Ognalaga, E. Frossard, F. Thomas, Glucose-1-phosphate and myo-inositol hexaphosphate adsorption mechanisms on goethite, Soil Sci. Soc. Am. J. **58** (1994) 332-337.
- [28] A. Chen, Y. Arai, Functional Group Specific Phytic Acid Adsorption at the Ferrihydrite-Water Interface, Environ. Sci. Technol. **53** (2019) 8205-8215.
- [29] U. Schwertmann, R.M. Cornell, Iron Oxides in the Laboratory, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2000) S. 78.
- [30] <https://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/eisenhydroxide/3843>
- [31] U. Schwertmann, R.M. Cornell, Iron Oxides in the Laboratory, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2000) S. 105f.
- [32] <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/976399/umfrage/verkaufspreis-von-weizenkleie-in-deutschland/>
- [33] https://german.alibaba.com/p-detail/High-1600364304378.html?spm=a2700.7724857.normal_offer.d_title.6ec017f9cccRsw
- [34] https://german.alibaba.com/trade/search?IndexArea=product_en&SearchText=fec1_3.6_h2o_ferric_chloride_hexahydrate&f0=y&pricef=360&pricet=912
- [35] <https://www.subolab.de/de/natriumhydroxid.html>
- [36] <https://www.gelsenwasser.de/wasser/preise>
- [37] https://german.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=Natrium+phytat&isGalleryList=G

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Für die Durchführung aller im ursprünglichen Projektantrag vorgesehenen experimentellen Arbeiten bzw. für das Erreichen der Projektziele war die Zusammenarbeit mit anderen Stellen nicht zwingend notwendig. Dem entsprechend wurden die meisten des F&E-Vorhaben betreffende Arbeiten alleinig von den vier Kooperationspartnern durchgeführt. Eine Ausnahme bildet die Kooperation zwischen dem DTNW und der Hochschule Hamm-Lippstadt (Arbeitsgruppe Frau Prof. Dr. Fuchs). Dort wurden orientierende Versuche zur Einarbeitung von Polyvinylammoniumphytat in Polypropylen (PP) durchgeführt, um mit Hilfe des biobasierten Flammenschutzmittels mittelfristig Spinnfasern mit inhärent flammhemmenden Eigenschaften zu erzeugen.

II. Eingehende Darstellung

II.1 Verwendung der Zuwendung, Darstellung der erzielten Ergebnisse im Einzelnen, Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Die Zuwendung wurde alleinig für die Abarbeitung der nachfolgend dargestellten Arbeitspakete genutzt. Sie beinhaltet im Wesentlichen Mittel für Personal, Material und Reisen.

II.1.1 Arbeitsblock 1 - Darstellung und Aufbereitung von Phytinsäure

AP 1.1 Auswahl Rohstoffströme und mechanischer Aufschluss (IGV)

Aufbauend auf umfangreichen Recherchen konnten am IGV verschiedene pflanzliche Rohstoffe mit unterschiedlichen Anteilen an Phytinsäure generiert werden, u.a. Erbse, Ackerbohne, Jackbohne, Hafer, Roggen und Weizen (**Tabelle 1**).

Tabelle 1: Phytinsäurespektrum verschiedener pflanzlicher Rohstoffe [5].

Rohstoff / Lebensmittel	g Phytinsäure / 100 g
Weizenkleie, Speisekleie	3,610 / 3,6
Weizenkeime	1,470
Erdnuss	1,336 / 2,3
Sojabohne Samen, trocken	1,250
Gerste entspelzt, ganzes Korn	1,070
Roggen, ganzes Korn	0,970
Mais, ganzes Korn	0,940 / 2,2
Weizen, ganzes Korn	0,906
Hafer entspelzt, ganzes Korn	0,900 / 1,2
Reis unpoliert	0,890
Bohne Samen, weiß, trocken	0,800
Mungobohne Samen, trocken	0,629
Sojabohne	2,2
Chia Samen	1,2
Quinoa (Reismelde)	0,541
Kichererbse Samen, trocken	0,338
Kichererbse Samen, grün	0,280
Vollkornreis	1,0
Kürbiskerne	4,3
Reis poliert	0,240
Weizen (Mehl)	0,020

Basierend auf eigenen Analysen und weiteren in der Literatur gefundenen Angaben ergeben sich für in Frage kommende Pflanzen und deren fraktionierte Bestandteile die in **Tabelle 2 - 4** gezeigten Phytinsäuremengen [5-7].

Tabelle 2: Phytinsäurespektrum verschiedener Ölsaaten.

Ölsaaten	Ölsaatenfraktion	Phytinsäure/Phytat g/100g i.T.
Leindotter	Saat, gesamt	1,35 - 2,47
	Presskuchen	2,82 - 3,66
Sonnenblumenkerne	Saat, ganz	1,52
Raps	Rapssaat	3,70 - 4,80
	Rapsextraktionsschrot	3,34
	Rapsproteinkonzentrat	1,77

Tabelle 3: Phytinsäurespektrum verschiedener Leguminosen.

Leguminosen	Leguminosenfraktion	Phytinsäure/Phytat g/100g i.T.
Gartenbohne	ganz	0,61 - 2,38
Ackerbohne	ganz	0,51 - 1,77
	Schale	1,35 - 1,36
Jackbohne	Schale	0,85 - 0,86
Erbse	ganz	0,22 - 1,22
Dry Cow Erbse	ganz	0,37 - 2,90
Kichererbse	ganz	0,28 - 1,60
Linse	ganz	0,27 - 1,51

Tabelle 4: Phytinsäurespektrum verschiedener Getreidearten.

Getreide	Getreidefraktion	Phytinsäure/Phytat g/100g i.T.
Mais	Korn	0,72 - 2,22
	Maiskeim	6,39
Weizen	Korn	0,39 - 1,35
	Weizenkleie	2,10 - 7,30
	Weizenkeim	1,14 - 3,91
Reis	Korn	0,06 - 1,08
	Reiskleie	2,56 - 8,70
Gerste	Korn	0,38 - 1,16
Sorghum	Korn	0,57 - 3,35
Hafer	Korn	0,42 - 1,16
	Haferkleie	0,72 - 0,93
Roggen	Korn	0,54 - 1,46
	Schrotkleie	3,62
	Grießkleie	0,80
Hirse	Korn	0,18 - 1,67
Triticale	Korn	0,50 - 1,89
Wilder Reis	Korn	2,20

Im Nachgang der Rohstoffbeschaffung wurden im Mühlenlabor im Labormaßstab Untersuchungen durchgeführt, mit welchen Mahlverfahren die verschieden beschaffenen Rohstoffe am besten aufgearbeitet werden können. Mit dem Vertikalschäler (**Abbildung 2**) wurden die Schalen

der Getreide- und Leguminosenproben abgetrennt. Mit der Rotor-Schnellmühle (**Abbildung 3**) wurden die abgetrennten Schalenbestandteile kleiner 1 mm vermahlen. Die Vermahlung erfolgte mit unterschiedlichen Drehzahleinstellungen von 8.000 U/min bzw. 14.000 U/min.

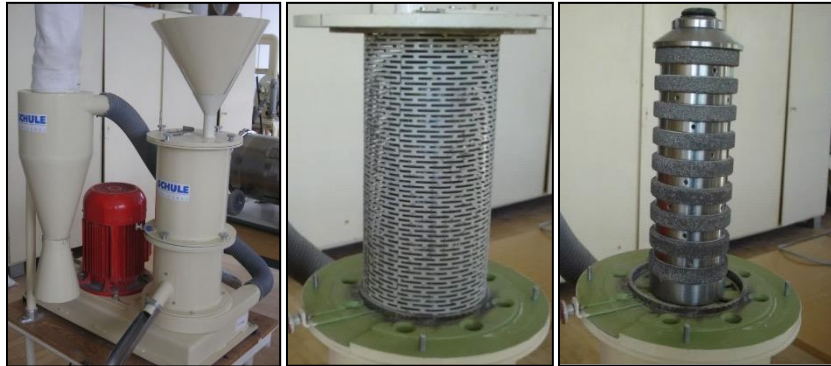


Abbildung 2: Vertikalschäler zur Abtrennung der Schalenbestandteile.



Abbildung 3: Rotor-Schnellmühle Pulverisette zur Feinstvermahlung der Schalenbestandteile.

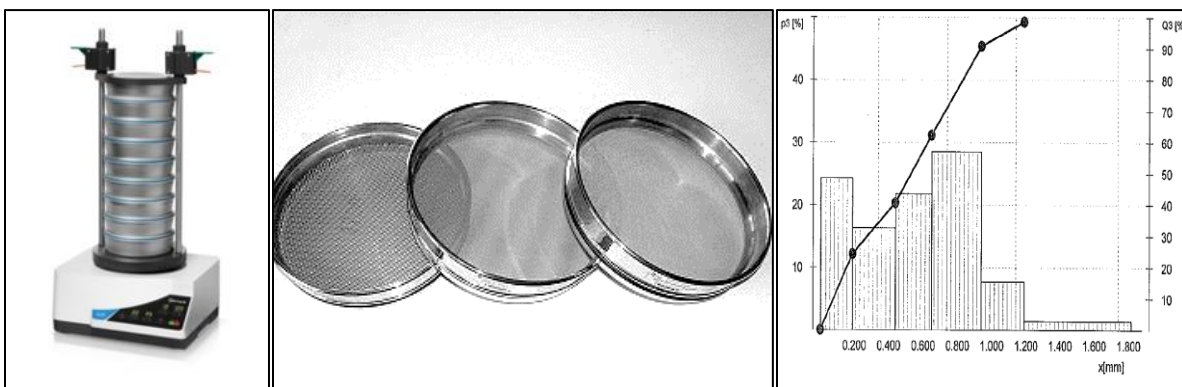


Abbildung 4: Siebmaschine zur Fraktionierung der vermahlenen Schalenbestandteile.

Mit der Siebmaschine (**Abbildung 4**) wurden die Anteile der unterschiedlichen Mahlfractionen erfasst. Diese verschiedenen Anteile wurden durch die Projektpartner IBZ und IUTA auf den jeweiligen Phytinsäuregehalt untersucht. So konnte ermittelt werden, in welchen Schalenbestandteilen die höchsten Ausgangskonzentrationen an Phytinsäure vorzufinden sind und wie das phytinsäurehaltige Mahlgut für die sich anschließenden Extraktionsverfahren bei den Projekt-

partnern IBZ und IUTA beschaffen sein muss. Daraus ergaben sich Handlungsanleitungen für die zukünftige weitere Verfahrensweise der Probenaufarbeitung und für die spätere Überführung in den Technikumsmaßstab.



Abbildung 5: Weizenschrotkleie (links), Ackerbohenschale (Mitte) und Haferkleie (rechts).

Es stellte sich anhand von Literaturrecherchen und ersten Ergebnissen der analytischen Untersuchungen verschiedener Mahlproben sehr früh heraus, dass insbesondere der Weizen sehr gut als Phytinsäurequelle geeignet ist (siehe **Tabelle 1**). Gegenüber Leguminosen und auch anderen Getreidearten konnten aus den Schalen des Weizens Phytinsäuremengen gewonnen werden, die um ein Vielfaches höher waren als bei anderen untersuchten Pflanzen. Aufgrund dieser gewonnenen Erkenntnisse und der Tatsache, dass auch im Hinblick der späteren Verwertung der Projektergebnisse die Verfügbarkeit des Weizens und dessen flächendeckende Aufarbeitung in Großmühlen sehr gut gesichert ist, war das ein entscheidendes Kriterium für die Weiterführung der Arbeiten in Bezug auf das Rohstoffscreening und die weitere Materialorientierung. Im Zuge der weiteren Präzisierung der Parameter zur Durchführung der Extraktionsverfahren zur Gewinnung der Phytinsäure aus den bereitgestellten zerkleinerten Schalenbestandteilen wurden die Anforderungen an die Ausgangsmaterialien in Rücksprache mit dem Projektpartner IBZ fortlaufend angepasst. Parallel zu eigenen Fraktionierungsversuchen wurden auch im Hinblick auf die spätere Anwendung Muster an verschiedenen Stellen des Mahlprozesses in Industriemühlen gezogen, um herauszufinden, inwieweit sich die auf diese Weise anfallenden Bestandteile des Weizens aus den Kornrandschichten hinsichtlich des Phytinsäuregehaltes unterscheiden. Die Industrieproben wurden im Mühlenlabor des IGV entsprechend den Vorgaben der Projektpartner zu verschiedenen Fraktionen in unterschiedlichen Feinheitsgraden aufgearbeitet und den Projektpartnern IBZ und IUTA für ihre weiteren Analysen zur Verfügung gestellt. In die Untersuchungen wurden sowohl konventionelle als auch Bio-Weizen-Proben einbezogen. Im Ergebnis der Auswertung der Analysen konnte festgestellt werden, dass aus den Schalenpartien des Bio-Weizens höhere Phytinsäuremengen gewonnen werden konnten als aus konventionellen Mustern. Das konnte durch mehrere Vergleichsuntersuchungen bestätigt werden.

Im Ergebnis des Rohstoffscreenings sowie der durchgeführten Mahl- und Fraktionierungsuntersuchungen ergaben sich nachfolgende Vorgaben für die zukünftige Rohstoffvorbereitung für die sich anschließenden Extraktionsverfahren zur Phytinsäuregewinnung:

Ausgangsmaterial:	Weizen, vorzugsweise Bio-Weizen
Ausgangsfraktion:	Schrotkleie, das ist die Kleie, die unmittelbar nach dem ersten Aufbruch des Getreidekorns im industriellen Mahlvorgang abgezogen werden kann
Fraktionierung:	Entfernung aller Schrotkleiepartikel < 0,7 mm (überwiegend Koppen bzw. Endospermrandbereiche) aufgrund des geringeren Phytinsäuregehalts gegenüber den groben Kleiepartikeln aus den äußeren Randschichten des Getreidekorns (Frucht- und Samenschale)
Mahlvorgang:	Zerkleinerung der Kleiepartikel > 0,7 mm auf eine Korngröße < 1 mm

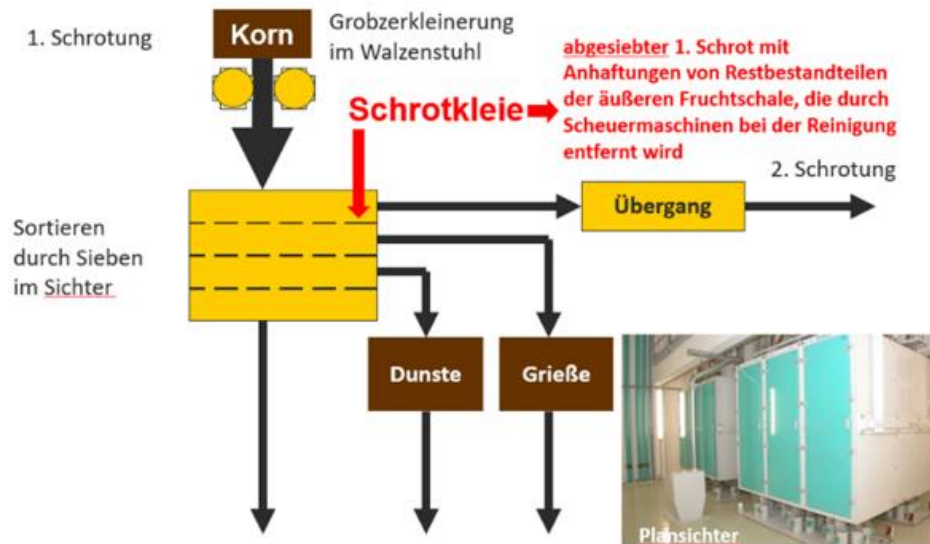


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Vermahlung des Weizens / Abzug Weizenschrotkleie.

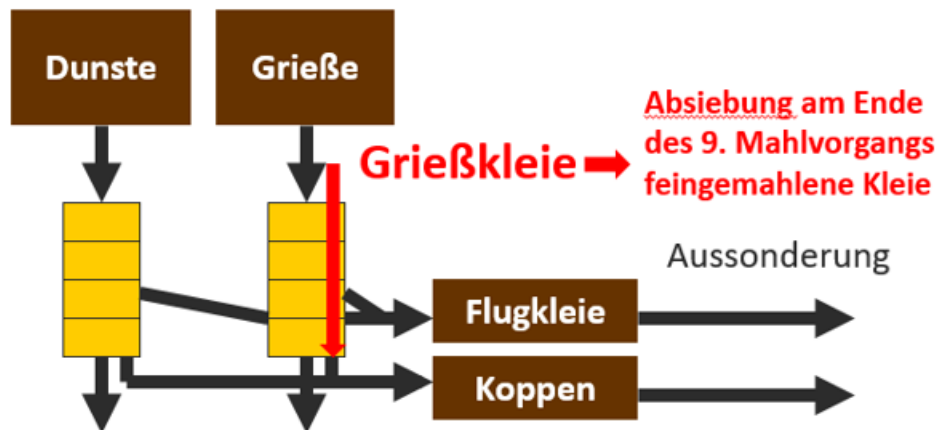


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Vermahlung des Weizens / Abzug Weizengrießkleie.



Abbildung 8: Weizenschrotkleie (links), Weizengrießkleie (Mitte), Grobanteil Bio-Weizenkleie, feinvermahlen < 1 mm (rechts)

Die auf diese Weise gewonnenen Weizenschrotpartikel (sowohl in Bio- als auch in konventioneller Qualität) wurden im IGV entsprechend aufgearbeitet, nachvermahlen und gesiebt und den Projektpartnern IBZ und IUTA für die sich anschließenden Prozesse der Phytinsäuregewinnung in mehreren aufeinanderfolgenden Mustersendungen zur Verfügung gestellt. Weizengrießkleie wurde aufgrund deutlich niedrigerer Phytinsäuregehalte in den Folgeuntersuchungen nicht weiter betrachtet.

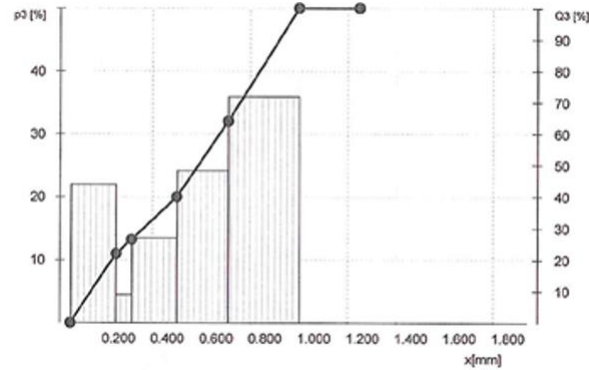


Abbildung 9: Siebanalyse Mahlgut Grobanteil Bio-Weizenkleie, feinvermahlen < 1 mm.

Tabelle 5: Phytinsäuregehalte unterschiedlicher Fraktionen von Bio- und konventioneller Weizenkleie (Messung Projektpartner IUTA).

Probenbezeichnung IUTA	Extrakte:	M 210222/004	M 210222/005	M 210222/008	M 210222/009
Probenbezeichnung Kunde	Einheit	Bio-Wz-Kleie 3	Bio-Wz-Kleie 4	konventionelle Wz-Schrotkleie 7	konventionelle Wz-Schrotkleie 8
		710-1000 µm	<710mm	710-1000 µm	<710mm
Phytinsäure (Extrakt)	mg/ml	14	11	12	8,7
Trockenmasse	%	92,3	84,6	96,2	92,3
<u>Phytinsäure (WK)</u>	mg/g	91	68	80	57

Tabelle 6: Phytinsäuregehalte unterschiedlicher Fraktionen von Bio- und konventioneller Weizenkleie (Messung Projektpartner IBZ).

Probe	<u>Phytate, frisch</u> [%]*	Probe	<u>Phytate, frisch</u> [%]*
Bio-WK <710 µm	6,67	Bio-WK 710-1000 µm	8,16
	6,65		8,26
	6,67		8,23
Schrot-WK <710 µm	5,62	Schrot- WK 710-1000 µm	7,41
	5,75		7,43
	5,67		7,41

AP 1.2 Gewinnung von Roh-Phytinsäure im Labormaßstab (IBZ)

Der am IGV im Rahmen von AP 1.1 durchgeführten Selektion und mechanischen Aufbereitung der Rohstoffströme folgten am IBZ extraktive Trennschritte im Labormaßstab, die im Weiteren entsprechend den technischen Möglichkeiten für den Skalierungsprozess (Technischer Maßstab) angepasst wurden. Die konsultierte Literatur [8,9] erleichterte den Auswahlprozess der Parameter mit den potentiell besten Ergebnissen im Extraktionsprozess. Die Extraktionstemperatur, die Extraktionszeit sowie die Konzentration der Extraktionslösung wurden in Abhängigkeit der verwendeten Phytinquelle abgeleitet. Eine Beschreibung der durchgeführten Schritte ist in **Abbildung 10** zu sehen. Unter Berücksichtigung der möglichen Weiterverwendung des Extraktionsmaterialsrückstand kamen für die Extraktion neben Salzsäure auch andere saure Lösungen wie Essig- und Trichloressigsäure in Betracht, Aufgrund seiner Verfügbarkeit und

seines hohen Gehalts an Phytin war Weizenkleie die Phytinquelle der Wahl (s. AP 1.1). Die Qualität des Endprodukts war abhängig von einer möglichst geringen Kontamination mit Mineralsalzen, Proteinen und etwaigen Restwirkungen des Enzyms Phytase, welche zu einem ungewollten Abbau des Zielmoleküls führen würde. Dazu wurden verschiedene Varianten getestet (**Tabelle 7**).

Tabelle 7: Im Extraktionsprozess verwendetes Versuchsdesign.

Extraktionsmaterial (n=3)	Formaldehyd	Protease ¹
Weizenkleie	+	-
	+	+
	-	-
	-	+

¹Neutrase 1,5 MG, Novozymes (25-70°C, pH 4,5-9,0)

Tabelle 8: Extraktausbeute verschiedener Extraktionsvarianten.

Varianten (n=3)	g Phytat-Extrakt 100 g ⁻¹ TM $\pm$ SE	Reinheit (%)
Reiskleie [8]	k. A.	78,19 $\pm$ 0,86
WK [9]	k. A.	66,95
WK (+) FA (-) Pt	4,2 $\pm$ 0,25	57,62 $\pm$ 1,31
WK (+) FA (+) Pt	3,9 $\pm$ 0,10	59,12 $\pm$ 0,48
WK (-) FA (-) Pt	4,2 $\pm$ 0,24	59,36 $\pm$ 1,43
WK (-) FA (+) Pt	4,1 $\pm$ 0,27	58,60 $\pm$ 3,77
WK (Bio)* (+) FA (-) Pt	4,1 $\pm$ 0,39	60,77 $\pm$ 1,95

*Bio-Weizenkleie; IGV, konventionell Weizenkleie von Projekt Partner geliefert; WK, Weizenkleie; (+), mit; (-), ohne; FA, Formaldehyd; Pt, Protease

Tabelle 9: Untersuchungsergebnisse des Phytatextrakts.

Parameter	WK (-)FA (+)Pt	WK (-)FA (-)Pt	WK (+)FA (+)Pt	WK (+)FA (-)Pt
TM [g/kg]	917,3 $\pm$ 10,97	911,3 $\pm$ 2,52	914,3 $\pm$ 7,77	913,0 $\pm$ 7,00
N [g/kg TM]	1,7 $\pm$ 0,19	1,4 $\pm$ 0,08	1,6 $\pm$ 0,14	1,5 $\pm$ 0,11
P [g/kg TM]	126,2 $\pm$ 11,03	126,9 $\pm$ 4,04	125,8 $\pm$ 5,82	129,8 $\pm$ 3,72
Ca [g/kg TM]	9,2 $\pm$ 1,37	9,3 $\pm$ 0,40	8,7 $\pm$ 0,51	9,6 $\pm$ 1,10
Na [g/kg TM]	191,1 $\pm$ 13,81	185,8 $\pm$ 3,82	185,4 $\pm$ 9,50	176,4 $\pm$ 7,40
Mg [g/kg TM]	58,6 $\pm$ 5,23	59,2 $\pm$ 1,93	58,9 $\pm$ 3,00	59,0 $\pm$ 1,57
K [g/kg TM]	6,6 $\pm$ 0,69	6,7 $\pm$ 0,57	6,4 $\pm$ 0,35	6,3 $\pm$ 0,52
Fe [mg/kg TM]	1122,8 $\pm$ 140,77	1151,3 $\pm$ 43,72	1373,7 $\pm$ 94,08	1429,9 $\pm$ 350,47
Cu [mg/kg TM]	9,6 $\pm$ 2,55	9,6 $\pm$ 2,92	9,2 $\pm$ 2,45	8,2 $\pm$ 1,56
Mn [mg/kg TM]	330,1 $\pm$ 54,44	339,9 $\pm$ 28,33	270,7 $\pm$ 16,94	358,1 $\pm$ 77,90
Zn [mg/kg TM]	56,5 $\pm$ 9,59	57,3 $\pm$ 6,55	51,2 $\pm$ 3,07	65,5 $\pm$ 16,52

WK, Weizenkleie; (+), mit; (-), ohne; FA, Formaldehyd; Pt, Protease

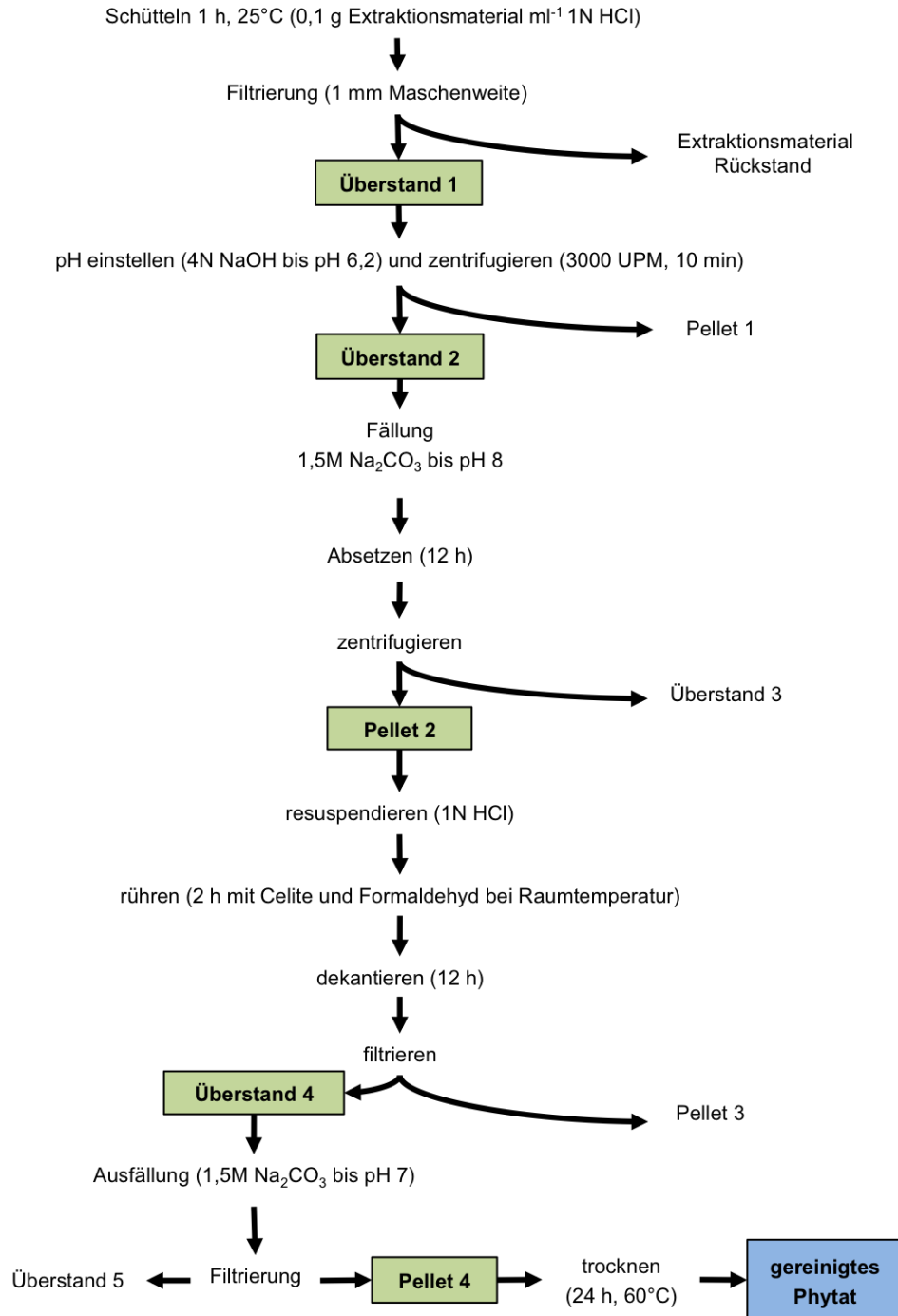


Abbildung 10: Reaktionsschritte der Phytinsäureextraktion im Labormaßstab.

Weder die Verwendung von Formaldehyd noch von Protease beeinflusste die Menge und Reinheit des Endprodukts signifikant (**Tabelle 8**), obwohl im Vergleich zu den Referenzmethoden [8,9] die Reinheit des erhaltenen Produkts geringer war. Dieser Unterschied hängt voraussichtlich mit den unterschiedlichen Extraktionsquellen und der verwendeten Phytatbestimmungsmethode zusammen. Auch bei der Zusammensetzung des Endprodukts wurden zwischen den untersuchten Varianten keine Unterschiede festgestellt. Neben geringen N-Gehalten fällt bei allen getesteten Varianten ein hoher Gehalt an Na und Fe auf (**Tabelle 9**). Betrachtet man die chemische Zusammensetzung (**Tabelle 10**) des Extraktionsrückstands (**Abbildung 11**) blieb der

Gehalt an Rohprotein, Rohfett und Rohfaser gegenüber der ursprünglichen Extraktionsquelle (Weizenkleie) nahezu unverändert. Wie erwartet, war der Rohaschegehalt im Extraktionsrückstand dagegen fast dreimal höher. Dies ist mit der Zugabe von 4N NaOH und 1,5M Na₂CO₃ verbunden. Im Extraktionsrückstand bleiben somit die Qualitätsparameter genauso wie in der Weizenkleie in ihrem natürlichen Zustand erhalten.



Abbildung 11: Extraktionsrückstand von Weizenkleie nach Filtration und Zentrifugierung.

Tabelle 10: Chemische Analyse von Weizenkleie und Extraktionsrückstand.

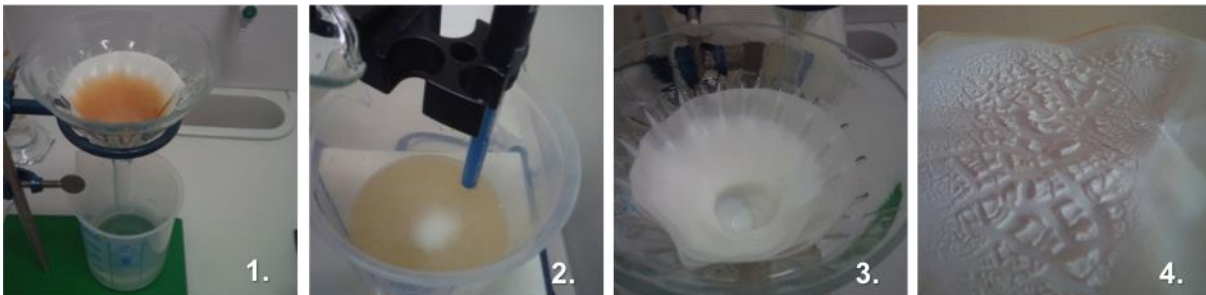
Parameter	Bio		IGV	
	WK	ER	WK	ER
TM [g/kg]	907	969	897	923
Rohasche [g/kg TM]	82	213	55	160
Rohprotein [g/kg TM]	168	134	184	155
Rohfaser [g/kg TM]	136	117	126	129
Rohfett [g/kg TM]	42	44	42	43
Ca [g/kg TM]	1,2	0,8	0,9	0,4
P [g/kg TM]	18,30	7,87	10,79	3,77
Na [g/kg TM]	0,1	73	0,2	57
Mg [g/kg TM]	7,7	3,3	4,8	1,4
K [g/kg TM]	18,3	5,8	14,9	4,7
Fe [mg/kg TM]	124,3	140,3	123,7	80,7
Cu [mg/kg TM]	17,2	8,9	10,4	7,1
Mn [mg/kg TM]	148,8	109	82	59,4
Zn [mg/kg TM]	116,3	88,7	59,5	53,9

Bio, Bio-Weizenkleie; IGV, konventionell Weizenkleie von Projekt Partner geliefert; WK, Weizenkleie

Wie aus **Tabelle 11** hervorgeht, verändert sich die chemische Zusammensetzung des Extraktionsrückstands unabhängig von der verwendeten Säureextraktionslösung auch nach 21 Tagen Lagerung nicht. Zu bemerken ist, dass der Phytatextrakt zwar 24 h bei 60 °C getrocknet wurde, jedoch noch Restmengen an Formaldehyd (Siedepunkt -19°C) geruchlich wahrnehmbar waren. Aus diesem Grund und in Anbetracht der Tatsache, dass dessen Verwendung die Qualität des Endprodukts nicht beeinflusst, wurde Formaldehyd im Extraktionsprozess durch Ethylalkohol ersetzt. Jeglicher Resteffekt wurde durch eine Erhöhung der Trocknungstemperatur auf 80 °C (für 24 h) eliminiert (**Abbildung 12**).

Tabelle 11: Chemische Analyse von Weizenkleie und Extraktionsrückstand nach 21 Tagen Lagerung.

Parameter	WK (>1,25 mm)	WK (1N HCl)	WK (2,3% TCA)
TM [g/kg]	916,0	225,4 $\pm 31,6$	268,2 $\pm 5,5$
Rohasche [g/kg TM]	55	63,7 $\pm 22,9$	26,0 $\pm 1,7$
Rohprotein [g/kg TM]	184	180,7 $\pm 3,2$	184,7 $\pm 1,2$
Rohfaser [g/kg TM]	129	127,0 $\pm 2,6$	128,3 $\pm 4,7$
Rohfett [g/kg TM]	39	43,0 $\pm 1,0$	42,7 $\pm 0,6$
N-Freie Extraktstoffe [g/kg TM]	593,0	585,3 $\pm 21,2$	617,7 $\pm 7,2$

**Abbildung 12:** Arbeitsschritte der Behandlung mit Ethanol und Celite bis zur Gewinnung des trockenen Phytats.

Der Rückstand aus dem Extraktionsprozess ist ein Produkt mit hohem Handelswert, hauptsächlich als Tierfutter. Das Säureextraktionsverfahren impliziert die Verwendung von Substanzen mit begrenztem Nutzen für diese Zwecke, wie HCl und TCA [10]. Eine Alternative zu diesen Lösemitteln ist Essigsäure. Diese (1M Essigsäure) zeigte ähnliche Reinheitsergebnisse des Phytatextrakts (PhE) wie bei der Verwendung von 1N HCl (**Tabelle 12**). Obwohl die TCA-Extraktion die Reinheit von PhE relativ zu 1N HCl und 1M Essigsäure erhöhte, war der Nettoprozentsatz an reinem PhE in allen drei verglichenen Säurelösungsmitteln ähnlich. Der unterschiedliche pKa-Wert jedes dieser sauren Lösungsmittel ist vermutlich der Hauptgrund dafür, dass unterschiedliche Mengen an 4N NaOH und 1,5M Na₂CO₃ für die PhE-Sedimentation erforderlich waren. Dadurch variieren die Mengen im PhE, insbesondere von Na.

Tabelle 12: Phytatextraktausbeute und Reinheit nach verschiedenen Säureextraktionen.

Extraktionslösung (n=3)	g Phytat-Extrakt/ 100 g TM	Reinheit [%]	g reines Phytat- Extrakt/100 g TM
1N HCl	4,2 $\pm 0,25$	58,32 $\pm 0,82$	2,45
2,3 % TCA	3,9 $\pm 0,10$	74,93 $\pm 0,88$	2,92
1M Essigsäure*	3,6	59,79	2,15
1,5M Essigsäure*	4,4	49,42	2,17
3,2M Essigsäure*	4,3	49,21	2,11

*n=1

Insgesamt ließen sich nach den am IGV durchgeführten Methoden im Labormaßstab bis zu 3 Gew.-% Phytat mit einer Reinheit von etwa 75 % bezogen auf die Einwaage Weizenkleie gewinnen.

AP 1.3 Aufbereitung, Reinigung und Anreicherung der Phytinsäure (IGV/IUTA)

Für die weitere Aufbereitung des Rohphytats wurden am IGV zunächst Ionen-Austauscherharze verwendet, um reine Phytinsäure aus dem Extrakt zu gewinnen. In diesem Zusammenhang wurde am IGV zunächst eine detaillierte Katalogstudie durchgeführt, um die am besten geeigneten Produkte auszuwählen. Demnach wurde mit Amberlite® IRC120 H (stark saures Kationenharz) gearbeitet, das für die Trennung der Kationen verantwortlich ist. Anschließend folgte eine Behandlung mit Amberlite® IRA-67 (schwach basisches Anionenharz), um die Restmenge an Trichloressigsäure zu entfernen. Darauf folgte eine dritte mit Aktivkohle beladene Säule, um verbleibende Farben zu entfernen. Die endgültige Lösung konnte im Labormaßstab durch Eindampfen auf nahezu 100 % Reinheit konzentriert werden.

Ergänzend zu den am IBZ durchgeführten Arbeiten wurde am IUTA in Zusammenarbeit mit dem IBZ sowohl für die Abtrennung der Phytatfraktion aus der Weizenkleie als auch für die weitere Aufarbeitung des erhaltenen Rohextraktes ein alternativer Verfahrensweg entwickelt, der für eine technische (und nicht zuletzt wirtschaftliche) Umsetzung in den Großmaßstab von höherer Relevanz ist und somit den anvisierten Projektzielen förderlicher erschien. Die im Folgenden dargestellte Rohextrakt-Weiterverarbeitung zu einem Phytatkonzentrat bezieht sich auf den Extrakt, der gemäß der IUTA-Verfahrensweise (s. Beschreibung AP 1.7) erhalten wurde. Zur Aufreinigung und Anreicherung der Phytatfraktion aus dem Rohextrakt orientiert sich der IUTA-Lösungsansatz im Wesentlichen an der quasi vollständigen Fällung der Phytate als Eisen(III)phytat, gefolgt von dessen NaOH-Hydrolyse, die zur Ausfällung von Eisen(III)hydroxid führt. Nach dessen Abtrennung wird direkt das angestrebte Phytatkonzentrat in Form einer alkalischen Natriumphytatlösung erhalten. **Abbildung 13** gibt diesen Verfahrensweg wieder.

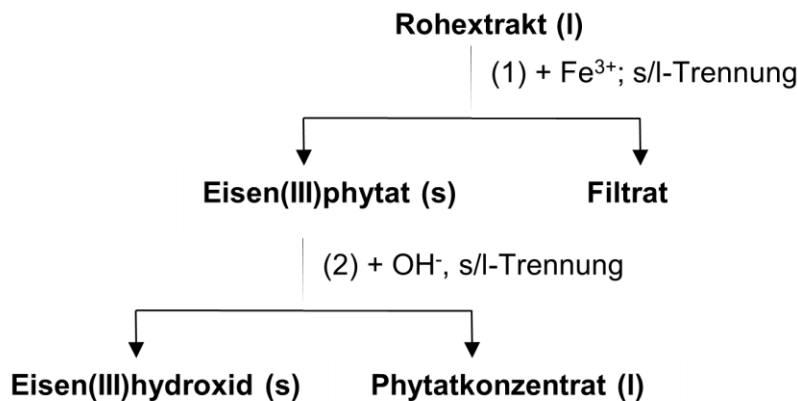


Abbildung 13: Übersichtsschema der IUTA-Variante zur Rohextrakt-Reinigung und Phytatanreicherung

Die Vorgehensweise aus lediglich zwei Verfahrensschritten beruht für die zentrale Umsetzung der Eisen(III)phytat-Fällung auf einer aus der klassischen organisch-analytischen Chemie bekannten Bestimmungsmethode für Phytinsäure in pflanzlichen Stoffen. Sie gilt hierbei als spezifisch und quantitativ verlaufend. Für die Arbeiten im Projekt wurden bestimmte in der Literatur [11,12] beschriebene Schritte der Fällungsprozedur und anschließender Aufarbeitung vereinfacht, um eine wirtschaftlich realistische Übertragbarkeit in den Betriebsmaßstab zu ermöglichen, ohne dadurch größere Ausbeuteeinbußen in Kauf zu nehmen. Die **Abbildung 14** illustriert die Aufarbeitung des Rohextraktes im IUTA. **Abbildung 15** gibt beginnend mit der Extraktion an einem konkreten Versuchsablauf auch die Stoffmengenbilanz wieder.

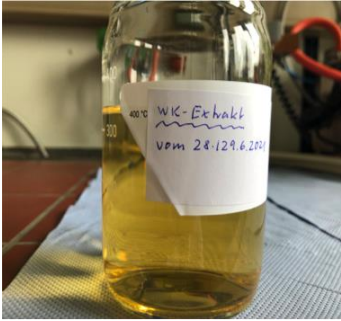
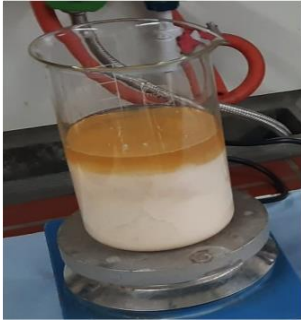
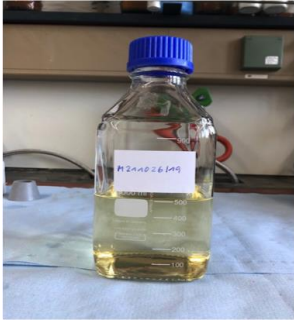
		
Weizenkleie-Rohextrakt (Filtrat)	Eisen(III)phytat-Fällung nach FeCl_3 -Zusatz zum Rohextrakt	Abnutschen des Eisen-(III)phytats
		
Lösen des Fe(III)phytats in NaOH unter Fe(OH)_3 -Fällung		Phytatkonzentrat nach Abnutschen des Fe(OH)_3

Abbildung 14: Unterschiedliche Stufen der Rohextraktaufarbeitung.

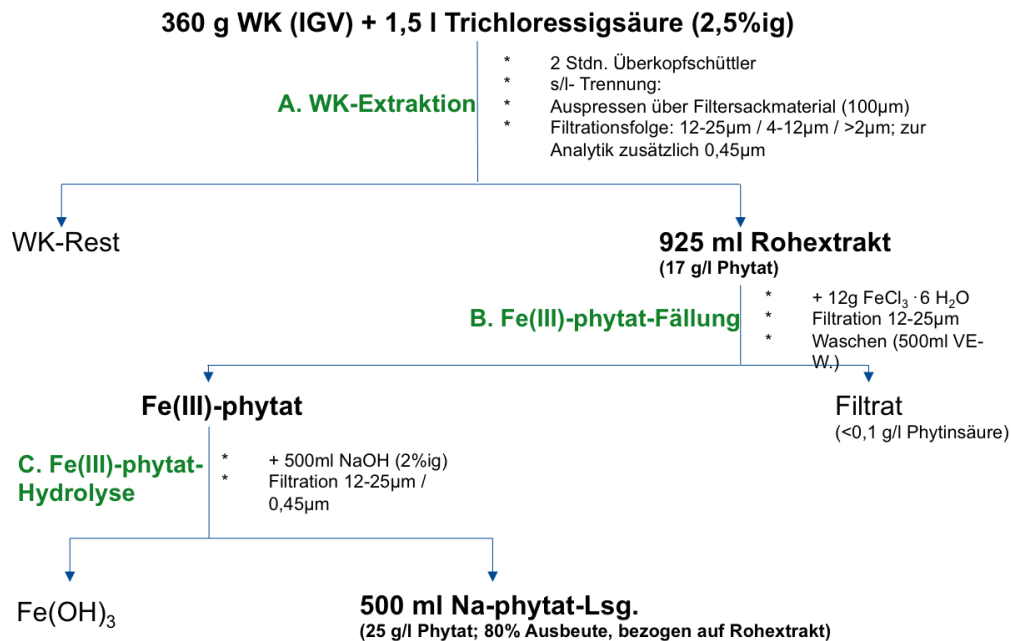


Abbildung 15: IUTA-Verfahrensvariante zur Weizenkleieextraktion und Aufbereitung zum Phytatkonzentrat.

In Ergänzung zum IBZ wurde eine einfach umsetzbare, zweistufige Verfahrensfolge umgesetzt, die mit 80%iger Ausbeute aus dem Phytinsäurerohextrakt zu einer aufkonzentrierten Phytatlösung führt. Die angestrebte Zielsetzung, ein robustes Verfahren zu entwickeln, das in hoher Ausbeute bereits zu einem für bestimmte Anwendungen nutzbaren Produkt führt, wurde erreicht.

AP 1.4 Stabilisierung der Rein-Phytinsäure (IBZ)

Das AP 1.4 sah vor, die Stabilität der gemäß AP 1.3 erzeugten Produkte während der Extraktion und über die Zeit zu verfolgen. Dabei sollte insbesondere ein enzymatischer Abbau der Phytinsäure bzw. der Phytate mit in der Weizenkleie enthaltenen natürlichen Phytasen unterbunden werden. So ist Weizenkleie nicht nur reich an Phytaten, Weizen ist neben Roggen und Triticale das Getreide mit der höchsten Phytaseaktivität [13]. Ihre Inhibierung würde die Stabilität von PhE während der Extraktion und anschließenden Lagerung begünstigen. Formaldehyd ist ein Phytaseblocker [14]. Ebenso zeigte sich, dass vorliegende Phytase durch die sauren Extraktionsbedingungen offensichtlich vollständig inhibiert wurde. Entsprechend erwiesen sich die Rohextrakte als robust und unbegrenzt lagerfähig. Eine weiterführende Inhibierung bzw. Nachbehandlung der Extrakte ist daher nicht notwendig, was die hier anvisierte Produktion eines technischen Phytinsäureprodukts für industrielle Anwendungen begünstigt.

AP 1.5 Analytische Charakterisierung von Rein- und Roh-Phytinsäure (IUTA)

Die während der Projektlaufzeit seitens des IUTA und der Projektpartner anfallenden End-, Zwischen- und Nebenprodukte sowie die Extrakte der Ausgangsmaterialien wurden hinsichtlich ihres Phytatgehaltes mittels HPLC charakterisiert.

Messmethodik

Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer Anionenaustauschersäule (IC-Pak Anion Column, 10 μ m, 4.6 mm x 50 mm, Waters, Eschborn, Deutschland) mit einem $\text{NaNO}_3/\text{HNO}_3$ Puffer als mobile Phase. Die photometrische Detektion fand bei 500 nm im Anschluss an eine Nachsäulenderivatisierung (Reaktion zwischen Eisen(III)-chlorid und 5-Sulfosalicylsäure) statt. Der Gesamtvorgang ist schematisch in **Abbildung 16** dargestellt. **Abbildung 17** gibt den Reaktionsverlauf der Nachsäulenderivatisierung wieder [15]. Hierbei wird zunächst ein roter Chelatkomplex aus Fe(III) -Ionen und 5-Sulfosalicylsäure gebildet, der durch Phytinsäure bzw. Phytat quantitativ in den farblosen Phytinsäure-Eisen(III)-Komplex überführt wird. Die resultierende Entfärbung lässt sich photometrisch erfassen und mit dem Phytatgehalt korrelieren, es kommt hierbei zur Ausbildung eines "negativen" Peaks.

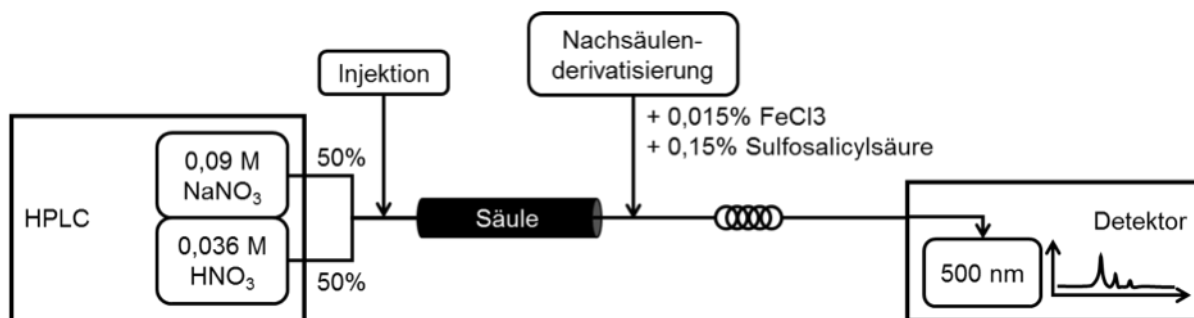


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Messsystems mit Nachsäulenderivatisierung.

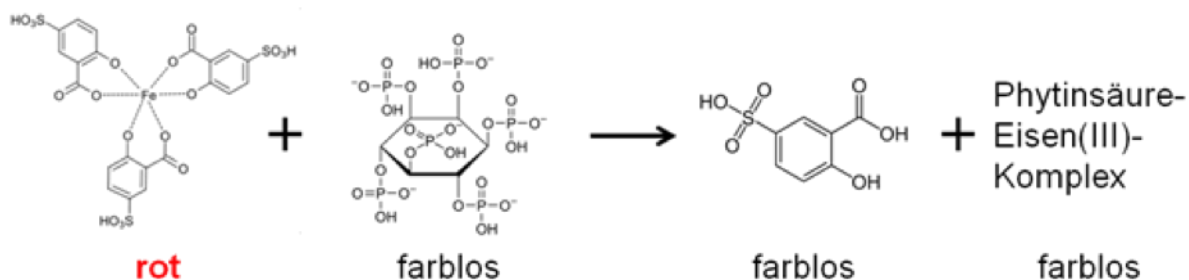


Abbildung 17: Reaktionsschema der Nachsäulenderivatisierung.

Methodenentwicklung

Nachdem zunächst für das 1:1 (v:v) -Eluentengemisch von 0,09 M NaNO₃ / 0,036 M HNO₃ die Länge der Mischkammer (ID = 180 µm; V = 10 µL) auf 40 cm optimiert wurde, folgten die zweckmäßige Abstimmung der Parameter Injektionsvolumen, Flussrate, Eluentenkonzentrationen und -verhältnis aufeinander, so dass Empfindlichkeit, Analysenzeit, chromatographische Trennschärfe und Peakbreite in einem bestmöglichen Verhältnis zueinander standen. Um bei dem ermittelten Optimum die Koelution von Matrixbestandteilen zu verhindern, erfolgte für die Peakfokussierung bei ausreichender Retentionszeit die Erarbeitung eines Programms zur Gradientenelution. Dies umfasste Wasser (Eluent A) und ein Gemisch aus Wasser mit 0,08 M HNO₃ und 0,2 M NaNO₃ (Eluent B). Das dabei entwickelte Gradientenprofil ist in **Tabelle 13** gezeigt, es führte zu Chromatogrammen von Phytinsäurestandards wie in **Abbildung 18** dargestellt.

Tabelle 13: Entwickeltes Gradientenprofil zur Analyse von Phytinsäure.

Zeit [min]	A [%]	B [%]
0	99	1
10	54	46
11	1	99
11,5	1	99
11,6	99	1
12,6	99	1

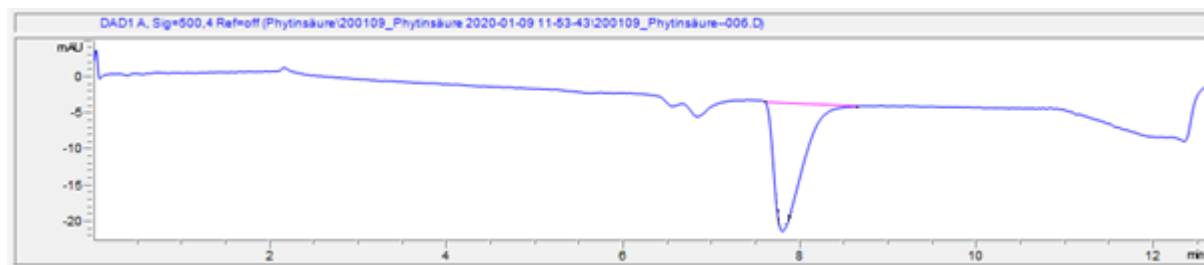


Abbildung 18: Chromatogramm der Phytinsäure (bei ca. 7,5 min) mit dem entwickelten Gradienten.

Mit dieser Methode wurde ein linearer Arbeitsbereich von 0,1 - 5 mg/mL erreicht. Dieser deckt sich mit dem in der Literatur beschriebenen Arbeitsbereich (0,2 - 6 g/L) [15].

Methodenvalidierung

Die Präzision innerhalb einer Analysenserie (Intraday-Assay) wurde mit einer Zehnfachbestimmung einer QC-Probe ($\beta = 0,5 \text{ mg/mL}$) ermittelt und die Präzision von Analysenserie zu Analysenserie (Interday-Assay) mit einer QC-Probe ($\beta = 0,5 \text{ mg/mL}$) an drei Tagen bestimmt. Für

den Intraday-Assay wurde ein Zielwert von $\leq 10\%$ und für den Intraday-Assay ein Zielwert von $\leq 20\%$ festgelegt. Zudem wurde die Messunsicherheit für beide Präzisionen berechnet. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 14** dargestellt. Dabei ist MW der Mittelwert, SD die Standardabweichung, RSD die relative Standardabweichung und MU Messunsicherheit.

Tabelle 14: Ergebnisse der Methodvalidierung.

Intraday-Präzision						
Analyt	MW [ng/mL]	SD [ng/mL]	RSD [%]	Abw. Soll [%]	Richtigkeit [%]	MU [%]
Phytinsäure	0.508	0.017	3.401	0.03	3.68	10.79
Interday-Präzision						
Analyt	MW [ng/mL]	SD [ng/mL]	RSD [%]	Abw. Soll [%]	Richtigkeit [%]	MU [%]
Phytinsäure	0.485	0.034	7.051	0.024	7.18	20.52

Die relative Standardabweichung (RSD) erfüllte bei der Intraday-Präzision den Zielwert von $\leq 10\%$ und bei der Interday-Präzision den Zielwert von $\leq 20\%$. Die Ermittlung der Nachweisgrenze (NWG) und Bestimmungsgrenze (BG) erfolgte nach dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N). Dabei wurde für die NWG ein S/N-Wert von 3:1 und für die BG ein S/N-Wert von 10:1 für den kleinsten Standard, 0,1 mg/mL, des Arbeitsbereiches festgelegt. Die Ergebnisse werden in **Tabelle 15** gezeigt.

Tabelle 15: Arbeitsbereich, NWG und BG der Phytinsäure.

Analyt	Arbeitsbereich [ng/mL]	NWG [ng/mL]	BG [ng/mL]
Phytinsäure	0,1 - 5 mg/mL	0.02	0.05

Zudem wurde die Stabilität der Retentionszeit von der Phytinsäure mithilfe der Zehnfachmessung des 0,5 mg/mL Standards überprüft. Die Ergebnisse werden in **Tabelle 16** dargestellt.

Tabelle 16: Retention, sowie Standardabweichung und relative Standardabweichung der Retentionszeit der Phytinsäure.

t_R [min]	Standardabweichung (n=10) [min]	relative Standardabweichung (n=10) [%]
8.018	0.003	0.035

Darüber hinaus wurde im Zuge der Validierung der Methode die Stabilität der Phytinsäure-Stammlösung untersucht. Diese ist gekühlt und dunkel gelagert mindestens 12 Wochen stabil.

AP 1.6 Rein-Phytinsäuredarstellung im Technikumsmaßstab (IBZ/IGV) und

AP 1.7 Optimierte Extraktion (IBZ/IGV/IUTA)

Im IGV wurde aufbauend auf den Erkenntnissen zur Aufbereitung des Rohstoffs Weizen (s. AP 1.1) für eine großtechnische Umsetzung eine Anlagenkonfiguration ausgewählt, die es ermöglicht, im Technikumsmaßstab industriell gewonnene Bio-Weizen-Schrotkleie derart aufzuarbeiten, dass diese den Verfahrensanforderungen für die Phytinsäuregewinnung bei den Partnern IBZ und IUTA entspricht. Mit der Anlage können ca. 100 kg/h Weizenkleie in die gewünschten Fraktionen überführt und feinvermahlen werden. Dieser Technikumsmaßstab bildet die Vorlage für eine spätere industrielle Verwertung.



Abbildung 19: Scale-up aus dem Labor- in den Technikumsmaßstab / Rohstoffaufarbeitung.

Zusätzlich wurde am IBZ festgestellt, dass die IBZ-Methode zu unterschiedlichen Phytatausbeuten in Abhängigkeit von der Partikelgröße der Weizenkleie führt, wobei maximale Ausbeuten von etwa 7 % erzielt wurden (**Abbildung 20**). Für die Umsetzung im technischen Maßstab wurden 10 kg gemahlene Bio-Weizenkleie (1mm Maschenweite) aus gesiebter Weizenkleie (Siebweite > 1,25mm) von IGV zur Verfügung gestellt. Zur Herstellung von Phytinsäure aus PhE wurden drei verschiedene Ionen-Austauscher-Säulen konstruiert und beladen. Zuerst wurde Amberlite® IRC120 H (stark saures Kationenharz) verwendet, gefolgt von Amberlite® IRA-67 (schwach basisches Anionenharz), um die Restmenge an TCA abzutrennen. Im Anschluss kam eine dritte Säule zur Anwendung, die mit Aktivkohle beladen war, um verbleibende Färbungen zu entfernen (**Abbildung 21**). Diese Methode führte zu sehr geringen Reinphytatausbeuten und wurde für die weitere Optimierung der Phytinsäuredarstellung aus Weizenkleieextrakten nicht weiter berücksichtigt.

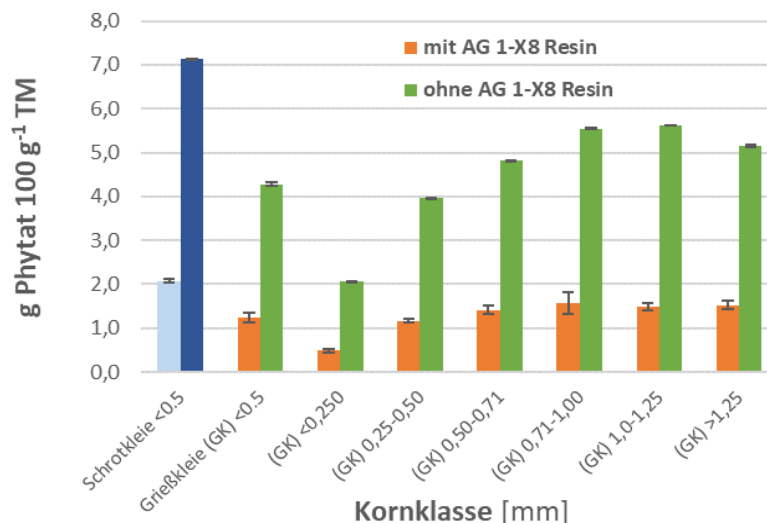


Abbildung 20: Bestimmung des Phytatgehalts in verschiedenen Weizenkleiefractionen.



Abbildung 21: Säulen für die Vorbereitung von Phytinsäurelösung aus Phytat.

Daher wurden die Arbeitsschritte im Folgenden modifiziert (**Abbildung 22**). Aufgrund des Probenvolumens wurde der Zentrifugationsprozess durch den Filtrationsprozess ersetzt. Verwendet wurde das RMF1 Filtergerät (FIKE.01.K.000173) mit Beutelfiltereinsatz PP10-25my 10" und Magnetkreispumpe RM1. Die Konstruktion der Extraktionsanlage für das PhE wurde auf eine maximale Kapazität von 10 kg Weizenkleie und 100 l saurer Extraktionslösung ausgerichtet (**Abbildung 23**).

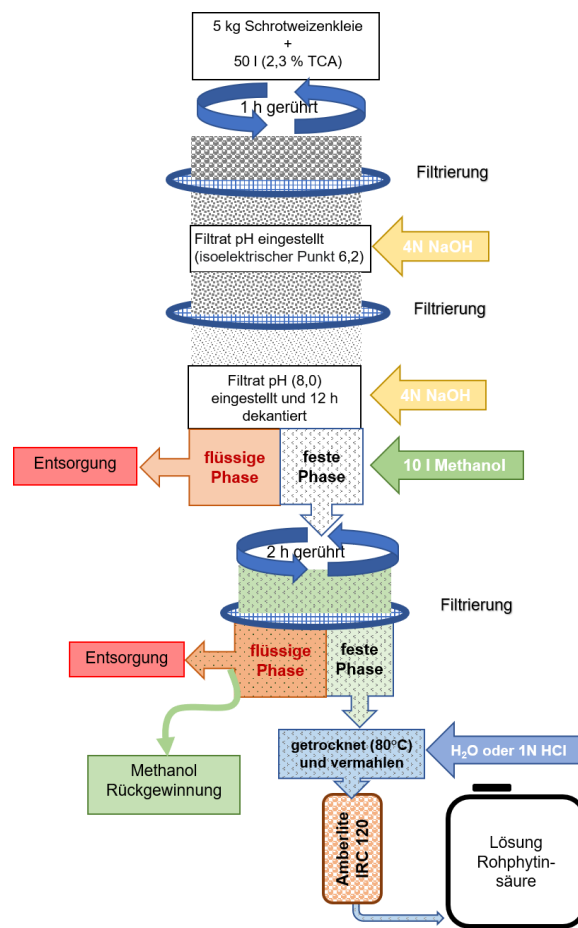


Abbildung 22: Reaktionsschritte der Phytinsäureextraktion im Technikumsmaßstab.

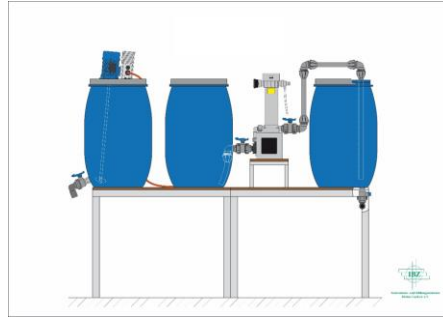


Abbildung 23: Phytatextraktionsanlage im Technikumsmaßstab.

Wie erwartet wirkte sich der Filtrationsprozess auf die Qualität des PhE aus. Die kleineren Partikel der Weizenkleie störten den weiteren Prozess zwar nicht, konnten jedoch nicht abgetrennt werden. Dies zeigte sich beim Vergleich von g Phytat-Extrakt/100 g TM. Mit zunehmender Menge an zu extrahierender Weizenkleie nahm die Menge an Verunreinigungen in 100 g PhE zu (**Tabelle 17**). Dieser unerwünschte Effekt konnte im nächsten Schritt korrigiert werden. Da zur Herstellung der Phytinsäurelösung PhE in destilliertem Wasser oder 1N HCl gelöst wurde, wurden diese Verunreinigungen abdekantiert. Verschiedene Lösungen wurden mit verschiedenen Herstellungsverfahren hergestellt (**Tabelle 18**). Die Verwendung von 1N HCl löste mehr Phytinsäure. Die Verwendung von Ionen-Austauscherharz spielte in diesem Sinne keine Rolle, erhöhte aber die Reinheit der Lösung durch Verringerung der Mengen an gelöstem Na, K, Mg und Ca. Entgegen den Erwartungen verringerte die Konzentration der Lösung durch Verdampfung die Konzentration an gelöstem Phytat (**Tabelle 19**).

Tabelle 17: Extraktausbeute des Technikumsmaßstab im Vergleich zum Labormaßstab, (1) Labormaßstab (2) Mahlgeschwindigkeit bei Schrotkleietrennung..

Varianten (n=3)	extrahierte Menge	g Phytat-Extrakt/100 g TM
Bio-Weizenkleie ¹	300 g	4,1
Schrotkleie (8000 UPM) ²	5000 g	11,11
Bio-Weizenkleie	10000 g	14,96

Tabelle 18: Verfahren zur Herstellung verschiedener Lösungen von Phytinsäure aus Phytatextrakt.

Ionen-Austauscherharz	Lösung	eingedampft	g Phytat/l
nein	1N HCl	nein	34
ja	1N HCl	nein	32
ja	1N HCl	ja	18
ja	H ₂ O	ja	< 0,1

Tabelle 19: Bestimmung von Na, K, Mg und Ca in wässriger Matrix.

Ionen-Austauscherharz	Lösung	eingedampft	Na [mg/l]	K [mg/l]	Mg [mg/l]	Ca [mg/l]
nein	1N HCl	nein	3400	2800	4800	1700
ja	1N HCl	nein	2100	n.b.	500	15
ja	1N HCl	ja	3400	310	810	23
ja	H ₂ O	ja	n.b.	n.b.	690	240

Wie auch in den Projektarbeiten zum AP 1.3 wurde durch das IUTA ein ergänzender Verfahrensweg umgesetzt, um den Anwendungshorizont bezüglich der eingesetzten Rohstoffe und den großtechnischen Umsetzungsoptionen bestmöglich zu erweitern. Ausgehend von klassischen Methoden der Naturstoffanalytik [16] wurde 2,5%-ige Trichloressigsäure als Extraktionsmittel ausgewählt. Vergleichend durchgeführte Versuche mit Salzsäure zeigten zwar ähnliche Extraktionsergebnisse, aber auch Instabilitäten des HCl-Extraktes bei Lagerung, insbesondere unter Sonnenlicht. Grund hierfür dürfte die Phytaseaktivität sein, die zum Phytatabbau führt. Literaturrecherchen bestätigten zudem die Eignung von Trichloressigsäure zur Phytasehemmung [17]. Zur Extraktion von Weizenkleie mit 2,5%-iger Trichloressigsäure wurden die zugrundegelegten Arbeitsvorschriften dahingehend modifiziert, dass anstelle des Zentrifugierens eine fraktionierte Filtration und außerdem ein maximal kleines Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis zur Anwendung gelangten. Diese Modifikationen dienten abermals dem Ziel eines reibungslosen Transfers der Projektarbeiten in die Betriebspraxis.

Als Ergebnis der experimentellen IUTA-Arbeiten im AP 1.7 erwies sich ein Verhältnis von 150 g Weizenkleie pro l 2,5%-iger Trichloressigsäure als optimal effizient. Dieser Ansatz wurde zwei Stunden im Überkopfschüttler behandelt. Die anschließende Abfolge der Feststoff-/Flüssigkeits-trennung umfasste zunächst ein Auspressen über Filtersackmaterial (100 µm) und dann die aufeinander folgenden Filtrationen über Filterpapiere mit 12-25, 4-12 und > 2 µm Porendurchmesser durch Abnutschen. Proben für die HPLC-Analytik liefen zusätzlich über Filter mit 0,45 µm Porenweite. Im Durchschnitt wiesen die so hergestellten Rohextrakte einen Gehalt von 16,5 g Phytat/l auf. Dies entspricht einer Ausbeute von 97% (bezogen auf den Literaturwert von 4,8% Phytinsäuregehalt in Weizenkleie [18]). **Abbildung 24** illustriert das praktizierte Verfahren zur Herstellung des Rohextraktes.

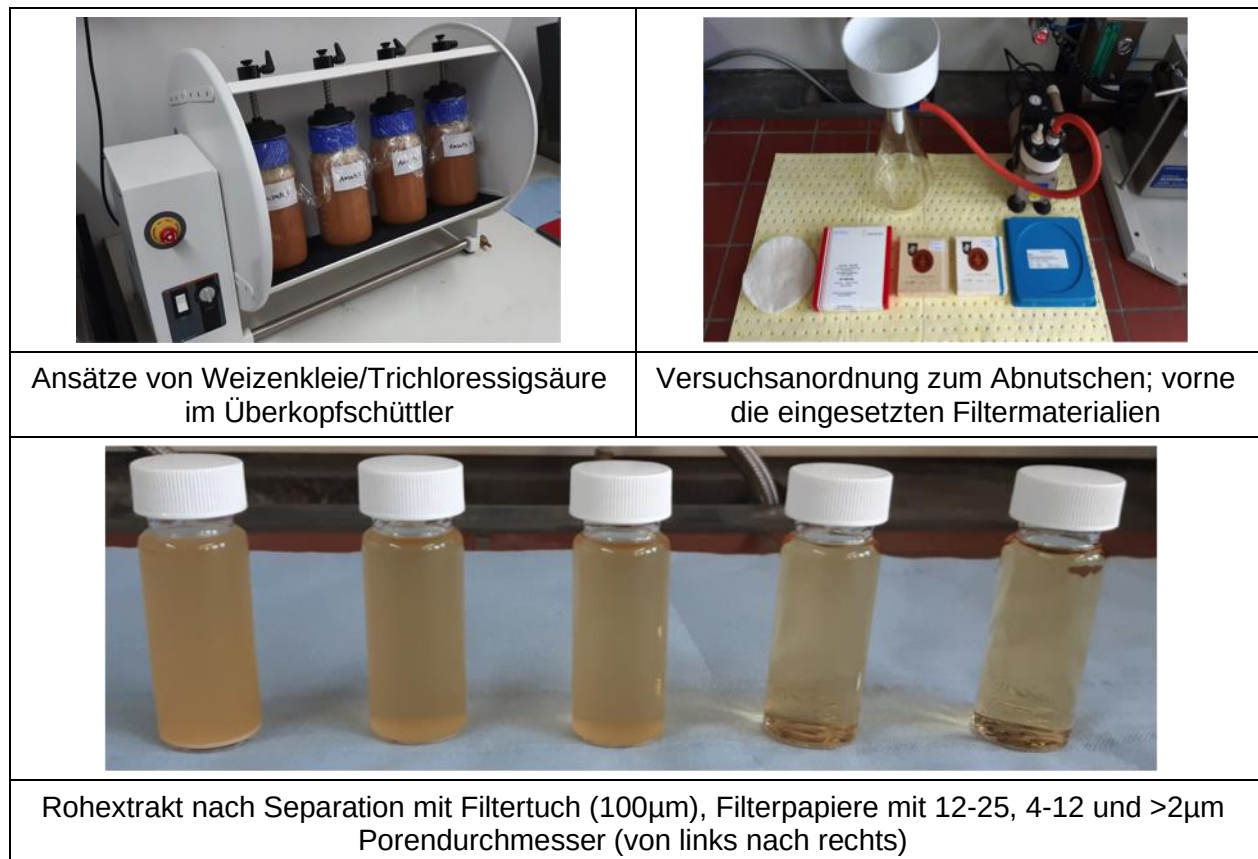


Abbildung 24: Unterschiedliche Stufen der Rohextraktherstellung.

II.1.2 Arbeitsblock 2 - Flammfestausrüstung von Textilien

AP 2.1 Ausrüstung von Textilien mit Phytinsäure (DTNW)

Das AP 2.1 sah die permanente Bindung von Phytinsäure an unterschiedlichen Fasermaterialien mit dem Fokus auf Baumwolle, Polyester und deren Mischungen vor. Zunächst diente kommerziell verfügbare Phytinsäure als Basismaterial, im weiteren Verlaufe des Projektes wurden die Untersuchungen auf Phytinsäure aus eigener Quelle erweitert (s. Arbeitsblock 1). Dabei wurden unterschiedliche Verfahren der klassischen Textilausrüstung sowie DTNW-spezifische Vorgehensweisen verfolgt. Dies beinhaltete insbesondere die permanente Ausrüstung in Gegenwart unterschiedlicher kationischer Polyelektrolyte (Polyvinylamin) zur Generierung stabiler Ionenpaare an Baumwolle, Polyester und Mischungen (s.a. die dargestellten Vorversuche).

Layer-by-Layer (LbL)

Zur Immobilisierung der Phytinsäure auf Baumwolle wurde die Layer-by-Layer(LbL)-Methode angewandt. Dabei werden Multischichten durch abwechselndes Eintauchen in Lösungen mit positiv und negativ geladenen Elektrolyten gebildet. Die Ausrüstung erfolgte entsprechend **Abbildung 25**. Das Textil wurde zunächst in einer Lupasol WF-Lösung (verzweigtes Polyethylenimin, BPEI) aktiviert um die Adsorption an das Textil zu erhöhen. Anschließend wurde es alternierend in eine Phytinsäure- und Polyvinylaminlösung (PVAm, Lupamin 9095, BASF) getaucht. Jedem Eintauchen folgte ein Waschgang unter VE-Wasser, um ungebundene Rückstände abzuwaschen. Die Textilien wurden anschließend ausgewrungen. Nachdem die gewünschte Schichtanzahl (5, 10 und 15 Doppelschichten bzw. Bilayer) erreicht war, wurden die Proben bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

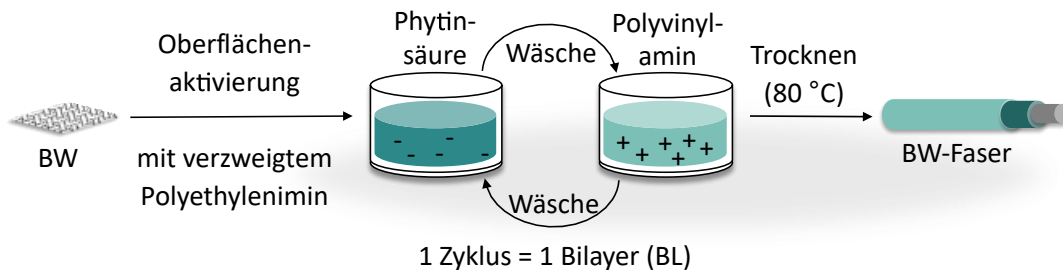


Abbildung 25: Schema zur LbL-Ausrüstung unter Verwendung von Phytinsäure und Lupamin 9095. Die Arbeitsabläufe werden wiederholt, bis die gewünschte Bilayer-Anzahl erhalten wurde.

Die ausgerüsteten Textilien wurden weiteren Tests unterzogen. Es erfolgte eine Wäsche im Linitester mit phosphatfreiem ECE-Waschmittel (angelehnt an ISO 105-C08) bei 40 °C und ein anschließender Flammtest, angelehnt an DIN EN ISO 15025:2016. Weiterhin wurde der Phosphorgehalt mittels induktiv gekoppelten Plasmas optischer Emissionspektroskopie (ICP-OES) sowie der Stickstoffgehalt mittels Kjeldahl ermittelt. Das Pyrolyseverhalten wurde mit Hilfe von thermogravimetrischen Analysen (TGA), u.a. gekoppelt mit einem Fourier-Transform Infrarotspektrometer (FTIR) zur Untersuchung der entstandenen Pyrolysegase, und mittels mikroskaliger Verbrennungskalorimetrie (MCC) analysiert. Die Oberflächenmorphologie der Proben wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der textilen Proben nach der Verbrennung wurde mittels abgeschwächter Totalreflexion FTIR (ATR-FTIR) ermittelt. Das Flammverhalten wurde angelehnt an DIN EN ISO 15025:2016 (Schutzbekleidung) und angelehnt an DIN 75200 (Automobilnorm) untersucht. Der Sauerstoffindex (LOI) und die Brandschutzklasse nach DIN 4102-1 (B2) wurden ermittelt.

Ausrüstung mit Natriumphytat - Extrakt aus Weizenkleie

Von den Projektpartnern aus Weizenkleie extrahiertes Natriumphytat wurde zunächst für das Layer-by-Layer-Verfahren in HCl gelöst und im Folgenden wie oben beschrieben im Wechsel mit PVAm angewandt. **Abbildung 26** zeigt die Lösungen für die Layer-by-Layer-Ausrüstung. Nachfolgend wurde die Auflage der Ausrüstung sowie das Flammverhalten in Anlehnung an DIN EN ISO 15025 ermittelt.



Abbildung 26: Hergestellte Lösungen für die Layer-by-Layer-Ausrüstung von Baumwolle mit Natriumphytat als Weizenextrakt.

Herstellung Polyvinylammoniumphytat (PVAmPS)

Die Ausrüstung von Textilien mit Phytinsäure und Polyvinylamin im LbL-Verfahren erwies sich als effektiv hinsichtlich der Erhöhung der flammhemmenden Eigenschaften. Allerdings ist das Verfahren vergleichsweise aufwendig und in der industriellen Praxis voraussichtlich zu kostspielig. Daher wurde untersucht, inwieweit sich aus den Einzelkomponenten ein wasserunlöslicher, salzartiger Komplex bilden lässt. Zur Herstellung dieses Komplexes wurde eine verdünnte Phytinsäurelösung in eine Polyvinylaminlösung bis zur vollständigen Fällung zugetropft. Anschließend wurde das Produkt filtriert, gewaschen, bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet und in der Kugelmühle gemahlen. Das erhaltene Pulver konnte somit in einen Binder eingerührt und auf ein Textil aufgetragen werden. Die gewählte Methode wird in **Abbildung 27** zusammengefasst. Um möglichst kleine Partikel für die Beschichtung zu verwenden und damit einen besseren Griff des beschichteten Textils zu gewährleisten, wurde PVAmPS nachträglich mit einem Sieb einer Maschenweite von 100 µm gesiebt. Die erhaltene Fraktion (< 100 µm) wurde für die Textilbeschichtung verwendet.

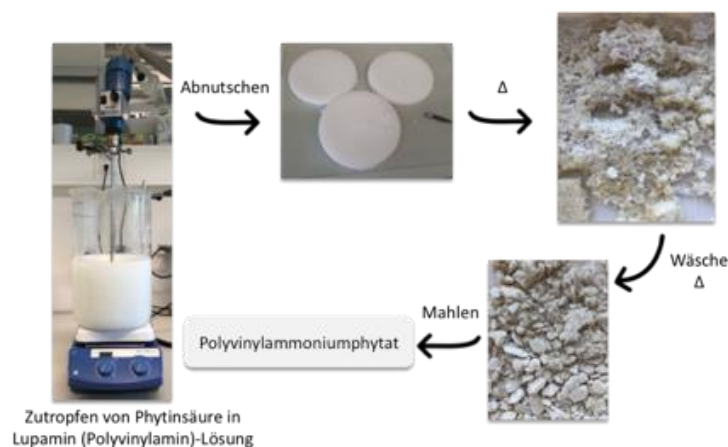


Abbildung 27: Herstellung von Polyvinylammoniumphytat.

Für die Herstellung von PVAmPS wurde sowohl die kommerziell verfügbare Phytinsäure als auch die von den Projektpartnern aus Weizenkleie extrahierte Phytinsäure verwendet. Das gebildete PVAmPS wurde auf seinen Phosphor- und Stickstoffgehalt untersucht (ICP-OES bzw. Kjeldahl) und die Partikelgröße mittels REM bestimmt.

Vorversuche - Beschichtung von Baumwolle mit Polyvinylammoniumphytat und Binder

Das hergestellte PVAmPS kann, dispergiert in einer Bindermatrix, mithilfe einer Rakel auf Textilien aufgetragen werden. Für erste richtungsweisende Versuche wurde Baumwolle beschichtet. Hierfür wurde eine Formulierung, bestehend aus 0,1 g PVAmPS dispergiert in 0,5 g Supron U 2368 und 0,1 g Wasser, hergestellt und mittels Handrakel (100 µm) aufgetragen (**Abbildung 28**). Der Binder Supron U 2368 ist eine wässrige Dispersion auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Feststoffgehalt von etwa 60 Gew.-%. Nach Trocknung bei 80 °C ließen sich größere PVAmPS-Partikel auf der textilen Oberfläche mikroskopisch nachweisen. Abschließend wurden Flammtests (in Anlehnung an DIN EN ISO 15025) vor und nach fünfmaliger Wäsche (angelehnt an ISO 105-C08 bei 40 °C mit phosphatfreiem ECE-Waschmittel) durchgeführt.

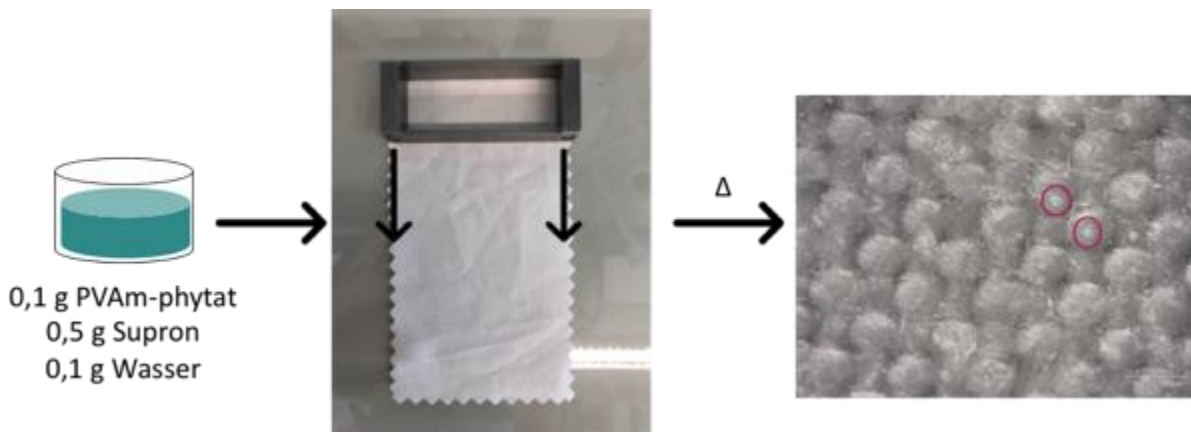


Abbildung 28: Beschichtung von Baumwolle mit einer Formulierung aus Polyvinylammoniumphytat im Binder Supron U 2368 mithilfe einer Rakel und lichtmikroskopische Aufnahme der Textiloberfläche mit eingebettetem Flammenschutzmittel (rechts).

Beschichtung von Baumwolle, Polyester-Baumwoll-Mischgewebe und Polyester-Gewebe mit Polyvinylammoniumphytat (PVAmPS) und Binder mittels Filmziehgerät

Die Ergebnisse der Vorversuche zur Beschichtung von Baumwolle mittels Handrakel wurden auf größere Textilien übertragen (Scale-up). Für die in den weiteren AP genannten Analysen wurden Probengrößen von mindestens 25 cm x 50 cm benötigt. Mithilfe eines Filmziehgerätes konnte dies auf Baumwolle (CO), einem Polyester-Baumwoll-Mischgewebe (PET/CO, Nato) und einem Polyester-gewebe (PET) realisiert werden. Die Beschichtung wurde dadurch zusätzlich reproduzierbar und homogen. Für die Beschichtung mit Polyvinylammoniumphytat (PVAmPS) wurden drei Formulierungen aus Supron U 2368, PVAmPS und Wasser hergestellt. **Tabelle 20** listet die Formulierungen mit unterschiedlichen PVAmPS-Feststoffgehalten auf. Beginnend mit 4 g wurde die PVAmPS-Masse um jeweils 2 g auf 6 und 8 g erhöht. Der Feststoffanteil in Supron beträgt etwa 60 Gew.-%, wodurch sich, bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil, ein PVAmPS-Anteil von etwa 25, 33 und 40 % in der Formulierung ergibt. Die Textilien wurden vor der Beschichtung mit Wasserdampf behandelt (**Abbildung 29**). Dadurch quellten die natürlichen Cellulosefasern des Baumwoll- und Nato-Gewebes auf, wodurch gewährleistet wurde, dass die Formulierung nicht durch das Textil hindurchdiffundiert. Die Rakel wurde mit einer zuvor eingestellten Spaltbreite von 100 µm und mit einer Geschwindigkeit von 20 mm/s über das Textil bewegt. Anschließend wurde bei 80 °C getrocknet, 2 min unter fließendem VE-Wasser gewaschen und erneut getrocknet.

Tabelle 20: Einwaagen für Beschichtungsformulierungen mit steigendem PVAmPS-Anteil.

Formulierung	m (PVAmPS) [g]	m (H ₂ O) [g]	m (Supron U 2368) [g]	Feststoffanteil PVAmPS [%]
Blank	0	4	20	0
1	4			25
2	6			33
3	8			40



30 s bedampfen

↘
Einspannen im
Filmziehgerät



Automatisches Rakeln mittels Filmziehgerät

Abbildung 29: Vorgehensweise bei der Beschichtung der textilen Proben mittels Filmziehgerät.

Um den Einfluss des hergestellten Flammenschutzmittels PVAmPS auf das Flammverhalten der Textilien beurteilen zu können, wurde ebenfalls der Effekt des Binders Supron untersucht. Aus diesem Grund wurden die drei unterschiedlichen Textilien zusätzlich mit einer Formulierung bestehend aus Wasser und Supron beschichtet. Somit wurden neun unterschiedliche Proben (**Tabelle 21**) pro Formulierung (inklusive der nicht beschichteten Proben) erhalten und weiteren Untersuchungen unterzogen. Die Probenbezeichnung im Ergebnisteil enthält zur Unterscheidung dem Zusatz des Feststoffanteils der Formulierung entsprechend die Werte 25, 33 bzw. 40 %.

Tabelle 21: Probenkennzeichnung für Beschichtungsversuche mit 100 µm theoretischer Nassschichtdicke.

Probe		Supron und Wasser	PVAmPS
CO	unbehandelt	-	-
	Supron	✓	-
	Supron + PVAmPS 25/33/40%	✓	✓
Nato	unbehandelt	-	-
	Supron	✓	-
	Supron + PVAmPS 25/33/40%	✓	✓
PET	unbehandelt	-	-
	Supron	✓	-
	Supron + PVAmPS 25/33/40%	✓	✓

Die Auflage der Proben wurde über das Flächengewicht bestimmt. Beschichtete Proben wurden 1, 3, 5 und 10 Mal gewaschen (angelehnt an ISO 105-C08 bei 40 °C mit phosphatfreiem ECE-Waschmittel) und zwischengewogen. Die Proben wurden vor und nach zehn Wäschen einem Flammtest, in Anlehnung an DIN EN ISO 15025, unterzogen. Darüber hinaus erfolgten Untersuchungen mittels UV/Vis, ATR-FTIR und TGA. Der Phosphorgehalt wurde nach einem Mikrowellenaufschluss mittels ICP-OES und der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl ermittelt. Ausgewählte Proben wurden einem Martindale-Scheuertest und einem anschließenden Flammtest unterzogen. Hierfür wurden die Proben einer unterschiedlichen Anzahl von Scheuertouren ausgesetzt und im Anschluss ein Flammtest durchgeführt. Das Flammverhalten wurde angelehnt an DIN EN ISO 15025:2016 (Schutzbekleidung) und DIN 75200 untersucht. Der Sauerstoffindex (LOI) und die Brandschutzklasse nach DIN 4102-1 (B2) wurden ermittelt. Für eine erste Einschätzung der Waschstabilität wurde Baumwolle in einem weiteren Vorversuch mit drei alternativen Bindern (AS 2040, eine Acrylat-Styrol dispersion, AC 2736, eine Acrylat-Copolymer-Dispersion und U 9600, eine Polyester-Polyurethandispersion) beschichtet. Baumwolle wurde mit 20 Gew.-% PVAmPS, bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung, beschichtet. Die Textilien wurden zehnmal bei 40 °C im Linitester gewaschen und auf ihren Phosphor- sowie Stickstoffgehalt untersucht.

AP 2.2 Enzym-katalysierte Modifikation von Phytinsäure (DTNW)

Die Phosphatgruppen von Phytinsäure lassen sich durch unterschiedliche Phytasen kaskadenartig hydrolysieren. Durch einen gezielten Abbruch der enzym-katalysierten Reaktion lassen sich ggf. Zwischenprodukte erzeugen, die auf der einen Seite immer noch über einen genügend hohen Phosphoranteil zur Gewährleistung der flammhemmenden Eigenschaften verfügen, die aber auf der anderen Seite auch funktionelle Hydroxylgruppen für eine nachfolgende Anbindung an das textile Substrat bzw. entsprechende Vernetzungsreagenzien verfügen. Im AP 2.2 sollten derartige Intermediate durch kommerziell verfügbare Phytasen erzeugt und charakterisiert werden. Da sich schon in früher Phase des F&E-Vorhabens abzeichnete, dass sich Phytinsäure auch ohne eine enzymatische Modifikation dauerhaft und mit guten flammhemmenden Effekten an unterschiedlichen textilen Substraten waschbeständig über die gezeigten Methoden immobilisieren lässt, wurden die Arbeiten in AP 2.2 zugunsten der einfacheren und kostengünstigeren Ansätze aus AP 2.1 nicht weiterverfolgt.

AP 2.3 Ausrüstung der Textilien mit modifizierter Phytinsäure (DTNW)

s. AP 2.2.

AP 2.4 Charakterisierung der Textilien (DTNW) und AP 2.6 Prozessoptimierung (DTNW)

Die in AP 2.1 generierten Phytinsäure-modifizierten Textilien wurden anhand klassischer Analysemethoden hinsichtlich der Phytinsäure-Beladung charakterisiert. Dazu zählen z.B. Gravimetrie, UV-Vis- und IR-Spektroskopie sowie licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen. Der Phosphorgehalt der Phytinsäure-funktionalisierten Gewebe wurde mittels ICP-OES nach einem chemischen Aufschluss der Materialien quantitativ bestimmt.

Layer-by-Layer

Baumwolltextilien wurden mit 5, 10 und 15 Doppelschichten (Bilayer) ausgerüstet und die Auflage gravimetrisch bestimmt. Darüber hinaus wurde der Phosphorgehalt mittels ICP-OES, der Stickstoffgehalt durch die Kjeldahl-Methode und der Phosphorgehalt auf der Oberfläche des Textils durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelt. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in **Tabelle 22** zusammengefasst. Es lässt sich erkennen, dass die Auflage mit der Anzahl an Doppelschichten steigt. Ebenfalls erhöht sich der Phosphor- sowie der Stickstoffmassenanteil (w). Darüber hinaus lag das P/N-Massenverhältnis bei allen Proben bei ~ 7:5, was für ein lineares Wachstum der Doppelschichten spricht.

Tabelle 22: Zusammenfassung der ermittelten Auflage sowie der Phosphor- und Stickstoff-Massenanteile (w) der ausgerüsteten Textilien.

Probe	Auflage A [%]	w _P ¹ [%]	w _P ² [%]	w _N ³ [%]
5 BL	5,84 ± 0,2	0,84 ± 0,04	10,7	0,65 ± 0,008
10 BL	11,6 ± 0,9	1,40 ± 0,08	13,7	1,00 ± 0,030
15 BL	18,8 ± 2,0	2,00 ± 0,08	13,8	1,40 ± 0,100

¹ Quantitative Bestimmung mittels ICP-OES. ² Semi-quantitative Bestimmung mittels EDX. ³ Quantitative Bestimmung mittels Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Die Textilien wurden einer textilen Wäsche unterzogen. Hierbei wurde zwischen einer Wäsche in VE- und in Leitungswasser unterschieden. Phytinsäure ist in der Lage Calciumionen, die in Leitungswasser in höherer Konzentration vorhanden sind, zu komplexieren. Daher wurde angenommen, dass die ionische Bindung zum Polyvinylamin durch Ca-Ionen ausgetauscht und Phytinsäure somit aus der Ausrüstung herausgewaschen wird. Die ermittelte Auflage nach der Wäsche ist in **Abbildung 30** zu sehen. Da sich die Auflagen nach der Wäsche in Leitungs- und VE-Wasser nicht unterscheiden, sind exemplarisch nur die Ergebnisse nach der Wäsche in Leitungswasser dargestellt.

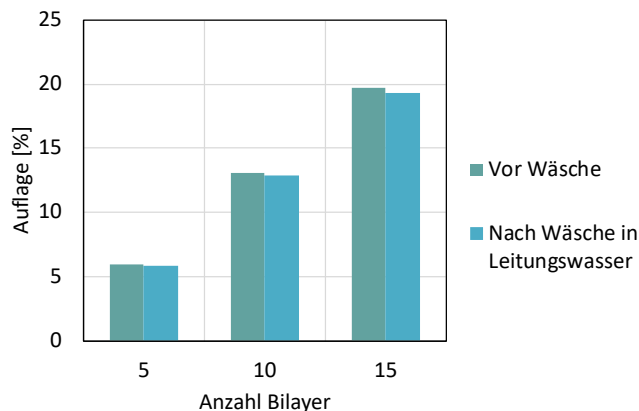


Abbildung 30: Auflage ausgerüsteter Textilien vor und nach Wäsche mit ECE-Waschmittel in Leitungswasser.

Allerdings sinkt der Phosphor-Massenanteil nach der Wäsche, sowohl in VE- als auch in Leitungswasser ab. In **Abbildung 31** ist erkennbar, dass der Phosphorgehalt nach der Wäsche sinkt und selbst bei 15 BL nur noch annähernd ein Massenanteil von 1 % erreicht wird. Wie aus der Literatur jedoch bekannt ist, ist ein Phosphorgehalt von etwa 1,5 % notwendig um gute flammhemmende Eigenschaften zu erzielen. Daher wurde erwartet, dass mit ungewaschenen Proben, ausgerüstet mit 10 und 15 BL, bei einem Flammtest gute Ergebnisse erhalten werden. Die Wäsche würde den flammhemmenden Effekt jedoch verringern. Der Stickstoffmassenanteil nimmt verglichen zum Phosphorstickstoffanteil (**Abbildung 31**) weniger stark ab (**Abbildung 32**). Unterschiede zwischen der Wäsche in Leitungs- und VE-Wasser sind hier nicht erkennbar. PVAm scheint damit besser adsorptiv an der Oberfläche des Textils zu haften.

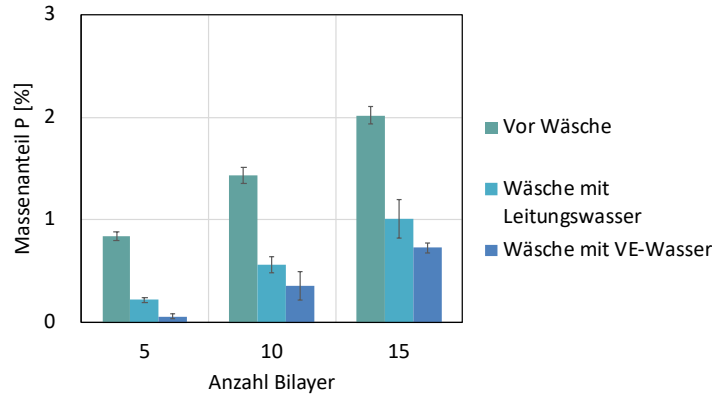


Abbildung 31: Massanteil Phosphor in Abhängigkeit der Anzahl an Bilayern vor und nach der Wäsche in VE- und Leitungswasser.

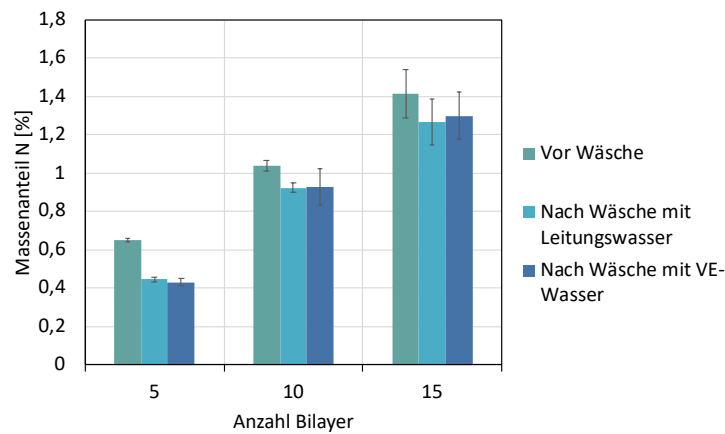


Abbildung 32: Massanteil Stickstoff in Abhängigkeit der Anzahl an Bilayern vor und nach der Wäsche in VE- und Leitungswasser.

In **Tabelle 23** werden die Ergebnisse der Phosphor- und Stickstoffanalytik nach der Wäsche dargestellt. Zusätzlich wurde der Ca-Gehalt bestimmt. Ca wurde nur auf mit Leitungswasser gewaschenen Textilien in ausreichender Konzentration gefunden. Mit VE-Wasser gewaschene Textilien wiesen ähnliche oder geringere Werte wie die textile Blindprobe auf. Hier zeigt sich, dass das P/N-Massenverhältnis sinkt und schwankt. So liegt das Verhältnis nach der Wäsche mit VE-Wasser bei 15 Bilayern nur noch bei 3:5 und nach der Wäsche in Leitungswasser bei 4:5.

Tabelle 23: Zusammenfassung der ermittelten Phosphor- und Stickstoff-Massenanteile (x) der ausgerüsteten Textilien nach der Wäsche in VE- und Leitungswasser.

Probe	Wäsche in VE-Wasser		Wäsche in Leitungswasser		
	w_P^1 [%]	w_N^2 [%]	w_P^1 [%]	w_N^2 [%]	w_{Ca}^1 [%]
5 BL	$0,06 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$
10 BL	$0,36 \pm 0,10$	$0,93 \pm 0,10$	$0,56 \pm 0,08$	$0,92 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,01$
15 BL	$0,73 \pm 0,05$	$1,30 \pm 0,10$	$1,00 \pm 0,20$	$1,30 \pm 0,10$	$0,02 \pm 0,01$

¹ Quantitative Bestimmung mittels ICP-OES. ² Quantitative Bestimmung mittels Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Es lässt sich sagen, dass die Auflage nach der Wäsche zwar nur marginal abnimmt, jedoch sinkt der P-Anteil. Die Wäsche in VE-Wasser verursacht einen höheren Verlust als die Wäsche in

Leitungswasser. Der N-Anteil sinkt nach der Wäsche nur leicht ab, hier unterscheiden sich die Wäschen mit VE- und Leitungswasser nicht voneinander. Der Einfluss des Ca-Gehaltes für die Waschstabilität und die Bildung der Doppelschicht bei der Ausrüstung des Textils müsste noch weiter untersucht werden. Möglicherweise stabilisieren die Ca-Ionen das verzweigte Netzwerk aus Phytinsäure und Polyvinylamin. Die Oberflächenmorphologie wurde mittels REM untersucht (**Abbildung 33**). Im Vergleich zur Baumwolle ohne Ausrüstung, hat sich die Oberfläche der ausgerüsteten Textilien durch die feine Verteilung der FlammSchutzausrüstung verändert. Die textile Struktur ist jedoch noch erkennbar.

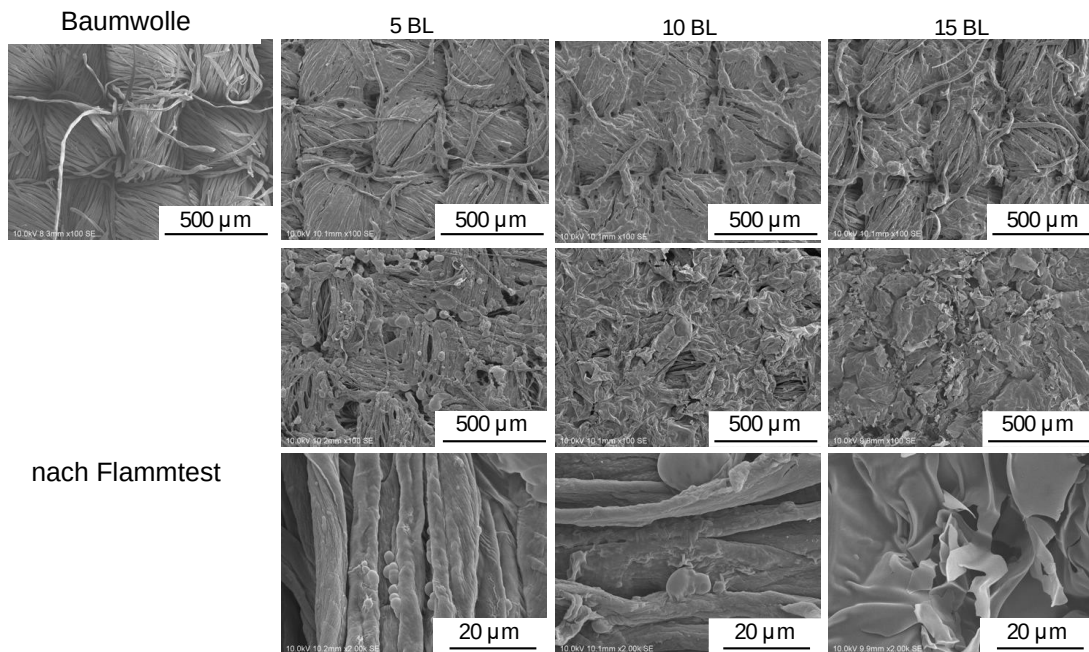


Abbildung 33: REM-Aufnahmen ausgerüsteter Textilien und Baumwolle vor dem Flammtest (obere Reihe) und verbrannte Zonen in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Nach dem Flammtest (in Anlehnung an DIN EN ISO 15025) bildeten sich auf der Oberfläche der mit 5 und 10 BL ausgerüsteten Textilien Blasen aus, wohingegen bei 15 BL keine Blasenbildung zu beobachten war. Da Phosphor- und Stickstoffverbindungen sowohl die Dehydratisierung der Baumwolle begünstigen, als auch in der Gas-Phase wirken können, sind die aufgeplatzten Bläschen aufgrund von gebildeten, entweichenden Gasen entstanden. Alle Textilien haben eine Schutzschicht ausgebildet, die das darunter befindliche Material vor Energie- und Sauerstoffübertragung und somit vor weiterer Zersetzung schützt. Die vergrößerten Bilder zeigen, dass die Oberfläche vollständig von der soeben erwähnten Schutzschicht bedeckt ist. Mit steigender Anzahl an Bilayern bildet sich eine homogenere Schicht aus. Da bei 5 und 10 BL jedoch Zwischenräume in der Schutzschicht erkennbar sind, die somit Energie- und Sauerstoffübertragung zulassen können, sind hier die flammhemmenden Eigenschaften vermutlich schlechter. Diese Vermutung bestätigte sich in den später gezeigten Flammtests, bei denen nur 15 BL die Kanten- und Oberflächenbeflammung des Flammtests bestanden.

Verbrannte und unverbrannte Proben wurden spektroskopisch mittels ATR-FTIR untersucht. Anhand der identifizierten funktionellen Gruppen kann der verbliebene Ascherückstand bzw. die Veränderung der textilen Oberfläche nach der Ausrüstung charakterisiert werden. **Abbildung 34** zeigt die Spektren der Baumwollgewebe mit und ohne FlammSchutzausrüstung vor (a) und nach (b) dem Flammtest in Anlehnung an DIN EN ISO 15025.

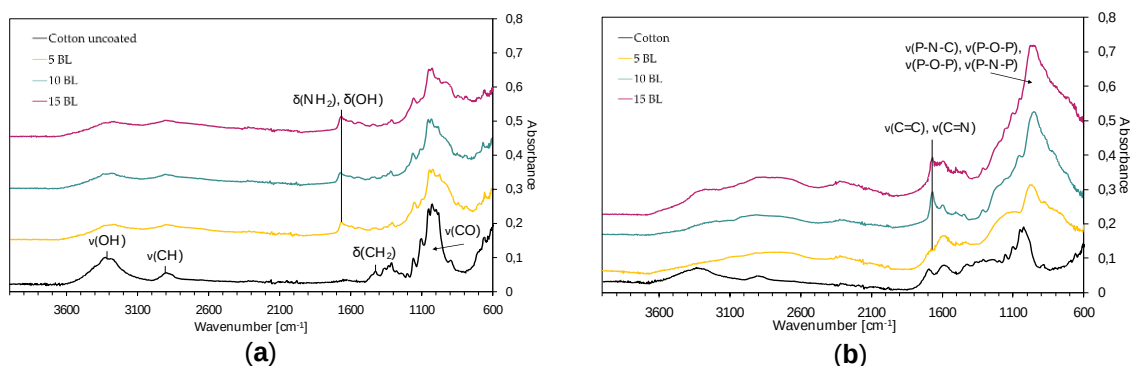


Abbildung 34: ATR-FTIR-Spektren von un behandelter und ausgerüsteter Baumwolle (a) und den verbrannten Proben nach der Flammttest angelehnt an DIN EN ISO 15025 (b).

Die Lage der Banden im IR-Spektrum von Baumwolle hängen insbesondere von der Polymorphie der Cellulose ab. Für das hier verwendete Baumwollgewebe wurde eine dominante Bande bei 3319 cm⁻¹ gefunden, die der O-H-Streckschwingung zugeordnet wird. Charakteristische CO-Banden im Fingerprintbereich fanden sich um 1028-1323 cm⁻¹, außerdem C-H-Streckschwingungen sowie CH₂-Deformationsschwingungen um 2885 cm⁻¹ bzw. 1421 cm⁻¹. Die Flammschutz-ausrüstung umschloss die Baumwollfasern, wodurch die Intensitäten der Peaks verändert wurden. Eine signifikante Bande bei 1672 cm⁻¹, deren Intensität sich mit steigender BL-Anzahl erhöhte, wurde den NH₂- und OH-Deformationsschwingungen zugeschrieben. Auf verbrannten Oberflächen stieg die Intensität dieser Bande (1672 cm⁻¹) weiter an, was durch die Bildung von C=N- oder C=C-Doppelbindungen (in P-C=C oder Alkenen) erklärbar ist. Denn hohe Temperaturen initiieren Festphasenreaktionen, die zur Bildung von verkohlten Oberflächen durch Cyclisierung und Vernetzung zu Doppelbindungen führen. Eine breite Bande um 940 cm⁻¹ kann den P-O-P-, P-N-C-, P-N-P- und P-O-C-Streckschwingungen zugeordnet werden. Damit lässt sich sagen, dass vermutlich ein Teil des Phosphors in der verkohlten Schicht gebunden wurde.

Herstellung Polyvinylammoniumphytat (PVAmPS)

Die in **Abbildung 27** gezeigte Vorgehensweise zur Herstellung von PVAmPS erwies sich auch im Multigrammmaßstab (Scale-up) als einfach realisierbar. Die Fällung des Salzes PVAmPS erfolgte in sieben Ansätzen wobei 90 g ± 4 g gefällt wurden. Das entspricht etwa 100 Gew.-% der eingesetzten Massen. Für einen Ansatz in einem 10 L Becherglas (Scale-up) wurden 500 g Lupamin 9095 und etwa 45 g Phytinsäure (0,07 mol) für eine vollständige Fällung verwendet.

Zur Ermittlung des Fällungsverhältnisses von PVAm-Monomereinheiten zu Phytinsäuremolekülen, wurde der Stickstoffgehalt in Lupamin mittels Kjeldahlscher Stickstoffbestimmung ermittelt und daraus die Stoffmenge der Monomereinheiten berechnet. Der für die Fällung eingesetzte Massenanteil Stickstoff in Lupamin betrug hierbei ≈ 8 Gew.-%. Dies entspricht 39 g PVAm, bzw. 0,93 mol PVAm-Monomereinheiten und setzt sich zusammen aus 75 % deacetyliertem PVAm und 25 % Polyvinylformamid, welches keine freien Aminogruppen für eine Anlagerung von Phytinsäure zur Verfügung hat. Das gefällte Salz wurde anschließend einer Phosphor- und Stickstoffanalyse unterzogen. Diese ergaben 9,9 Gew.-% Stickstoff und 13,6 Gew.-% Phosphor, wobei das molare Verhältnis von Phytinsäure zu PVAm-Monomereinheiten 0,1 betrug. Das bedeutet, dass Phytinsäure an jede zehnte PVAm-Monomereinheit angelagert werden konnte. Da aus der Literatur bekannt ist, dass Phosphatgruppen stark hygroskopisch sind, wurde zusätzlich der Feuchtegehalt der Probe thermogravimetrisch bestimmt, welcher bei ≈ 6 Gew.-% lag.

Bei textilen Ausrüstungen und Beschichtungen spielt u.a. die Haptik des Textils eine große Rolle. Diese darf sich durch die Oberflächenmodifikation nicht sonderlich verändern. Um dies zu gewährleisten, ist u.a. die Partikelgröße des Salzes von besonderer Bedeutung. Diese wurde

mittels REM untersucht (**Abbildung 35**). Die Partikel besitzen nach der Siebung eine Kantenlänge von maximal 50 µm und weisen keine sphärische Gestalt auf. Eine weitere Zerkleinerung ist lediglich mit einem hohen Energieeintrag möglich. Mit den im DTNW verfügbaren Gerätschaften war dies nicht möglich. In Zusammenarbeit mit der Hochschule Hamm-Lippstadt und der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sabine Fuchs wurde eine Planetenkugelmühle für eine Feinvermahlung verwendet. Allerdings blieben die Partikel unverändert, weswegen mit dem vorhandenen Feststoff in gegebener Partikelgröße weitergearbeitet wurde. Für Nanopartikel könnten allerdings die Fällungsparameter (Konzentration, Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Additive) angepasst werden.

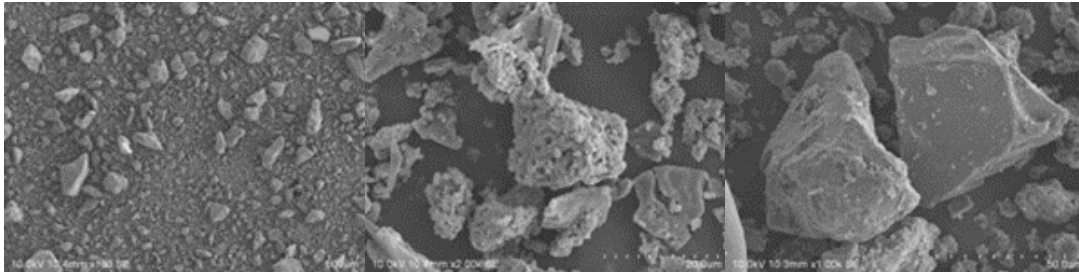


Abbildung 35: REM-Aufnahmen des gefällten PVAmPS-Salzes.

Herstellung Polyvinylammoniumphytat (PVAmPS) aus Weizenkleie

Die von den Projektpartnern aus Weizenkleie extrahierte Phytinsäure (7,6 g/L) wurde für die Herstellung von PVAmPS verwendet. Dabei wurden 88 % der eingesetzten Polyvinylamin- und Phytinsäuremasse gefällt. **Tabelle 24** vergleicht die Stoffmengen der für die Fällung verwendeten Fällungsreagenzien von PVAmPS aus kommerzieller Phytinsäure und PVAmPS aus Weizenkleie. Dabei wird erkennbar, dass die gleiche Stoffmenge Phytinsäure zu einer ähnlichen Stoffmenge gefälltem PVAm (berechnet in PVAm-Monomereinheiten) führte.

Tabelle 24: Vergleich der benötigten Fällungsreagenzien zur Fällung von PVAmPS und PVAmPS aus Weizenkleie.

	PVAmPS	PVAmPS aus Weizenkleie
n(PVAm-Monomere) [mol]	0,71	0,77
n(Phytinsäure) [mol]	0,07	0,07
Molares Verhältnis Phytinsäure/PVAm-Monomer	0,10	0,09

Auch die Analysen des Phosphor- und Stickstoffanteils im gefällten Salz ergaben ähnliche Werte (**Tabelle 25**). Damit lässt sich vermuten, dass die aus Weizenkleie extrahierte Phytinsäure und damit auch das Salz ähnliche flammhemmende Eigenschaften aufweist wie PVAmPS hergestellt aus kommerzieller Phytinsäure. Weitere Untersuchungen und Vergleiche zwischen den beiden Salzen und der Flammenschutzbeschichtung werden im Kapitel AP 2.5 beschrieben.

Tabelle 25: Vergleich des Phosphor- und Stickstoffmassenanteils w in PVAmPS und PVAmPS aus Weizenkleie.

	w(P) [%]	w(N) [%]
PVAmPS	13,6	9,91
PVAmPS aus Weizenkleie	12,1	10,7

Die Partikelgröße des Salzes wurde ebenfalls mittels REM untersucht (**Abbildung 36**). Hier ließ sich wie bei PVAmPS aus kommerzieller Phytinsäure eine ähnliche maximale Kantenlänge von 50 µm feststellen. Somit gleichen sich die gefällten Produkte der zwei Ansätze.

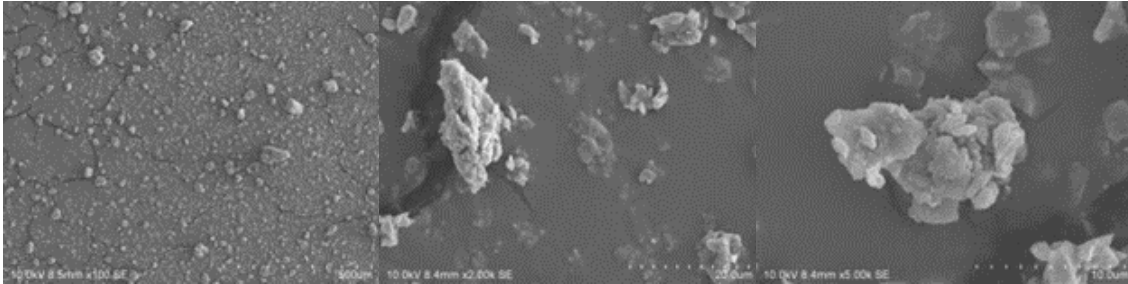


Abbildung 36: REM-Aufnahmen des gefällten PVAmPS-Salzes, gefällt mit Phytinsäure aus Weizenkleie.

Vorversuche - Beschichtung von Baumwolle mit Polyvinylammoniumphytat und Binder

Nachfolgend wurde das getrocknete und gemahlene Produkt in ein industriell verfügbares und wässriges Bindersystem auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren eingebracht, über eine Handraker auf Baumwolle aufgetragen und abschließend thermisch am Textil fixiert. Mit der Beschichtung wurde eine waschbeständige Auflage von 57 Gew.-% erreicht. Trotz der hohen Auflage behielt das Textil eine hohe Flexibilität und gute Haptik. **Abbildung 37** zeigt das beschichtete Textil nach dem Flammtest. Dieser wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 15025 mit einer Probengröße von 5 cm x 10 cm durchgeführt und liefert damit erste grundlegende Ergebnisse.



Abbildung 37: Baumwolle beschichtet mit einer Handraker (100 µm) mit Polyvinylammoniumphytat nach fünfmaliger Wäsche vor (links) und nach (rechts) dem Flammtest.

Das Textil brannte nicht nach und wies mit der waschresistenten Beschichtung hervorragende flammhemmende Eigenschaften auf. Gegenüber der LbL-Ausrüstung konnte dadurch die Anzahl der Prozessschritte drastisch reduziert werden. Für eine weitestgehend gleichmäßige Beschichtung ist die Anpassung der Partikelgröße, die Erzeugung einer homogenen Dispersion sowie die exakte Einstellung der Beschichtungshöhe notwendig. Hierfür wurde in den weiteren Versuchen ein Filmziehgerät mit einer höhenverstellbaren Rakel eingesetzt. In diesem und bereits zuvor getätigten Vorversuchen erwies sich eine theoretische Nassschichtdicke von 100 µm als ausreichend für einen sehr guten flammhemmenden Effekt auf Baumwolle. Weitere Versuche wurden daher mit den genannten Parametern durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in AP 2.5 beschrieben.

Beschichtung von Baumwolle (CO), Nato- und Polyester(PET)-Gewebe mit Polyvinylammoniumphytat und Binder mittels Filmziehgerät

Die in Vorversuchen mit einer Handrakel durchgeführten Beschichtungen zeigten, dass eine theoretische Nassschichtdicke von 100 µm für Baumwolle ausreichend ist. Da die Schichtdicke ausschlaggebend für die Haptik ist, wurden die drei ausgewählten Textilien CO, Nato und PET mit den Formulierungen beschichtet. Für ausgewählte Untersuchungen (ICP-OES, Kjeldahl, Flammtest) wurde neben PVAmPS auch PVAmPS aus Weizenkleie verwendet.

Die Beschichtung mit dem Filmziehgerät erwies sich durch die wenigen Prozessschritte als einfach in der Durchführung und zudem industriell realisierbar. Darüber hinaus war die Auflage, die aus dem Flächengewicht in einer Dreifachbestimmung ermittelt wurde, homogen und reproduzierbar, jedoch geringer als der mit der Handrakel ermittelte Wert. Die Auflage (gezeigt in **Abbildung 38**) stieg bei allen Textilien mit der PVAmPS-Konzentration der Formulierung. Im Vergleich zu Beschichtungen mit Supron zeigten die flammenschutzmittelhaltigen Textilien eine geringere Auflage, was sich mit der erhöhten Viskosität der Formulierungen erklären lässt. Baumwolle und PET wiesen ähnliche Auflagen auf, wohingegen auf dem Nato-Gewebe eine höhere Auflage von maximal 69 Gew.-% erhalten wurde.

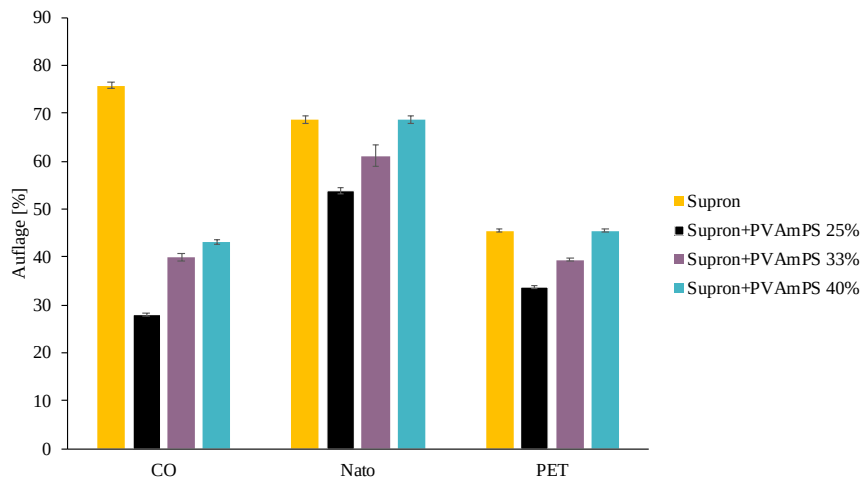
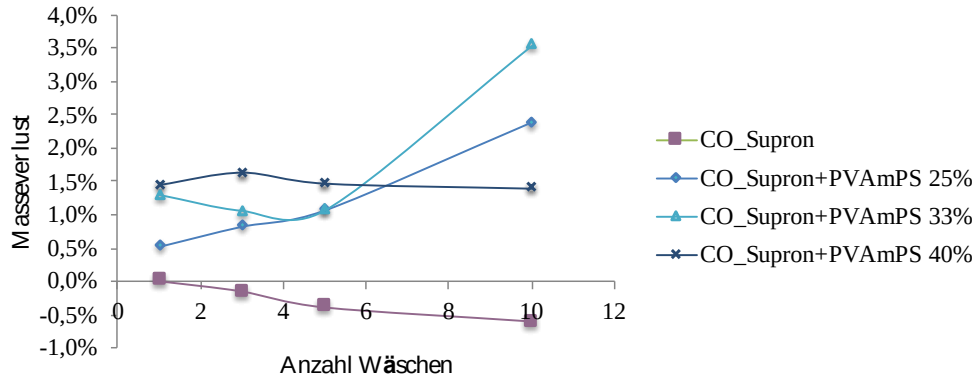
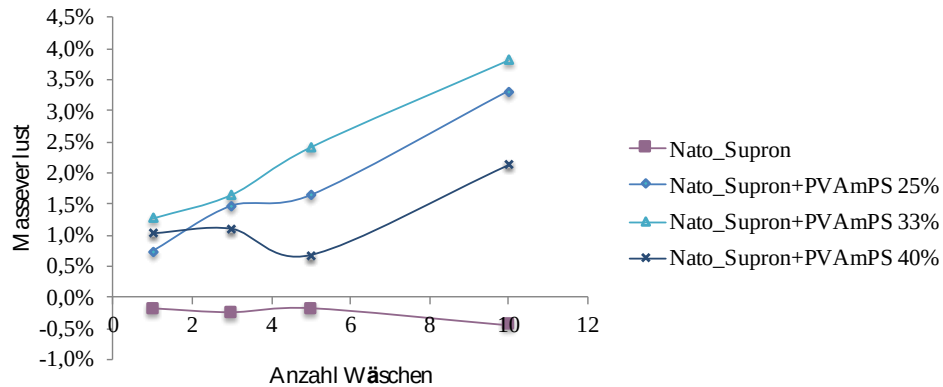


Abbildung 38: Aus dem Flächengewicht berechnete Auflage, ermittelt in einer Dreifachbestimmung von beschichteter Baumwolle (CO), einem Baumwoll-Polyester-Mischgewebe (Nato) und einem PET-Gewebe mit dem Binder Supron und Supron mit PVAmPS in unterschiedlichen Formulierungskonzentrationen.

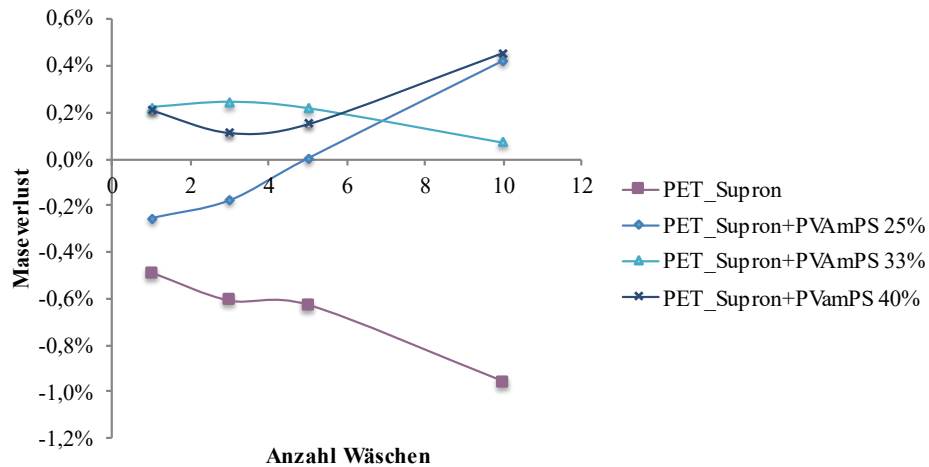
Diese Proben wurden nach zehn Waschzyklen einem Flammtest unterzogen. Zuvor wurde der Masseverlust durch Zwischenwiegen bestimmt. **Abbildung 39** zeigt den Verlauf des Masseverlustes der mit Supron beschichteten textilen Proben sowie die Massezunahme nach der Wäsche bei Proben die zusätzlich mit PVAmPS beschichtet sind. Die Massezunahme entstand im Widerspruch zum erwarteten Ergebnis und spiegelte nicht die Ergebnisse aus den Vorversuchen wider. In den Vorversuchen wurde nach fünf Wäschen ein maximaler Masseverlust von 5 Gew.-% ermittelt. Wird der Masseverlust der mit Supron beschichteten Textilien berücksichtigt, lässt sich vermuten, dass durch das Herunterwaschen der obersten Supron-Schicht die PVAmPS-Partikel freiliegen und nicht mehr vollständig in der Beschichtungsmatrix eingebettet sind. Da die Proben bei der Zwischenwiegen in klimatisierten Umgebungsbedingungen bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65 % ± 4 % gelagert wurden, wird angenommen, dass die hygroscopischen Phosphatgruppen der Phytinsäure den Masseverlust der Wäsche durch die Absorption von Wasser aus der Umgebungsluft kompensieren. Diese Vermutung ließ sich in weiteren Untersuchungen (s. Kapitel AP 2.5) bestätigen.



a



b



c

Abbildung 39: Masseverlust bzw. -zunahme der beschichteten Textilien nach 1, 3, 5 und 10 Waschzyklen im Linitester bei 40 °C, 30 min mit phosphatfreiem ECE-Waschmittel.

Die Ergebnisse der Phosphorbestimmung mittels ICP-OES bestätigten, dass die Wäsche einen Masseverlust bewirkt hat (**Abbildung 40**). Vor der Wäsche nimmt der Phosphormassenanteil erwartungsgemäß mit steigender Flammschutzmittelkonzentration der Beschichtungsformulierung zu. Von 25 % auf 33 % wird der Phosphorgehalt bei Baumwolle und PET verdoppelt und beim Nato-Gewebe um etwa 60 % erhöht. Der Anstieg des Phosphorgehaltes ist bei einer Erhöhung des Flammschutzmittelgehaltes von 33 % auf 40 % mit etwa 30 % deutlich geringer.

Aus der Literatur ist bekannt, dass der Phosphormassenanteil auf dem Textil etwa 1,5 Gew.-% betragen muss, Stickstoffverbindungen sind jedoch in der Lage den Mindestphosphorgehalt für einen flammhemmenden Effekt zu erniedrigen (synergistischer Effekt). Somit wurde vermutet, dass die mit 33 %-iger und 40 %-iger FlammSchutzmittelformulierung beschichteten Textilien gute flammhemmende Eigenschaften aufweisen werden. Nach der Wäsche liegt der Phosphorgehalt unter 1 %, weswegen hier ein geringerer flammhemmender Effekt erwartet wurde.

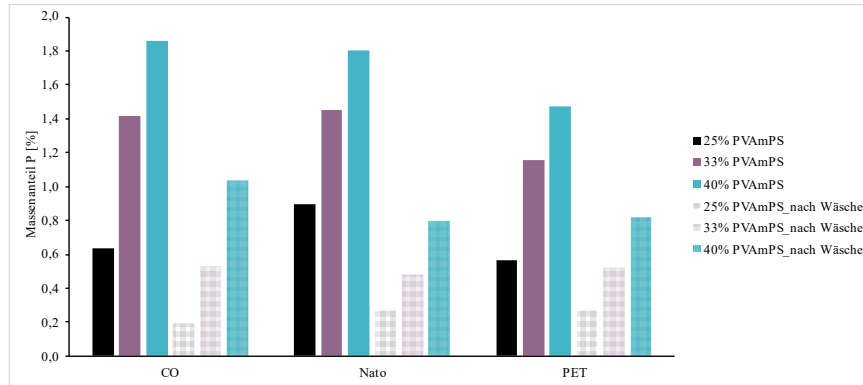


Abbildung 40: Massenanteil Phosphor mit PVAmPS beschichteter Textilien, vor und nach zehn Wäschen für 30 min bei 40 °C.

Die Proben wurden zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl aufgeschlossen. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 41** zu sehen. Im Gegensatz zum Phosphormassenanteil hat der Stickstoffmassenanteil nach zehn Wäschen nicht abgenommen. Das bedeutet, dass die Phytinsäure bei der Wäsche herausgewaschen wurde. Die Partikel, hauptsächlich bestehend aus PVAm, sind jedoch noch ausreichend von einer Beschichtungsmatrix umgeben. PVAmPS löst sich im Alkalischen und geht ab pH 12 in NaOH, durch die Deprotonierung der PVAm-Aminogruppen, vollständig in Lösung. Durch den pH-Wert der Waschlauge (pH 10) tritt bereits eine Deprotonierung auf und könnte damit die Phytinsäure aus dem Salzkomplex verdrängen. Diese Ergebnisse entsprechen ebenfalls den Ergebnissen, die bei den Waschversuchen der Layer-by-Layer-Ausrüstung erhalten wurden. Auch hier wurde hauptsächlich Phytinsäure herausgewaschen und der Stickstoffanteil erniedrigte sich nur marginal.

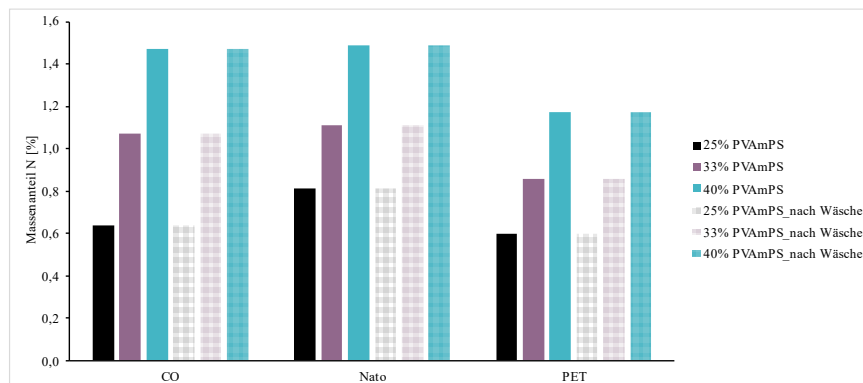


Abbildung 41: Massenanteil Stickstoff beschichteter Textilien, vor und nach zehn Wäschen für 30 min bei 40 °C.

Die Beschichtung wurde vor und nach der Wäsche mikroskopisch untersucht, um eventuell aufgetretene Veränderungen der beschichteten Oberfläche erkennen zu können. Die Ergebnisse werden in **Abbildung 42** dargestellt. Bei Baumwolle und Nato verursacht die Beschichtung mit

Supron eine leicht glänzende Oberfläche. Nach der Wäsche ist in allen drei Fällen keine Veränderung zu beobachten. Mit dem eingebetteten Flammenschutzmittel sind eine schwache Trübung sowie feine Lufteinschlüsse zu sehen. Nach der Wäsche erscheint die Oberfläche insbesondere beim Nato-Gewebe angeraut, was durch das Quellen des Suprons und durch das Auswaschen der Phytinsäure aus dem salzartigen Komplex hervorgerufen wurde. Ebenfalls ist die Färbung des Textils verblasst. Die Lufteinschlüsse könnten durch Additivierung bei der Herstellung der Formulierung eliminiert werden. Zu untersuchen wäre außerdem, ob das Herauswaschen der Phytinsäure durch neutrale bis saure Waschmittel verhindert werden könnte. Alternativ müssen Bindemittel verwendet werden, die nicht quellen und die Partikel vollständig umschließen.

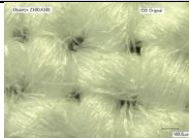
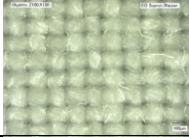
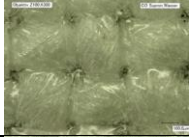
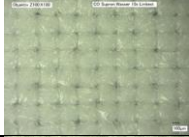
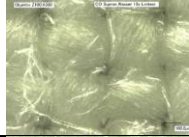
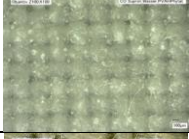
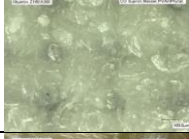
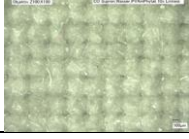
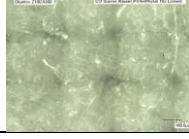
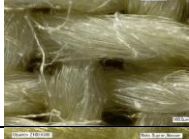
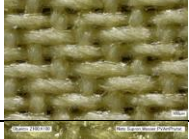
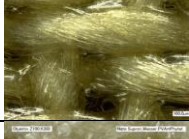
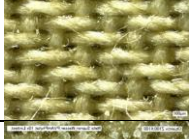
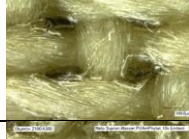
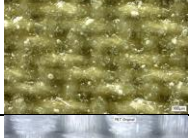
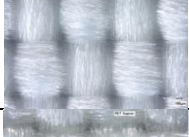
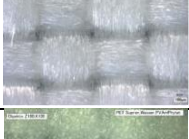
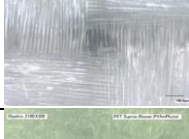
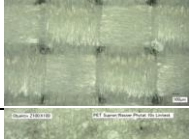
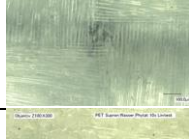
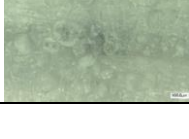
Probe	vor Wäsche		nach Wäsche	
CO unbehandelt				
CO Supron				
CO Supron + PVAmPS 25%				
Nato unbehandelt				
Nato Supron				
Nato Supron + PVAmPS 25%				
PET unbehandelt				
PET Supron				
PET Supron + PVAmPS 25%				

Abbildung 42: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Baumwoll-, Nato- und Polyestergeweben beschichtet mit 25 %-iger Formulierung vor und nach zehn Wäschen im Linitester bei 40 °C (jeweils links in 100-facher Vergrößerung und rechts in 300-facher Vergrößerung).

Die ATR-FTIR-Messungen zeigten keinen Unterschied zwischen den mit Supron und den mit Supron und PVAmPS beschichteten Proben. Das hat insbesondere mit der geringen Eindringtiefe der IR-Strahlung zu tun. Diese hängt vom Eintrittswinkel, von der Wellenlänge und dem Quotienten der Brechungsindizes zwischen Probe und ATR-Kristall ab und liegt häufig im Bereich von 2 - 4 μm . Dadurch wechselwirken lediglich die Moleküle der Supron-Schicht mit der IR-Strahlung und weder die eingebetteten Flammenschutzpartikel, noch das Textil werden von der IR-Strahlung erreicht. **Abbildung 43** zeigt exemplarisch die ungewaschenen Proben, beschichtet mit einer 25 %-igen Formulierung. Bei den mit Supron beschichteten Textilien verschwand die markante OH-Bande ($3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$), die durch die absorbierte Feuchtigkeit der Baumwolle in CO und Nato hervorgerufen wurde.

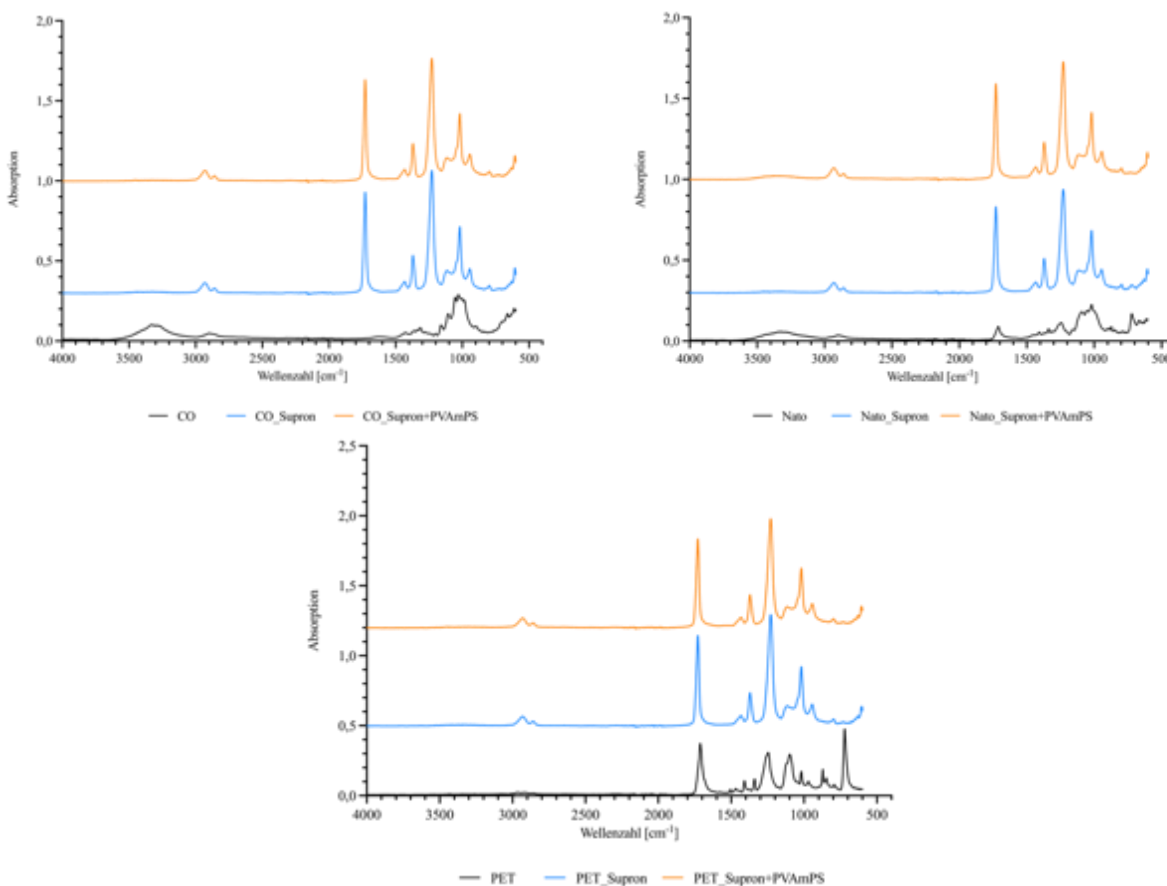


Abbildung 43: ATR-FTIR-Spektren ungewaschener Proben, beschichtet mit einer 25 %-igen Formulierung.

Im Gegensatz zu den ungewaschenen Proben, ließ sich bei den gewaschenen Proben ein Unterschied in den Spektren erkennen (**Abbildung 44**). Insbesondere fiel auf, dass alle flammenschutzmittelhaltigen Proben (einschließlich des hydrophoben PET-Gewebes) eine leichte OH-Bande, um 3300 cm^{-1} , aufwiesen. Wie bereits bei den Waschversuchen beschrieben, wird vermutet, dass die Massezunahme bei den PVAmPS-haltigen Proben durch die Absorption von Wasser zu erklären ist. Dies ließ sich durch die IR-Spektren bestätigen. Zusätzlich wurden die C-O-C-Signale von Supron um 1000 cm^{-1} bei den phytathaltigen Proben durch P-O-C-Schwingungen (insbesondere bei PET) bzw. durch Wechselwirkung mit dem freiliegenden Textil überlagert. Das bedeutet, dass die oberste Schicht dünner und/oder porös geworden zu sein scheint, so dass die Phosphatgruppen des Salzes bzw. das Textil IR-Strahlung absorbieren konnten.

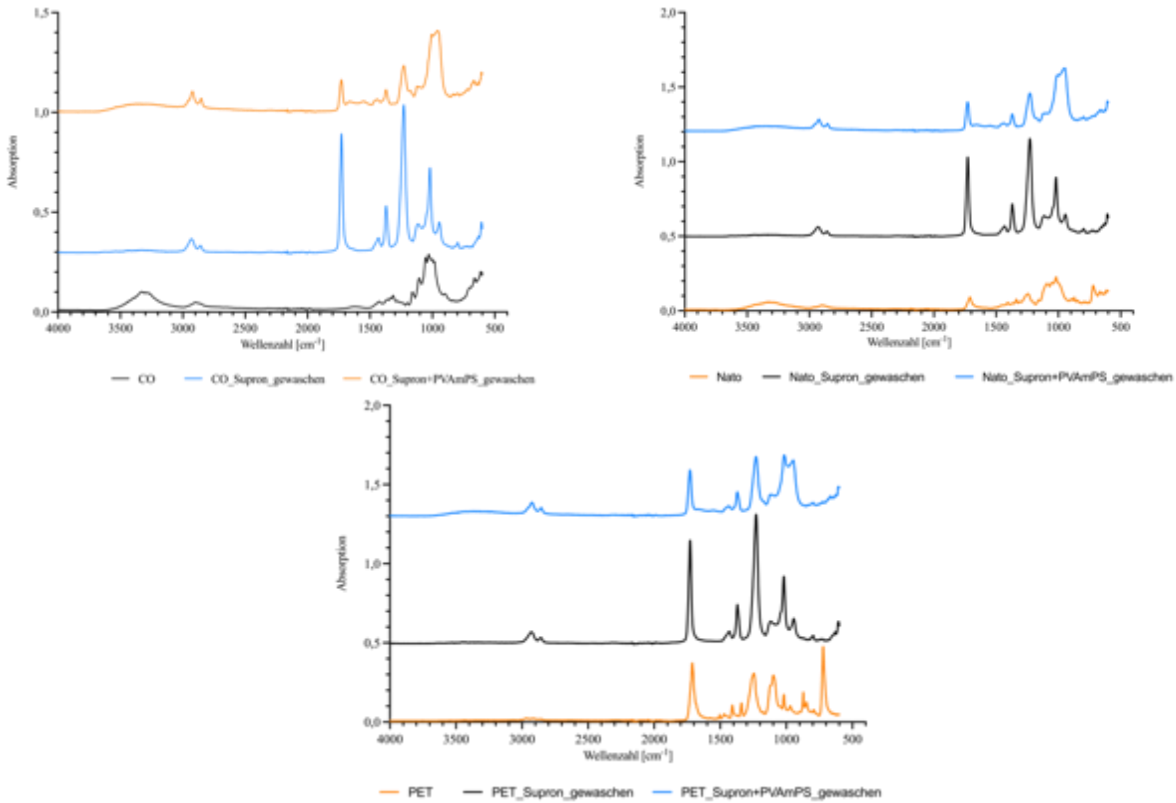


Abbildung 44: ATR-FTIR-Spektren textiler Proben beschichtet mit einer 25 %-igen Formulierung, nach zehn Wäschen für 30 min bei 40 °C.

Im Gegensatz zu den ATR-FTIR-Messungen ließen sich mittels UV/Vis-Spektroskopie keine spezifischen Änderungen nach der Wäsche feststellen. Um Absorptionsbanden des PVAm-Salzes auf den UV/Vis-Spektren identifizieren zu können, wurde zunächst ein Wellenlängenscan einer 2 g/L-Lösung PVAmPS in NaOH gegen NaOH durchgeführt. Hierbei ergab sich ein Absorptionsmaximum von 225 nm (**Abbildung 45**).

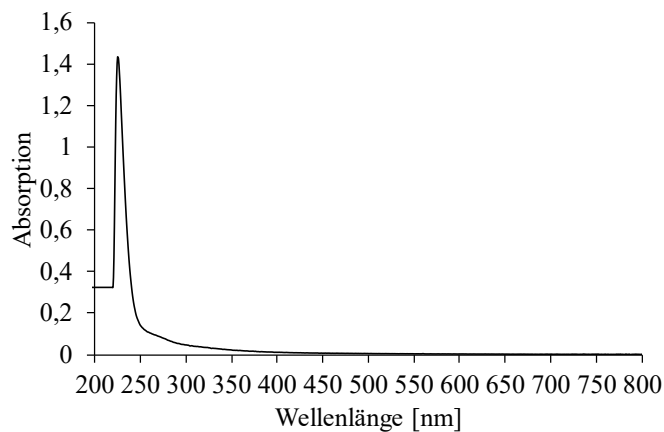


Abbildung 45: Wellenlängenscan einer PVAmPS-Lösung in 1 M NaOH (2 g/L) gegen 1 M NaOH (λ_{max} 225 nm).

Die Reflexion der mit einer 25 %-igen Formulierung beschichteten Textilien wurde anschließend mittels UV/Vis-Spektrometer gemessen. **Abbildung 46** zeigt die Spektren der drei unterschied-

lichen Textilien. In allen drei Fällen wird um etwa 225 nm ebenfalls eine Absorption von Supron gemessen. Bei Baumwolle und Nato verursachen die mit PVAmPS beschichteten Textilien eine leichte Verschiebung der Absorptionsbande bei 226 nm in den langwelligeren Bereich zu 236 nm. Ebenfalls nimmt bei Baumwolle die Absorption bei 274 nm zu. Die Baumwoll- sowie PET-Proben reflektieren ab etwa 400 nm (beginnender Bereich des sichtbaren Lichtes) konstant alle Wellenlängen bis 800 nm, was durch den weißen Farbton der Textilien zu begründen ist. Durch die unebene Oberfläche der Textilien, wird die einfallende Strahlung diffus reflektiert und kann dadurch nicht vollständig detektiert werden. Die Reflexion liegt deshalb konstant unter 100 %. Das Nato-Gewebe weist gleiche Absorptionsbanden unterhalb 400 nm auf, mit dem Unterschied, dass durch seine Färbung weitere Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich entstehen.

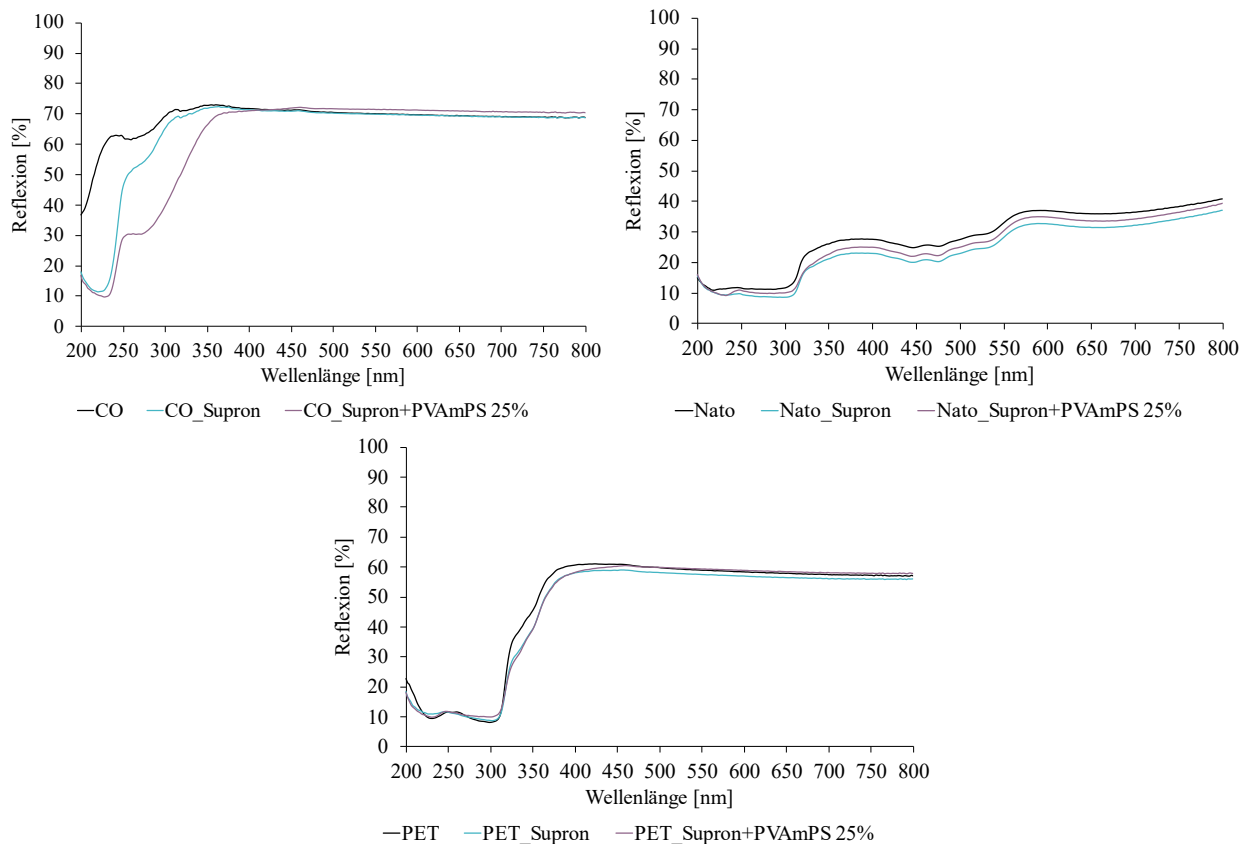


Abbildung 46: UV/Vis-Spektren ungewaschener Proben, beschichtet mit einer 25 %igen Formulierung.

Die UV/Vis-Spektren gewaschener Proben sind in **Abbildung 47** zu sehen. Lediglich die Absorptionsbande bei 274 nm erscheint bei allen drei Proben dominanter. Wir bereits zuvor bei den ATR-FTIR-Spektren und den mikroskopischen Aufnahmen diskutiert, liegen die PVAmPS-Partikel nach der Wäsche frei bzw. sind von einer dünneren Schicht Supron eingebettet, wodurch sie mit der Strahlung wechselwirken können.

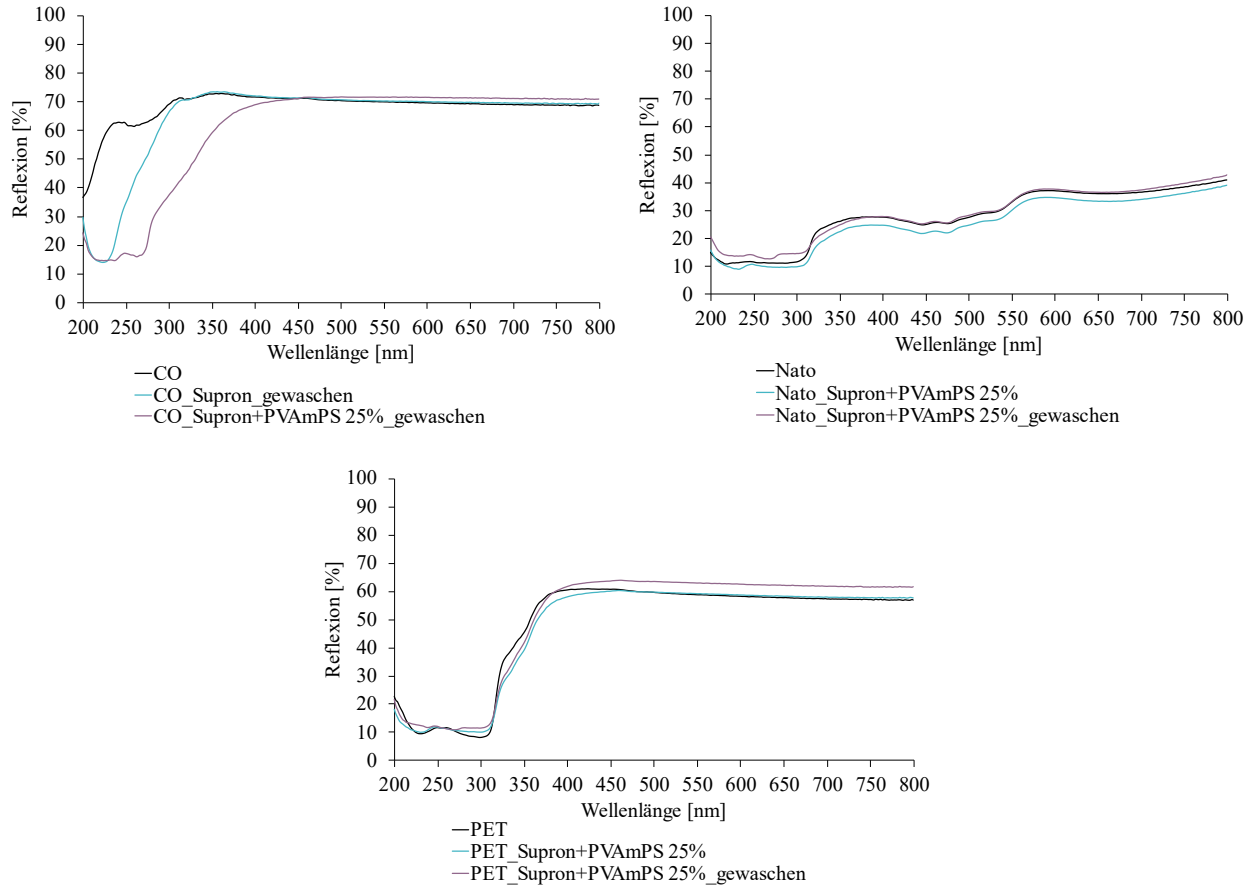


Abbildung 47: UV/Vis-Spektren nach zehn Wäschen im Linitester für 30 min bei 40 °C, beschichtet mit einer 25 %-igen Formulierung.

Aufgrund der geringen Waschstabilität der Supron-Beschichtung wurden in Vorversuchen drei weitere Binder verwendet. Die beschichtete Baumwolle wurde zehnmals bei 40 °C im Linitester gewaschen und auf ihren Phosphor- sowie Stickstoffgehalt untersucht. Die **Abbildungen 48** und **49** zeigen den Phosphorgehalt und die Ergebnisse der Kjeldahlschen Stickstoffanalyse. In Falle des Binders AS 2040 sinkt der Phosphorgehalt um etwa 30 % und der Stickstoffgehalt um etwa 10 % ab und weist in diesen Versuchen den geringsten Waschverlust auf. Die Flammtests der Proben vor und nach der Wäsche werden im Kapitel AP 2.5 beschrieben.

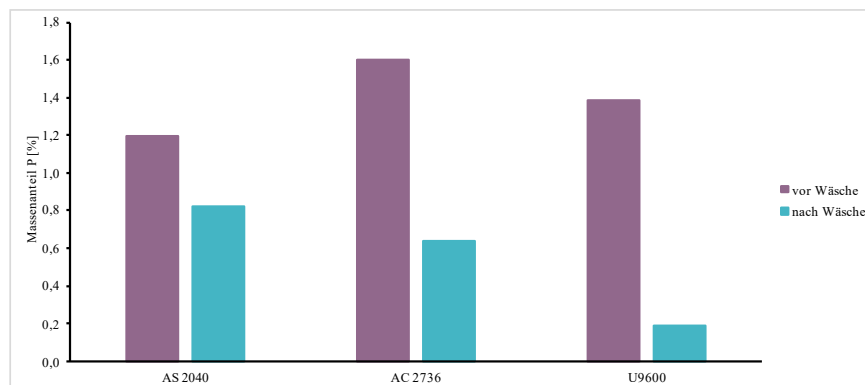


Abbildung 48: Phosphormassenanteil beschichteter Baumwolltextilien mit den Bindern AS 2040, AC 2736 und U 9600 vor und nach zehnmaliger Wäsche bei 40 °C.

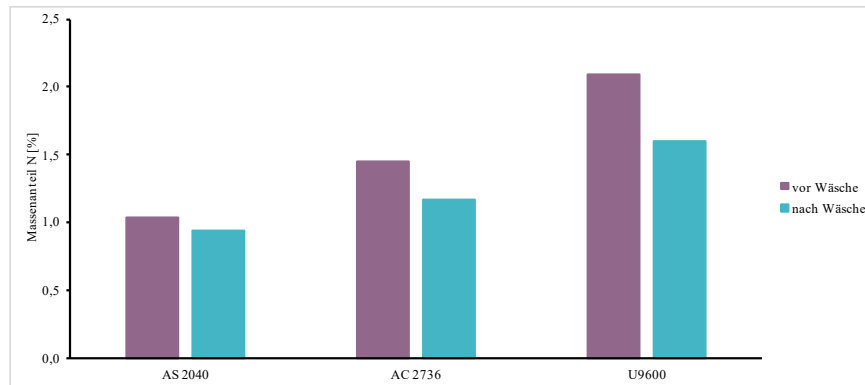


Abbildung 49: Stickstoffmassenanteil beschichteter Baumwolltextilien mit den Bindern AS 2040, AC 2736 und U 9600 vor und nach zehnmögiger Wäsche bei 40 °C.

AP 2.5 Erfassung der flammhemmenden Eigenschaften (DTNW) und AP 2.6 Prozessoptimierung (DTNW)

Die im AP 2.1 hergestellten und in AP 2.4 charakterisierten textilen Materialien wurden im AP 2.5 zunächst ersten einfachen, richtungsweisenden Flammtests unterzogen, um über eine visuelle Beurteilung positive Effekte bezüglich der flammhemmenden Wirkung im Vergleich zum unbehandelten Material zu erkennen. Ausgesuchte Muster wurden daraufhin speziellen material-spezifischen Prüfungen zum Flammverhalten unterzogen. Diese wurden nach gängigen Normen durchgeführt. Vorgesehen waren Charakterisierungen der flammhemmenden Eigenschaften nach DIN EN ISO 15025 (Arbeitsschutzbekleidung), DIN 75200 (Automobilnorm), DIN 4102 - 1 (Baustoffklasse B2) und DIN EN ISO 4589-2 (Bestimmung des LOI-Wertes). Ergänzend wurden am DTNW thermogravimetrische Analysen der Proben durchgeführt. Des Weiteren wurde der permanente Charakter der Phytinsäureausrüstung an den unterschiedlichen textilen Substraten über entsprechende Flammtests nach diversen Waschzyklen sowie Scheuertests untersucht. Die Prüfung auf Waschpermanenz erfolgte durch mehrmalige Wäschen bei 40 °C im Linitester. Die Abrasionsbeständigkeit der Ausrüstung wurde durch Martindale-Scheuertests ermittelt.

Flammtests angelehnt an DIN EN ISO 15025 wurden mittels der in **Abbildung 50** gezeigten Apparatur durchgeführt. Für erste richtungsweisende Flammtests wurden Proben der Größe 10 cm x 5 cm in den zu sehenden Halterahmen eingespannt, 10 s beflammt und die Nachbrennzeit bestimmt.



Abbildung 50: Flammtestgerät GT-E01 der Firma GESTER Instruments Co., Ltd.

Layer-by-Layer

Thermogravimetrische Untersuchungen geben Aufschluss über das Pyrolyseverhalten einer Probe. Die Probe wird mithilfe eines Temperaturgradienten aufgeheizt und der Masseverlust in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen sowie die differenzierten thermogravimetrischen Kurven (DTG) sind in **Abbildung 51** zu sehen. Die zugehörigen Messwerte werden in **Tabelle 26** zusammengefasst. Alle flamschutz ausgerüsteten Textilien zeigen ein ähnliches Zersetzungsverhalten mit zwei (5 Bilayer) bzw. drei (10, 15 Bilayer) Zersetzungsstufen. Verglichen mit der Baumwoll-Referenz, zeigen ausgerüstete Textilien eine Verringerung der Zersetzungstemperatur bei 5 % Gewichtsverlust ($T_{\Delta 5\%}$), was auf frühzeitig eintretende Reaktionen des Flamschutzmittels mit der Baumwolle hinweist. Das Maximum der DTG-Kurven ($T_{\max}$) wurde von 388 °C nach 324 °C verschoben, während die zugehörigen Rückstände (Res) aller ausgerüsteten Textilien gestiegen sind. Zusätzlich wurde der Rückstand, der nach der Analyse verbleibt (Res(700 °C)) um den Faktor 3 erhöht. Das Flamschutzmittel auf den Textilien initiiert somit frühzeitig ablaufende Reaktionen, die eine langsamere sowie verringerte Zersetzung des Textils durch die Ausbildung einer inerten Schutzschicht zur Folge haben.

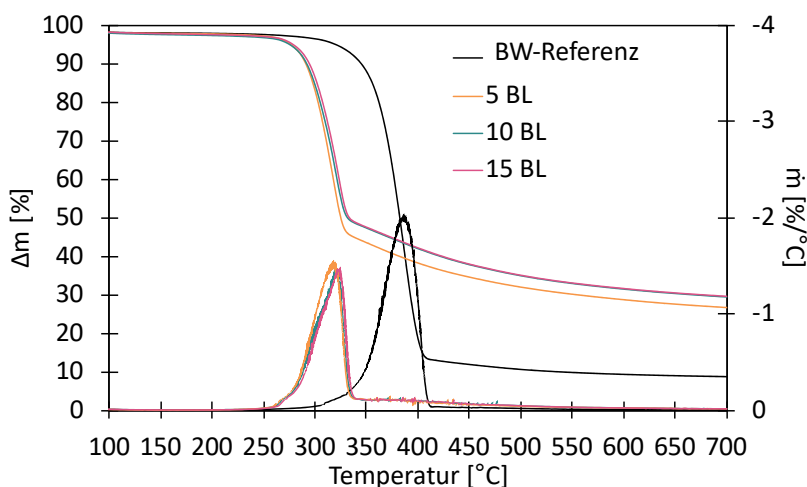


Abbildung 51: TGA- und DTG-Kurven ausgerüsteter und nicht ausgerüsteter Baumwolle.

Tabelle 26: TGA-Messdaten, gemessen unter Stickstoff.

Probe	$T_{\Delta 5\%}$ [°C]	$T_{\max}$ (Res) [°C] (%)	Res(700 °C) [%]
BW-Referenz	$322 \pm 2,1$	$388 \pm 1,0$ ($41,0 \pm 2,0$)	$8,7 \pm 0,2$
5 BL	$280 \pm 1,3$	$321 \pm 0,6$ ($58,2 \pm 1,3$)	$24,1 \pm 1,0$
10 BL	$278 \pm 1,3$	$323 \pm 1,0$ ($58,4 \pm 1,2$)	$28,2 \pm 1,1$
15 BL	$279 \pm 0,6$	$324 \pm 0,5$ ($59,8 \pm 0,9$)	$29,1 \pm 0,9$

In **Abbildung 52** sind die Ergebnisse der MCC-Analysen dargestellt und die zugehörigen Daten werden in **Tabelle 27** zusammengefasst. Auch hier zersetzt sich Baumwolle in einer Stufe und die ausgerüsteten Textilien weisen zwei (5 Bilayer) bzw. drei (10, 15 Bilayer) Zersetzungsstufen auf. Die Flamschutzausrüstung reduziert die Wärmefreisetzungskapazität (heat release capacity, HRC) und die Gesamtwärmefreisetzung (total heat release, THR) deutlich. Mit steigender Anzahl an Doppelschichten wurde ebenfalls das Maximum der Wärmefreisetzungsrates (peak of heat release rate, pkHRR) um mehr als 60 % erniedrigt. Zusätzlich wurde die Temperatur des Maximums der Wärmefreisetzungsrates (temperature of peak heat release rate, T_{pkHRR}) zu geringeren Temperaturen verschoben, was auch hier erneut zeigt, dass die Ausrüstung einen

positiven Einfluss auf das Pyrolyseverhalten der Probe hat. Die Reduktion der THR erklärt den erhöhten Rückstand bei 700 °C und lässt auf eine Reduktion freigesetzter brennbarer bzw. oxidierbarer Gase schließen. Daraus resultiert, dass weniger Sauerstoff im Verbrennungsraum der MCC verbraucht und somit weniger Energie freigesetzt wurde. Die Ergebnisse der TGA bestätigen diese Ergebnisse durch die Reduktion der Massenfreisetzung um 41 %. Der Rückstand nach der MCC-Messung erhöhte sich zusätzlich von 8,9 % für die Baumwoll-Referenz auf 32,3 % für ausgerüstete Baumwolle (15 Bilayer).

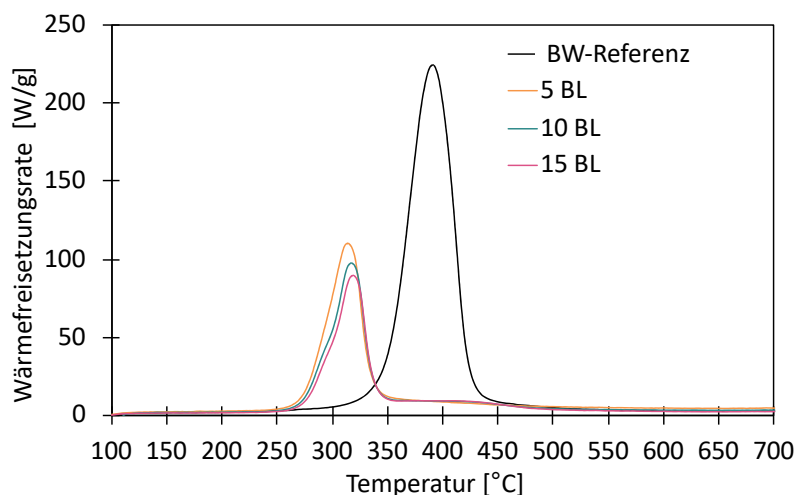


Abbildung 52: MCC-Kurven von mittels Layer-by-Layer-Methode ausgerüsteter Baumwolle im Vergleich zum unbehandelten Material.

Tabelle 27: MCC-Messdaten von mittels Layer-by-Layer-Methode ausgerüsteter Baumwolle im Vergleich zum unbehandelten Material.

Probe	Rückstand [%]	HRC [J/(g K)]	THR [kJ/g]	pk1HRR [W/g]	T _{pk1HRR} [°C]
BW-Referenz	8,90 ± 0,3	216 ± 5,7	10,7 ± 0,1	216 ± 5,7	387 ± 1
5 BL	28,9 ± 0,7	103 ± 4,0	4,9 ± 0,05	94,0 ± 5,5	311 ± 2
10 BL	31,3 ± 1,1	90,6 ± 5,8	3,0 ± 0,3	81,5 ± 5,9	314 ± 1
15 BL	32,3 ± 1,0	99,2 ± 12	4,2 ± 0,2	45,9 ± 22,6	302 ± 10

Aus den Ergebnissen der TGA-, MCC- sowie der Festphasenanalytik, kann geschlossen werden, dass eine inerte Kohleschicht gebildet wurde, in die ein hoher Anteil Phosphor, möglicherweise auch Stickstoff, gebunden wurde. Diese schützt das Baumwolltextil vor weiterer Zersetzung, womit die guten flammhemmenden Eigenschaften in ausgerüsteter Baumwolle im Vergleich zum unbehandelten Material erklärt werden können.

Mit der Kopplung der TGA mit einer Gaszelle eines FTIR ist es möglich, die zeit- bzw. temperaturabhängige Freisetzung der Pyrolysegase zu analysieren. **Abbildung 51** zeigt die TGA-Messungen des unbehandelten Baumwollreferenzgewebes sowie Baumwolle ausgerüstet mit 5, 10 und 15 BL Phytinsäure/Polyvinylamin. **Abbildung 53** zeigt zusätzlich die 2D-Diagramme der summierten FTIR-Spektren der vier Proben. Die Peakverschiebung der ausgerüsteten Gewebe in der DTG-Kurve (**Abbildung 51**) entspricht somit der zeitlichen Verschiebung des Absorptionsmaximums in **Abbildung 53**.

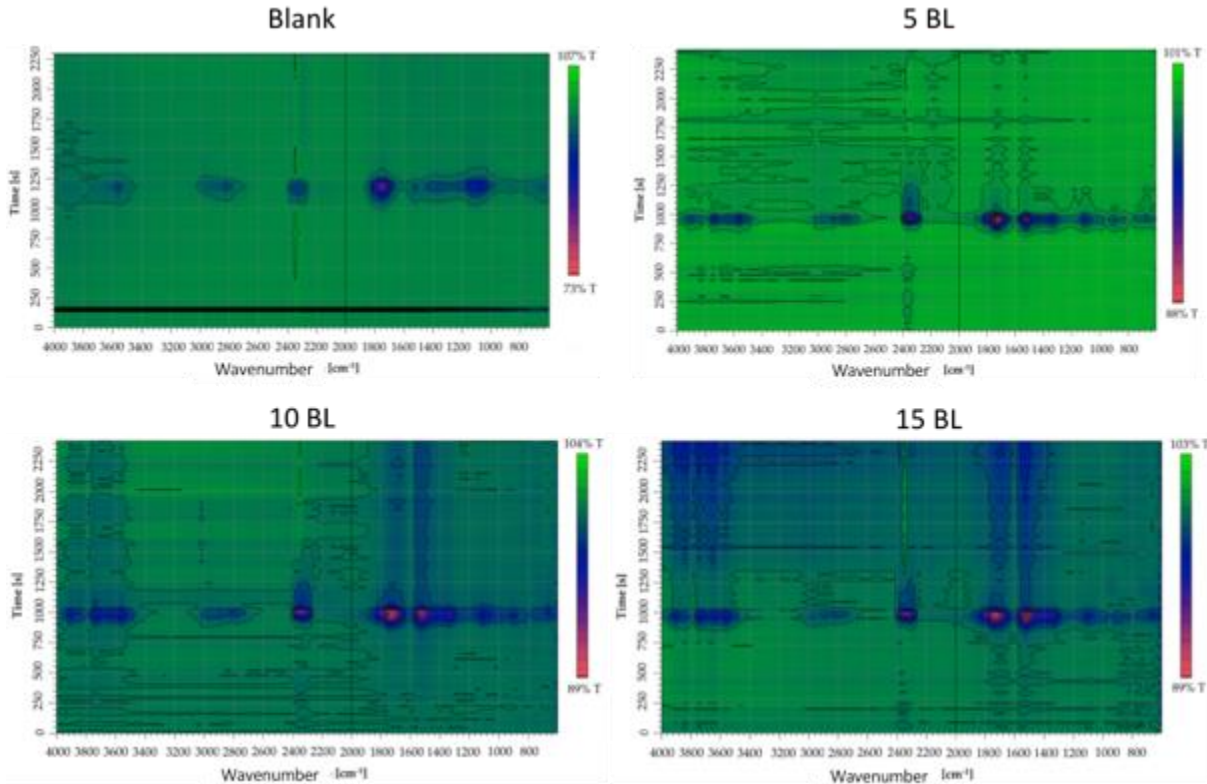


Abbildung 53: 2D-Darstellung aller gemessenen TGA-FTIR-Spektren von ausgerüstetem und nativem Baumwollgewebe, gemessen in Stickstoff.

Die Spektren der Peakminima aus den 2D-Diagrammen in **Abbildung 53** werden in **Abbildung 54** dargestellt. Hauptsächlich hat die durch Phytinsäure initiierte Dehydratisierung der Baumwolle dazu geführt, dass organische Bestandteile in der kondensierten Phase gebunden und dadurch weniger flüchtiger Bestandteile in die Gasphase freigesetzt wurden. Die Intensität der für Wasser typischen Banden um $3500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ und $1600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ hat mit der FlammSchutzausrüstung deutlich zugenommen. Selbiges gilt für CO_2 (2349 cm^{-1}). Dies ist für den flammhemmenden Prozess vorteilhaft, da CO_2 als nicht brennbares Gas gemeinsam mit Wasser die Gasphase verdünnen kann. Banden um 1735 cm^{-1} und 1710 cm^{-1} wurden den cis- und trans-C=O-Streckschwingungen von Acrolein zugeordnet. Acrolein, als leicht entzündliche und toxische Verbindung, ist ein in der Literatur bekanntes Pyrolyse-/Verbrennungsprodukt von Baumwolle. Die Signale bei 2800 cm^{-1} und 1735 cm^{-1} , deren Intensität ebenfalls mit dem FlammSchutzmittel stetig abnimmt, entsprachen CH_2 - bzw. C=O-Streckschwingungen von Formaldehyd. Zusätzlich sinkt die Freisetzung von Methanol, dessen C-O-Streckschwingung um 1070 cm^{-1} identifiziert wurde. Insgesamt wurde durch die im LbL-Verfahren aufgebraute Phytinsäure/Polyvinylamin-Mischung die Freisetzung von toxischen und leicht brennbaren Verbindungen erniedrigt, wobei gleichzeitig die Produktion von Wasser und CO_2 erhöht wurde.

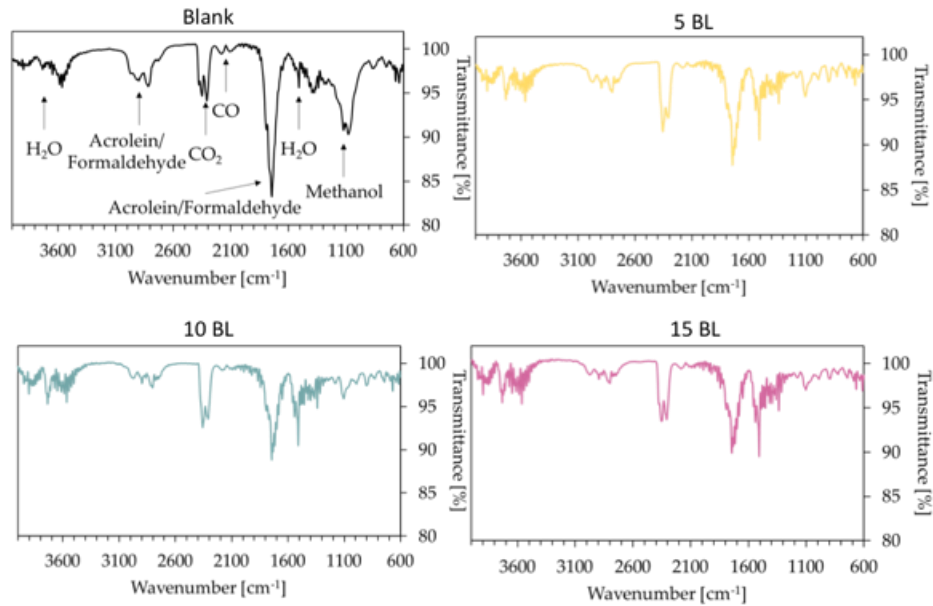


Abbildung 54: FTIR-Spektren der entsprechenden Peakminima aus den in **Abbildung 53** dargestellten 2D-Diagrammen. Blank-Spektrum bei 1180 s (393 °C in TGA); 5 BL-Spektrum bei 970 s (323 °C in TGA); 10 BL-Spektrum bei 1000 s (333 °C in TGA); 15 BL-Spektrum bei 980 s (327 °C in TGA).

Layer-by-Layer - Flammtests

Die mittels LbL-Methode ausgerüsteten Textilien wurden einem Flammtest unterzogen. **Abbildung 55** zeigt die Textilien nach dem Flammtest mit Oberflächen- (Methode A) und Kantenbeflammung (Methode B). Die vergleichenden Tests mit unbehandelter Baumwolle führte zum vollständigen Abbrennen des Textils. Auf allen ausgerüsteten Textilien bildete sich eine inerte Schutzschicht aus. Ein selbstverlöschendes Verhalten wurde bei der Oberflächenbeflammung ab 10 BL erreicht. Bei der Kantenbeflammung waren 15 BL notwendig um die Nachbrennzeit auf null zu senken. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass Zonen vorhanden sind, auf denen eine homogene Schutzschicht auf der Oberfläche ausgebildet wurde. Zonen, in denen vergleichsweise geringere Temperaturen geherrscht haben müssen, zeigen eine vollständig intakte Gewebestruktur.

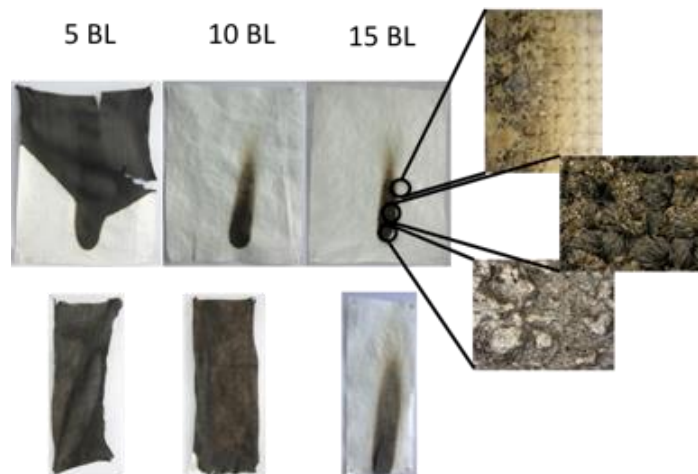


Abbildung 55: Ausgerüstete Textilien nach dem Flammtest entsprechend DIN EN ISO 15025:2016, Oberflächen- (oben) und Kantenbeflammung (unten) sowie lichtmikroskopische Aufnahmen verbrannter Zonen.

Die Ergebnisse der Auswertung des Flammtests werden in **Tabelle 28** zusammengefasst. Alle Textilien, die eine Nachbrennzeit aufweisen, brannten mit einer kleineren Flamme und einer kürzeren Nachbrennzeit im Vergleich zur nicht ausgerüsteten Baumwolle. Die Nachglimmzeit wurde bei allen Textilien eliminiert. Bezüglich des Phosphorgehaltes der Proben, lässt sich sagen, dass mindestens 1,4 % (Oberflächenbeflammung) bzw. 2,0 % (Kantenbeflammung) notwendig waren um die Anforderungen der DIN EN ISO 11611:2007 zu erfüllen.

Tabelle 28: Ergebnisse der Flammtests ausgerüsteter Textilien mittels Layer-by-Layer-Methode.

Probe	Oberflächenbeflammung			Kantenbeflammung		
	Nachbrennzeit	Flamme erreicht obere Kante	Test bestanden	Nachbrennzeit	Flamme erreicht obere Kante	Test bestanden
Baumwoll-Referenz	brennt innerhalb 64 s ab	ja	nein	brennt innerhalb 17 s ab	ja	nein
5 BL	57 s	ja	nein	18 s	ja	nein
10 BL	0 s	nein	ja	14 s	ja	nein
15 BL	0 s	nein	ja	0 s	nein	ja

In **Abbildung 56** sind exemplarisch die Flammtest der mit 15 BL ausgerüsteten Textilien nach der Wäsche zu sehen. Wie aufgrund der Phosphoranalytik zu erwarten war, hat sich der flammhemmende Effekt sowohl nach der Wäsche in VE- als auch in Leitungswasser verschlechtert, die Textilstruktur bleibt jedoch erhalten und eine verkohlte Schicht wird ausgebildet.

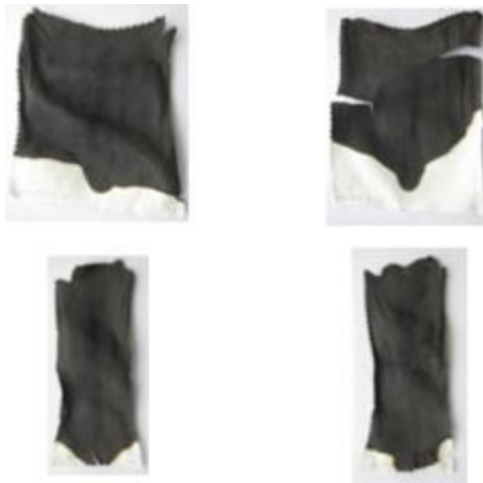


Abbildung 56: Flammtest ausgerüsteter Textilien (15 Bilayer) nach Wäsche mit ECE-Waschmittel in VE-Wasser (links) und Leitungswasser (rechts).

Die Textilien wurden entsprechend DIN 75200, die zur Bestimmung des Brennverhaltens von Werkstoffen der Kraftfahrzeuginnenausstattung verwendet wird, getestet. Hier wird die Zeit zum Erreichen einer Messmarke gestoppt und daraus die Brenngeschwindigkeit in mm/min berechnet. Die maximale Brennrate zum Bestehen (B) bzw. Nichtbestehen (NB) entspricht 102 mm/min, gemäß FMVSS 302 (Federal Motor Vehicle Safety Standards). **Abbildung 57** zeigt die Ergebnisse des Flammtests und **Tabelle 29** fasst die Messwerte zusammen. Bedingt durch den Probenhalter wird der Rand der Textilien nicht von der Flamme erfasst, womit die nicht verbrannten Textilränder zu erklären sind. Die Baumwoll-Referenzprobe brennt über die gesamte Messstrecke vollständig ab und hinterlässt keine verkohlte Schicht. Hingegen bilden Textilien mit

5 BL und 10 BL eine stabile Kohleschicht über die gesamte Brennstrecke aus. Die Probe mit 15BL zeigt auch hier den höchsten Effekt. Die Flamme erlischt bevor die erste Messmarke erreicht wird, womit diese Probe den Flammtest besteht.

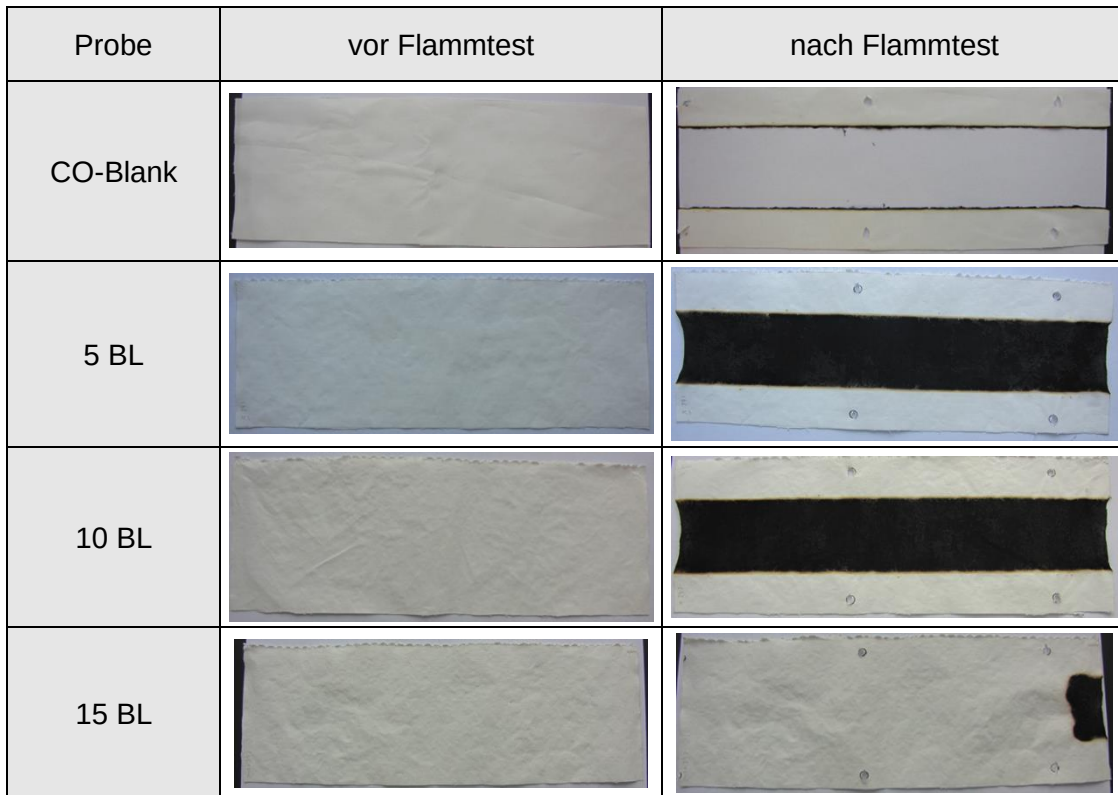


Abbildung 57: Ergebnisse des Flammtests der mittels Layer-by-Layer-Methode ausgerüsteten Textilien entsprechend DIN 75200.

Tabelle 29: Ermittelte Messwerte entsprechend DIN 75200 zur Bestimmung des Brennverhaltens ausgerüsteter Textilien mittels Brenngeschwindigkeit. Die Bewertung wird abgekürzt durch NB für „nicht bestanden“ und B für „bestanden“ und entspricht 102 mm/min, gemäß FMVSS 302.

Probe	Brennzeit bis Messmarke [s]	Brennstrecke [mm]	Brenngeschwindigkeit [mm/min]	Bewertung
CO-Blank	141	254	108	NB
5 BL	126	254	117	NB
10 BL	139	254	109	NB
15 BL	0	x	x	B

Die B2-Klassifizierung für Textilien, entsprechend „normal entflammbar“, wird in zahlreichen öffentlichen Gebäuden empfohlen und teilweise vorgeschrieben. In diesem Test wird auf der Probe eine Referenzlinie markiert, die innerhalb von 20 s nicht durch die Flammenspitze erreicht werden darf. Das brennende Abtropfen wird durch ein unter der Probe liegendes Filterpapier überprüft. **Abbildung 58** und **Tabelle 30** zeigen die Testergebnisse. Die Proben mit 5 und 10BL erreichen die Messmarke erst nach 20 s und werden damit mit B2 klassifiziert. Keine Nachbrennzeit weist die Probe mit 15BL auf und besteht damit ebenfalls den Test.

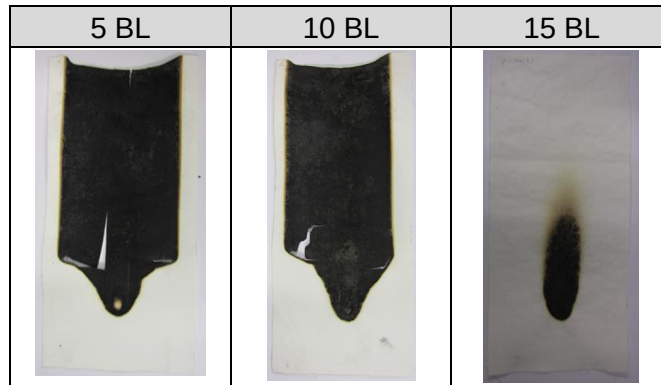


Abbildung 58: Ergebnisse des Flammtests der mittels Layer-by-Layer-Methode ausgerüsteten Textilien entsprechend DIN 4102-1 (B2).

Tabelle 30: Ermittelte Messwerte entsprechend DIN 4102-1 zur Klassifizierung des Brennverhaltens ausgerüsteter Textilien entsprechend B2. Die Bewertung wird abgekürzt durch NB für „nicht bestanden“ und B für „bestanden“.

Probe	Messmarke erreicht nach Zeit t [s]	Brennendes Abtropfen	Bewertung
5 BL	39	Nein	B
10 BL	35	Nein	B
15 BL	0	Nein	B

Mittels limiting oxygen index (LOI) kann der minimale Sauerstoffbedarf ermittelt werden, bei dem die Verbrennung einer Probe in einem Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch unter den Prüfbedingungen anhält. Dabei wird die Sauerstoffkonzentration variiert und die Brenndauer und -strecke beobachtet. Die Ergebnisse dieser Tests sind in **Abbildung 59** zu sehen. Je niedriger der LOI, desto besser brennt die Probe. Besitzt die Probe einen LOI über 21 %, entsprechend der Sauerstoffkonzentration der Luft, sollte sie selbstverlöschend sein. Baumwolle besitzt einen LOI von 19 %. Dieser Wert deckt sich mit den literaturbekannten Werten. Damit benötigt Baumwolle weniger Sauerstoff, als die ausgerüsteten Proben. Wie in den vorhergegangenen Flammtests ebenfalls gesehen, hat auch hier die Probe mit 15BL den höchsten Effekt mit einem LOI von 28,5 %.

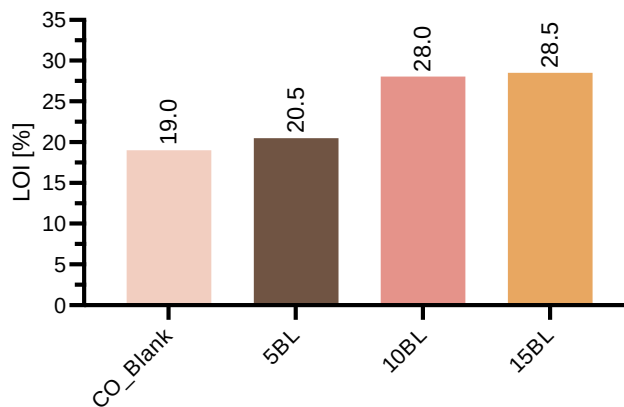


Abbildung 59: Testergebnisse der Bestimmung des LOI (limiting oxygen index bzw. Sauerstoffindex) der mittels Layer-by-Layer-Methode ausgerüsteten Textilien.

Layer-by-Layer-Ausrüstung mit Natriumphytat - Extrakt aus Weizenkleie

Bei der LbL-Ausrüstung von Baumwolle mit Natriumphytat, wurde eine Auflage von 10,7 % erhalten. Die Auflage war um etwa 70 % geringer als mit reiner Phytinsäure. Dies liegt voraussichtlich an der hohen Salzfracht in der angesetzten HCl-Lösung. So können z.B. Natriumionen, die für das Polyvinylamin benötigten Bindungsstellen am Phytat blockieren, wodurch letztlich weniger Polyvinylamin gebunden werden kann. Dennoch zeigte sich im Flammtest ein guter flammhemmender Effekt. Wie in **Abbildung 60** zu sehen ist, bildete sich auf der Oberfläche des Textils eine schützende Kohleschicht. Bei einer Auflage von 10,7 % wurde eine Nachbrennzeit gemessen, diese ließe sich jedoch vermutlich mit einer höheren Layer-Anzahl eliminieren. Ebenfalls wäre denkbar, anstelle von Natriumphytat Phytinsäure zu verwenden, deren Bindungsstellen frei von Kationen sind, wodurch die Anlagerung von Polyvinylamin erleichtert wäre.

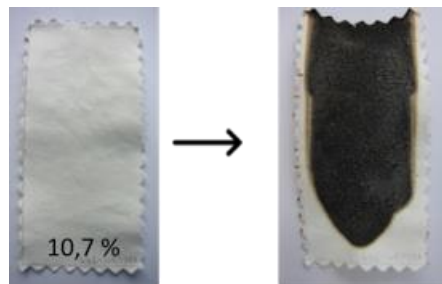


Abbildung 60: Links: Baumwollgewebe nach Layer-by-Layer-Ausrüstung mit Natriumphytat aus Weizenkleie, rechts: Baumwollgewebe mit ausgebildeter Kohleschicht nach Flammtest.

TGA und Flammtests von mit Polyvinylammoniumphytat und Binder beschichteter Baumwolle (CO) und beschichtetem Nato- sowie Polyester(PET)-Gewebe

TGA und Flammtests von mit Polyvinylammoniumphytat (PVAmPS) und Binder beschichteter Baumwolle (CO) und beschichtetem Nato- sowie Polyester(PET)-Gewebe. Die Ergebnisse der TGA sind in **Abbildung 61** (Masseverlust und DTG-Kurven) dargestellt. **Tabelle 31** fasst die ermittelten Messwerte zusammen.

Für Baumwolle lässt sich bereits mit Supron eine Veränderung der einstufigen Zersetzung erkennen. Laut Literatur zersetzt sich Ethylenvinylacetat in zwei Stufen. Bei etwa 350 °C wird Essigsäure freigesetzt, in der zweiten Zersetzungsstufe bei etwa 470 °C wird der verbliebene Rest des polymeren Gerüsts zersetzt. Diese zweite Zersetzungsstufe des Suprons zeigt sich bei Baumwolle bei 473 °C. Außerdem sinkt der Überstand bei 700 °C von 8,7 % für die unbehandelte Baumwollprobe auf 6,8 % für Baumwolle beschichtet mit Supron ab. Mit PVAmPS steigt der Überstand wieder bis auf 18,1 % für Baumwolle beschichtet mit einer 40 %-igen Formulierung an und deutet auf eine erhöhte Pyrolysebeständigkeit hin. Ebenfalls wird der Baumwoll-Zersetzungspeak zu niedrigeren Temperaturen verschoben, im Falle von CO Supron +PVAmPS 40 % von 387 °C auf 339 °C mit einem erhöhten Überstand von 65,1 %. Wie im Falle der LbL-Ausrüstung werden dadurch frühzeitig auftretende Reaktionen und die Ausbildung einer temperaturstabilen Kohleschicht begünstigt, wodurch sich ebenfalls der Überstand bei 700 °C erhöht. Ein Anstieg des Flammgeschuttmittelgehaltes von 35 % auf 40 % bewirkt eine geringere Veränderung des Baumwoll-Pyrolyseverhaltens als die Erhöhung von 25 % auf 33 %. Dies kann unter anderem mit dem Phosphorgehalt begründet werden, der erst mit 33 %-igem Flammgeschuttmittelgehalt in der Beschichtungsformulierung einen Wert von etwa 1,4 % erreicht und damit in etwa dem in der Literatur bekannten Richtwert von 1,5 % entspricht. Auch beim Nato-Gewebe wird hauptsächlich die Pyrolyse des Baumwollbestandteiles im Mischgewebe durch das Flammgeschuttmittel beeinflusst. Auch hier kommt es zu einer Peakverschiebung von 375 °C auf 336 °C. Für beschichtetes PET wird bei etwa 350 °C ein zusätzlicher Zersetzungspeak

beobachtet, der durch die Essigsäureabspaltung und -zersetzung des Binders Supron verursacht wird. In Baumwolle und Nato wird dieser durch den Baumwoll-Zersetzungspeak überlagert. Mit der Beschichtung zeigt PET außerdem bei etwa 449 °C einen Abfall des prozentualen Überstandes von 53,8 % für unbeschichtetes PET auf 38,5 % für beschichtetes PET. Allerdings steigt die Thermostabilität mit zunehmender Temperatur an, da sich der Überstand bei 700 °C erhöht. Supron alleine bewirkt auf keinem Gewebe eine Peakverschiebung und zeigt damit, dass der Flammenschutzmechanismus nicht oder nur geringfügig beeinflusst wird. Ebenfalls wird ein Abfall des Überstandes bei 700 °C beobachtet, was auf eine Katalyse der textilen Pyrolyse durch Supron schließen lässt.

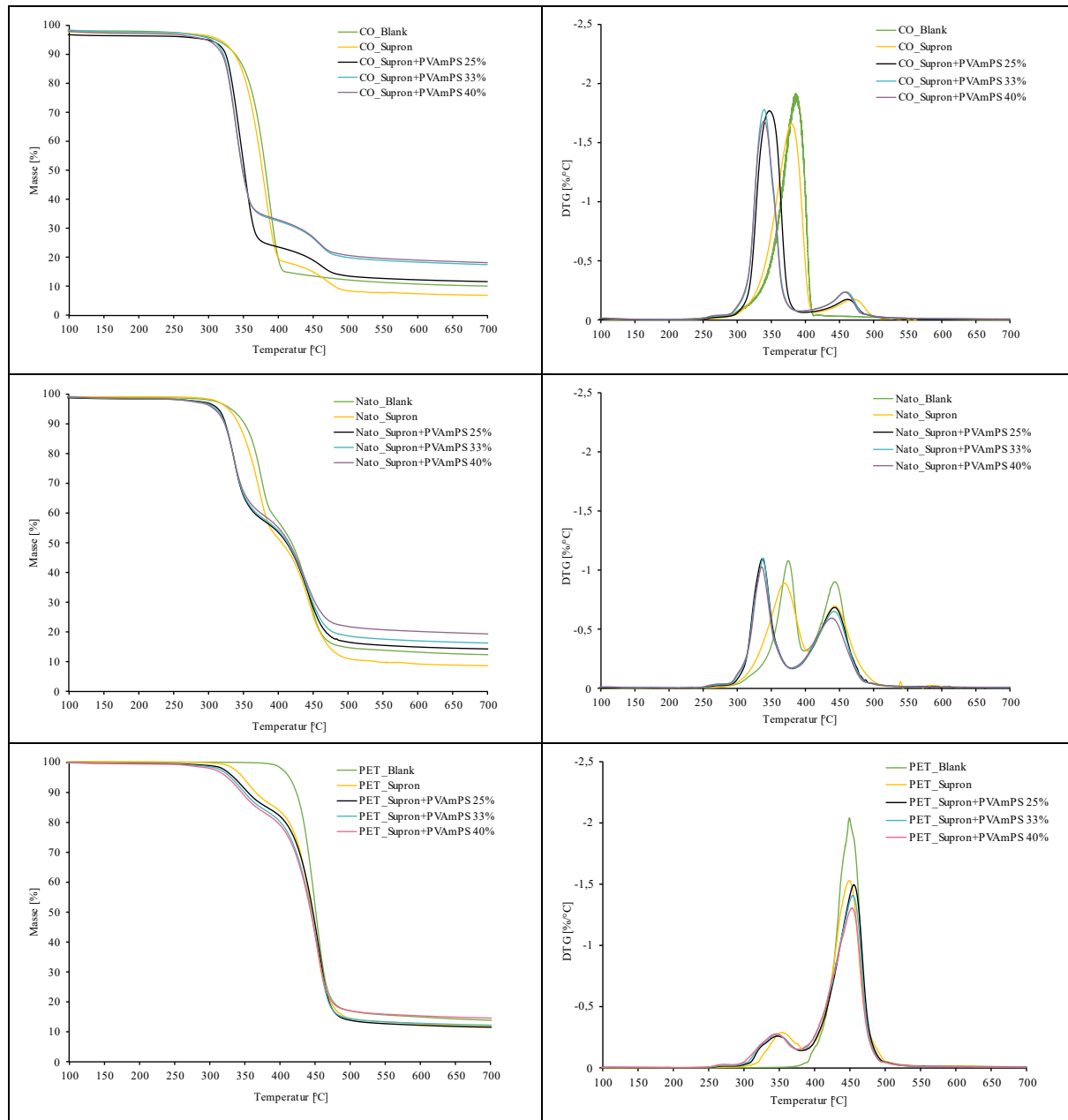


Abbildung 61: TGA- und DTG-Kurven von PVAmPS und Supron beschichteten Textilien.

Tabelle 31: Zusammenfassung der TGA-Messwerte beschichteter Textilien.

Probe		T _{Δ5%} [°C]	T _{max} [°C]	Res(T _{max}) [%]	T _{max2} [°C]	Res(T _{max2}) [%]	Res(700 °C) [%]
CO	unbehandelt	322	387	41,0			8,7
	Supron	316	380	45,3	473	11,2	6,8
	Supron PVAmPS 25%	299	347	57,3	462	16,9	11,5
	Supron PVAmPS 33%	304	340	64,9	459	24,4	17,4
	Supron PVAmPS 40%	297	339	65,1	458	25,1	18,1
Nato	unbehandelt	332	375	72,5	443	32,7	12,3
	Supron	329	369	71,2	443	30,1	8,6
	Supron PVAmPS 25%	314	337	77,9	444	32,6	14,3
	Supron PVAmPS 33%	310	338	76,4	442	35,0	16,3
	Supron PVAmPS 40%	308	336	79,0	438	38,1	19,3
PET	unbehandelt	414	449	53,8			13,9
	Supron	348	354	93,3	449	44,1	11,8
	Supron PVAmPS 25%	335	346	92,1	456	37,8	11,5
	Supron PVAmPS 33%	330	348	90,4	454	37,2	12,2
	Supron PVAmPS 40%	325	346	89,9	453	38,5	14,6

Die **Abbildung 62** zeigt die Ergebnisse der Flammtests der unbehandelten Textilproben sowie der mit Supron bzw. mit 25 %-iger Formulierung beschichteten Textilien. Die textilen Rückstände, die insbesondere bei den unbehandelten Proben zu sehen sind, entstehen durch die Rahmenhalterung, die für den Flammtest verwendet wird. Alle unbehandelten Textilien brannten vollständig ab, PET brannte zusätzlich tropfend ab. Bei Baumwolle ließ sich mit Supron kein flammhemmender Effekt erkennen. Mit PVAmPS jedoch wurde ein gutes Ergebnis erzielt. Hier wurde eine Kohleschicht ausgebildet und die Flamme erreichte nicht die untere Kante des Textils. Dieser Effekt nahm jedoch erwartungsgemäß ab, da auch der Phosphorgehalt nach zehn Wäschen sank. Beim Nato-Gewebe konnte Supron durch die Ausbildung einer inerten Schicht ein vollständiges Abbrennen verhindern. Als einziges Textil wies das Nato-Gewebe mit knapp 0,9 Gew.-% Phosphor keine Nachbrennzeit auf. Allerdings verschlechterte auch hier die Wäsche das Flammtestergebnis. Das Flammenschutzmittel verhinderte beim PET-Gewebe das brennende Abtropfen.

Ähnlich verhielt es sich mit den Proben die mit PVAmPS aus Weizenkleie beschichtet wurden (**Abbildung 63**). Auch hier war, insbesondere bei Baumwolle, ein guter flammhemmender Effekt zu erkennen. Baumwolle wies keine Nachbrennzeit auf, Nato und PET brannten nicht nach unten ab. PET wies zudem kein brennendes Abtropfen auf.

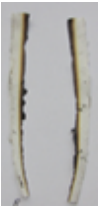
vor Wäsche	nach Wäsche	vor Wäsche	nach Wäsche	vor Wäsche	nach Wäsche
CO unbehandelt		CO Supron		CO Supron + PVAmPS 25 %	
	-				
Nato unbehandelt		Nato Supron		Nato Supron +PVAmPS 25 %	
	-				
PET unbehandelt		PET Supron		PET Supron +PVAmPS 25 %	
	-				

Abbildung 62: Flammtest von mit 25 %iger Formulierung beschichtetem Baumwoll-, Nato- und Polyestergewebe vor und nach der Wäsche bei 40 °C im Linitester.

CO Supron PVAmPS aus Weizenkleie	Nato Supron PVAmPS aus Weizenkleie	PET Supron PVAmPS aus Weizenkleie
		

Abbildung 63: Flammtest von mit Surpon und PVAmPS aus Weizenkleie (25 %-ige Formulierung) beschichteten Textilien.

Mit den 33- und 40 %-igen Beschichtungsformulierungen bestätigte sich die Annahme, dass mit einer Erhöhung des PVAmPS-Gehaltes auch der flammhemmende Effekt zunimmt. **Abbildung 64** und **Abbildung 65** zeigen die Textilien vor und nach dem Flammtest sowie nach zehn Wäschen mit phosphatfreiem ECE-Waschmittel bei 40 °C. Vor der Wäsche wies keines der Textilien eine Nachbrennzeit auf. Das Abbrennen führte lediglich beim PET-Gewebe (40 %) zu einer Lochbildung. Nach der Wäsche brannte bei den mit 40 % PVAmPS beschichteten Textilien lediglich das PET-Gewebe. Insgesamt wurden hier mit der 40 %-igen Formulierung die besten Flammtestergebnisse erzielt. Die Farbverblässung des Nato-Gewebes nach der Wäsche ist deutlich zu erkennen. Es lässt sich sagen, dass für einen sehr guten flammhemmenden Effekt ohne Nachbrennzeit, mindestens 33 % PVAmPS in der Formulierung vorhanden sein müssen. Baumwolle hält auch zehn Wäschen für 30 min bei 40 °C stand. Das Nato-Gewebe verblasst, weist aber ebenfalls ein sehr gutes Flammtestergebnis auf. Für das PET-Gewebe wird für eine

waschechte Beschichtung ein höherer PVAmPS-Anteil benötigt, der den Phosphorgehalt erhöht. Dieser lag für Baumwolle und PET nach der Wäsche bei etwa 0,9 %. Allerdings wird der Pyrolysemechanismus des PET nur geringfügig beeinflusst. Die Beschichtung agiert als oberflächlicher Schutz für die darunter befindlichen PET-Fasern. Im Gegensatz dazu wird die Zersetzung der Baumwolle deutlich verändert und der Pyrolysemechanismus beeinflusst (Peakverschiebung, Erhöhung der Restmasse).

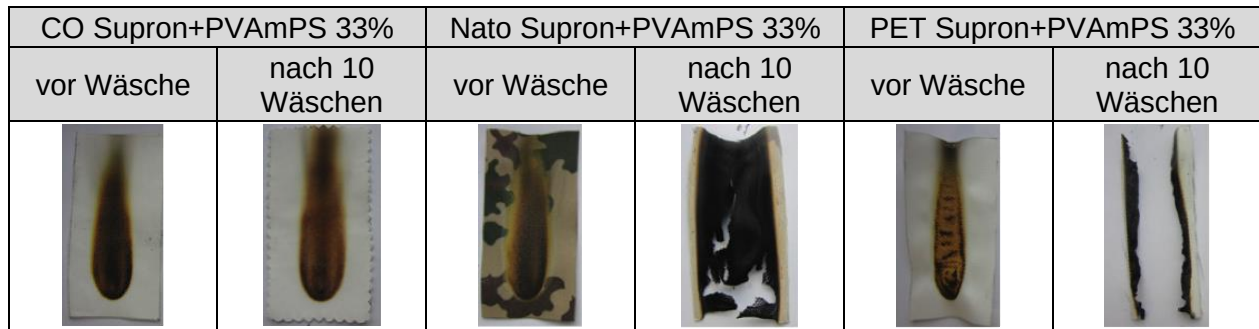


Abbildung 64: Flammtest von mit 33 %-iger Formulierung beschichteten Textilien vor und nach zehn Wäschen für 30 min bei 40 °C im Linitester.

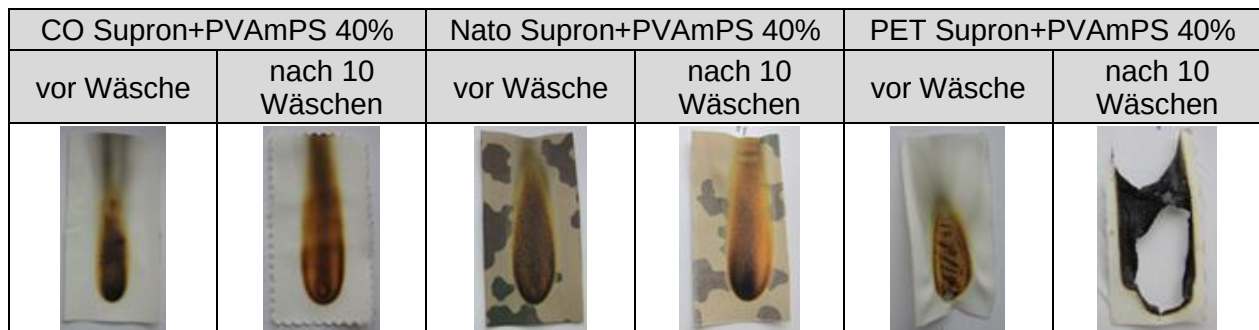


Abbildung 65: Flammtest von mit 40 %-iger Formulierung beschichteten Textilien vor und nach zehn Wäschen für 30 min bei 40 °C im Linitester.

Da die mit 40 %-iger Formulierung beschichteten Textilien sowohl im Hinblick auf ihre Waschbeständigkeit als auch auf ihr Flammverhalten die besten Resultate gezeigt haben, wurden diese Proben für weiterführende Untersuchungen ausgewählt. Hierzu zählen die Martindale-Methode und unterschiedliche genormte Flammtests, die auch bereits bei der Layer-by-Layer-Ausrüstung beschrieben wurden. Die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

Die Martindale-Methode untersucht die Scheuerbeständigkeit von Textilien durch Simulation einer natürlichen Abnutzung eines Bezugsstoffes. Dabei wird das zu untersuchende Textil gegen ein Referenzmaterial aus Wolle bewegt. Die wiederkehrende Bewegung erfolgt unter Gewichtsbelastung mit einer definierten Anzahl Scheuertouren. Da für eine FlammSchutzausrüstung insbesondere die Flammfestigkeit des Textils nach der Abnutzung von Bedeutung ist, wurde der Aufbau der Norm DIN EN ISO 12947 entsprechend den Testzwecken angepasst. Laut Norm wird das zu untersuchende Gewebe mit einem Durchmesser von 4 cm gegen Wolle (Durchmesser 14 cm) gerieben. In dem hier verwendeten Aufbau wurde die Platzierung von Messprobe und Scheuermittel vertauscht, um für einen orientierenden Flammtest angelehnt an DIN EN ISO 15025 mit einer Größe von 5 cm x 10 cm ausreichend Material zur Verfügung zu haben. Zunächst wurde Wolle und anschließend, zur Erhöhung der Abriebbeanspruchung, beschichtetes Gewebe gegen

das zu untersuchende Gewebe gerieben. Für die Tests wurde ein Nenndruck von 12 kPa verwendet und folgendes Scheuertouren-Programm untersucht:

- (1) 5 000 Scheuertouren mit Wolle als Scheuermittel,
- (2) 10 000 Scheuertouren mit Wolle als Scheuermittel,
- (3) 10 000 Scheuertouren mit Wolle als Scheuermittel und 5 000 Scheuertouren mit beschichtetem Gewebe und
- (4) 10 000 Scheuertouren mit Wolle als Scheuermittel und 10 000 Scheuertouren mit beschichtetem Gewebe.

Die Proben wurden nach dem Martindale-Test einem Flammtest unterzogen. Die **Abbildungen 66-68** zeigen die Textilien nach dem Scheuertest und nach dem Flammtest.

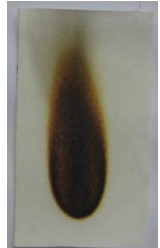
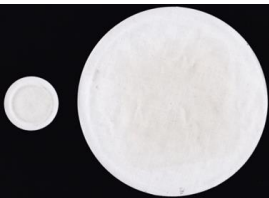
Probe	nach Scheuerversuch und Masseverlust	nach Flammtest
(1) CO Supron+PVAmPS 40% nach 5000 Scheuertouren mit Wolle	 -1,5 %	
(2) CO Supron+PVAmPS 40% nach 10000 Scheuertouren mit Wolle	 -0,9 %	
(3) CO Supron+PVAmPS 40% nach 10000 Scheuertouren mit Wolle und 5000 zusätzlichen Scheuertouren mit CO_Supron+PVAmPS 40% als Scheuermittel (links)	 -0,3 % +0,3 %	
(4) CO Supron+PVAmPS 40% nach 10000 Scheuertouren mit Wolle und 10000 zusätzlichen Scheuertouren mit CO Supron+PVAmPS 40% als Scheuermittel (links)	 -0,6 % +4,8 %	

Abbildung 66: Fotografien beschichteter Baumwoll-Textilien nach Martindale-Test mit Masseverlust der untersuchten Gewebe (rechts) sowie des Scheuermittels (links) und nach dem Flammtest.

Baumwolle zeigt mit steigender Scheuertourenanzahl ein ähnliches Verhalten, wie es bereits bei der Wäsche im Linitester beobachtet werden konnte. Die Probenmasse nimmt zunächst ab, steigt

dann aber bis auf +4,8 % an (**Abbildung 66**). Es wird angenommen, dass zunächst die Supron-Schicht durch den Abrieb abgetragen wurde. Sobald die darunter befindlichen hygroskopischen Partikel des Flammenschutzmittels und/oder die Baumwolle freiliegen, können sie Wasser aus der Luft anlagern, wodurch es zu einer Gewichtszunahme kommt. In allen Fällen wird nach dem Abrieb der Flammtest bestanden.

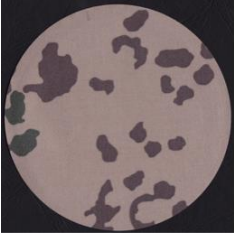
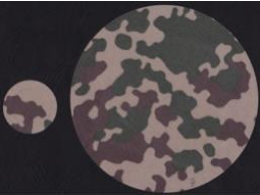
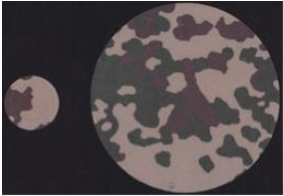
Probe	nach Scheuerversuch und Masseverlust	nach Flammtest
(1) Nato Supron+PVAmPS 40% nach 5000 Scheuertouren mit Wolle	 +0,2 %	
(2) Nato Supron+PVAmPS 40% nach 5000 Scheuertouren mit Wolle	 +0,4%	
(3) Nato Supron+PVAmPS 40% nach 10000 Scheuertouren mit Wolle und 5000 zusätzlichen Scheuertouren mit Nato Supron+PVAmPS 40% als Scheuermittel	 -0,0 % +0,4%	
(4) Nato Supron+PVAmPS 40% nach 10000 Scheuertouren mit Wolle und 10000 zusätzlichen Scheuertouren mit Nato Supron+PVAmPS 40% als Scheuermittel	 -0,0 % +0,1 %	

Abbildung 67: Fotografien beschichteter Nato-Gewebe nach Martindale-Test mit Masseverlust der untersuchten Gewebe sowie des Scheuermittels (links) und nach dem Flammtest.

Das beschichtete Nato-Gewebe, bestehend aus Core-Spun Garn (Baumwoll-Hülle und Polyester-Kern), ist insgesamt robuster und absorbiert trotz der veränderten Oberfläche keine Feuchtigkeit, so dass die Masse im Abriebtest nahezu konstant bleibt. Insgesamt besteht das beschichtete Nato-Gewebe alle Flammtests nach den Martindale-Tests (**Abbildung 67**).

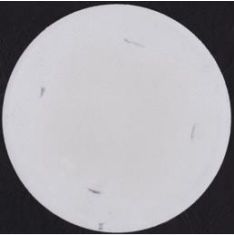
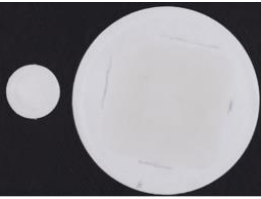
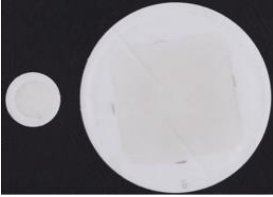
Probe	nach Scheuerversuch und Masseverlust	nach Flammtest
(1) PET_Supron+PVAmPS 40% nach 5000 Scheuertouren mit Wolle	 -1,5 %	 72 s selbsterlöschend
(2) PET Supron+PVAmPS 40% nach 10000 Scheuertouren mit Wolle	 -0,9 %	
(3) PET Supron+PVAmPS 40% nach 10000 Scheuertouren mit Wolle und 5000 zusätzlichen Scheuertouren mit PET Supron+PVAmPS 40% als Scheuermittel	 -0,3 % +0,3 %	
(4) PET Supron+PVAmPS 40% nach 10000 Scheuertouren mit Wolle und 10000 zusätzlichen Scheuertouren mit PET Supron+PVAmPS 40% als Scheuermittel	 -0,6 % +4,8 %	 19 s selbsterlöschend

Abbildung 68: Fotografien beschichteter PET-Gewebe nach Martindale-Test mit Masseverlust der untersuchten Gewebe sowie des Scheuermittels (links) und nach dem Flammtest.

Das PET-Gewebe weist, ähnlich wie Baumwolle, eine Verfärbung der Oberfläche nach Beanspruchung (3) und (4) auf (**Abbildung 68**). Zunächst kommt es auch hier zu einer Masseabnahme durch Abrieb der Supronschicht. Die darauffolgende Massezunahme ist mit der Absorption von Wasser aus der Umgebungsluft zu begründen. Mit zunehmender Beanspruchung wird die Oberfläche auch hier poröser und glatter. Die Ergebnisse der Flammtests sind inkonsistent, da nach der einfachsten Beanspruchung (1) sowie nach der höchsten Beanspruchung (4) eine Nachbrennzeit gemessen wurde. Flammtests nach Beanspruchungen (2) und (3) wiesen keine Nachbrennzeit auf. Insbesondere das Nato-Gewebe liefert hervorragende Ergebnisse hinsichtlich der Scheuerbeständigkeit der Beschichtung. Die Flammtests wurden alle bestanden und die Beschichtung absorbierte keine Feuchtigkeit. Abgesehen von der Verfärbung des Baumwollgewebes, wurde auch hier in keinem der Flammtests eine Nachbrennzeit gemessen. Allerdings

wurden Partikel durch den Abrieb der Supronschicht freigelegt, die dann wiederum Wasser absorbieren können. Das PET-Gewebe zeigte ebenfalls eine verfärbte Oberfläche und sehr gute Ergebnisse bei der Beflammung des Textils, das Nachbrennen war in beiden Fällen selbsterlöschend.

Genormte Flammtests der mit 40 %-iger Formulierung beschichteten Textilien

Die mit 40 %-iger Formulierung beschichteten Textilien wurden den gleichen genormten Flammtests wie die Layer-by-Layer-Ausrüstung unterzogen. Die Ergebnisse der Originale der Automobilnorm (DIN 75200) sind in **Abbildung 69** zu sehen. Mit Ausnahme des PET-Gewebes besteht keines der zwei weiteren Blanks den Flammtest (**Tabelle 32**).

Probe	vor Flammtest	nach Flammtest
CO		
Nato		
PET		

Abbildung 69: Fotografien der textilen Blanks nach Flammtest entsprechend DIN 75200.

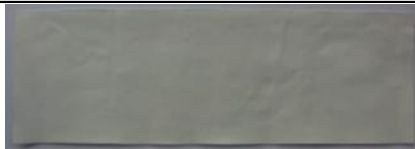
vor Flammtest	nach Flammtest	
	Beschichtung der Flamme zugewandt	Beschichtung der Flamme abgewandt
CO Supron + PVAmPS 40%		
		
Nato Supron + PVAmPS 40%		
		
PET Supron + PVAmPS 40%		
		

Abbildung 70: Fotografien der mit 40 %-iger Formulierung beschichteten Textilien nach Flammtest entsprechend DIN 75200.

In der Norm ist vorgeschrieben, dass die dem Fahrzeuginnenraum zugewandte Seite nach unten zur Flamme zeigt. Da diese Bedingung für die vorliegende Beschichtung ungeklärt ist, wurden beide Möglichkeiten (Beschichtung der Flamme zugewandt, Beschichtung der Flamme abgewandt) getestet. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 70** zu sehen. Die beschichteten Proben bestehen alle Prüfungen (**Tabelle 32**). Dabei sind sie selbstverlöschend und die erste Messmarke, bei der die Zeitmessung beginnt, wird in keinem Fall erreicht.

Tabelle 32: Messwerte des Flammtests unbeschichteter und der mit 40 %-iger Formulierung beschichteten Textilien entsprechend DIN 75200. Die Bewertung wird abgekürzt durch NB für „nicht bestanden“ und B für „bestanden“.

Probe	Brennzeit bis Messmarke [s]	Brennstrecke [mm]	Brenngeschwindigkeit [mm/min]	Bewertung
unbehandelt				
CO	141	254	108	NB
Nato	131	254	116	NB
PET	47	40	51	B
Beschichtung der Flamme abgewandt (zeigt nach oben)				
CO Supron PVAmPS 40%	0	0	0	B
Nato Supron PVAmPS 40%	0	0	0	B
PET Supron PVAmPS 40%	0	0	0	B
Beschichtung der Flamme zugewandt (zeigt nach unten)				
CO Supron PVAmPS 40%	0	0	0	B
Nato Supron PVAmPS 40%	0	0	0	B
PET Supron PVAmPS 40%	0	0	0	B

Die beschichteten Textilien wurden ebenfalls einem Flammtest nach DIN EN ISO 15025 unterzogen. Die Bewertungskriterien entsprachen denen aus DIN EN ISO 11612 (Schutzbekleidung - Kleidung zum Schutz gegen Hitze und Flammen - Mindestleistungsanforderungen). **Tabelle 33** fasst die Ergebnisse der Flammtests zusammen. Die unbehandelten Proben brannten vollständig ab und bestehen den Flammtest somit nicht. Die Oberflächenbeflammung der beschichteten Textilien ist in **Abbildung 71** dargestellt, wobei die drei Proben keine Nachbrennzeit aufweisen. Entsprechend sind die Textilien nach Kantenbeflammung in **Abbildung 72** zu sehen. Hier entzündet sich die Rückseite der Beschichtung und verhindert dadurch das Erlöschen der Flamme. Um diese Problematik zu umgehen, wäre es denkbar Vorder- und Rückseite des Textils mit dem Flammenschutzmittel zu beschichten. In vorliegenden Fall jedoch wird die Kantenbeflammung nicht bestanden.

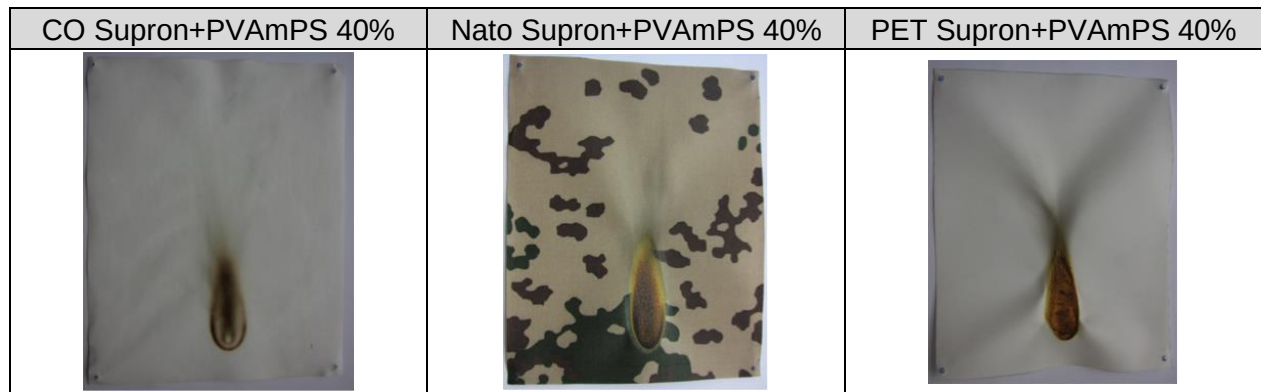


Abbildung 71: Oberflächenbeflammung von mit 40 %-iger Formulierung beschichteten Textilien, entsprechend DIN EN ISO 15025.

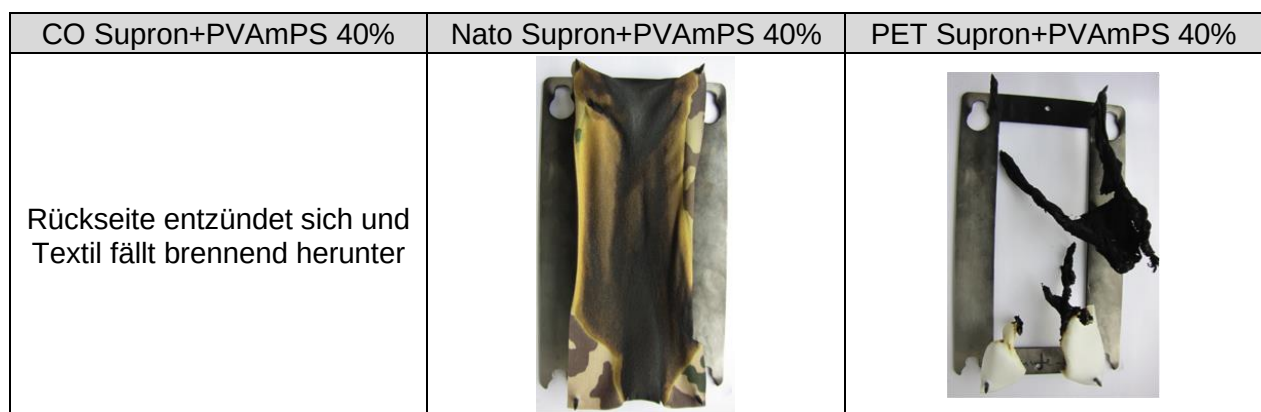


Abbildung 72: Kantenbeflammung von mit 40 %-iger Formulierung beschichteten Textilien, entsprechend DIN EN ISO 15025.

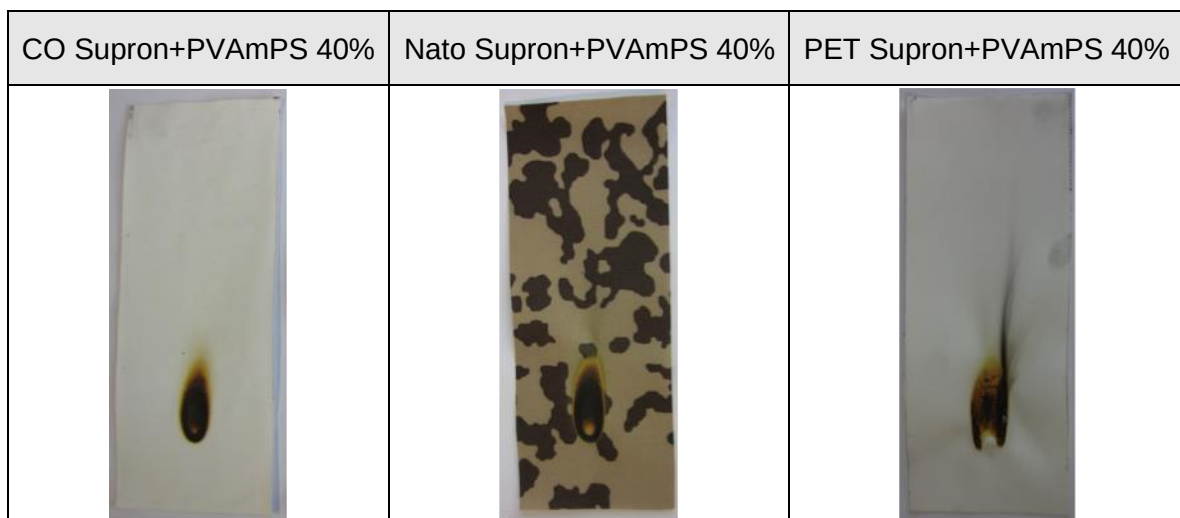


Abbildung 73: Fotografien der mit 40 %-iger Formulierung beschichteten Textilien nach dem Flammtest entsprechend DIN 4102-1 (B2).

Tabelle 33: Zusammenfassung der Ergebnisse des Flammtest von mit 40 %-iger Formulierung beschichteten Textilien, entsprechend DIN EN ISO 15025.

Probe	Oberflächenbeflammung			Kantenbeflammung		
	Nachbrennzeit [s]	Bewertung	Kommentar	Nachbrennzeit [s]	Bewertung	Kommentar
unbehandelt						
CO	61	NB	Flamme erreicht nicht die obere Kante	15	NB	fällt brennend herunter
Nato	84	NB	fällt brennend herunter	23	NB	-
PET	41	NB	Tropft brennend ab und brennt weiter	48	NB	brennendes Abtropfen, brennt weiter
Beschichtungen						
CO Supron PVAmPS 40%	0	B	-	x	NB	Flamme erlischt, brennt auf der Rückseite weiter
Nato Supron PVAmPS 40%	0	B	-	86	NB	Flamme erlischt, brennt auf der Rückseite weiter
PET_Supron PVAmPS 40%	0	B	keine Lockbildung, kein brennendes Abtropfen	64	NB	keine Lockbildung, kein brennendes Abtropfen

Die Fotografien der beschichteten Textilien nach dem Flammtest entsprechend DIN 4102-1 (B2) sind in **Abbildung 73** zu sehen. Die Nachbrennzeiten sowie die Bewertung des Tests sind in **Tabelle 34** aufgeführt. Dabei brannten das Baumwoll- und Nato-Gewebe vollständig ab, werden jedoch nach B2 klassifiziert. Entsprechend der Norm wird die Messmarke vor Beendigung von 20 s nicht erreicht. PET brannte tropfend ab, erreicht jedoch die B2-Klassifizierung. Die beschichteten Textilien wurden ebenfalls alle entsprechend B2 klassifiziert. PET brannte auf der Rückseite nach, erreichte jedoch nicht die Messmarke.

Der LOI-Wert wurde für die beschichteten und unbeschichteten Textilien ermittelt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 74** zu sehen. Die unbehandelten Textilien erreichen lediglich LOIs unter 21 %, beschichtete Textilien hingegen erreichen Werte von 24,5 % (Baumwolle und PET) und 25 % (Nato) und gelten damit als selbstverlöschend.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine 40 %-ige Formulierung zu sehr guten Ergebnissen bezüglich der Flammfestigkeit und Abriebfestigkeit auf Baumwolle, Nato und PET führt. Mehrere genormte Flammtests wurden bestanden. Dazu zählen die DIN 75200, die Oberflächenbeflammung der DIN EN ISO 15025 und die B2-Klassifizierung. Zusätzlich wurde der LOI bei allen drei Textilien von unter 19,5 % auf mindestens 24,5 % erhöht. Auch der Waschver-

sich lieferte gute Ergebnisse, da Baumwolle und Nato auch nach zehn Wäschen bei 40 °C nicht brannten. Lediglich PET wies eine Nachbrennzeit auf. Allerdings ist aufgrund des Quellens des verwendeten Binders sowohl die Oberflächenstruktur nachteilig verändert worden, als auch ein Verlust des Flammenschutzmittels erfolgt. Eine Beschichtung mit Supron und PVAmPS ist damit vorzugsweise für Textilien geeignet, die keine Waschresistenz aufweisen müssen. Aus diesem Grund wurden, wie bereits in AP 2.4 beschrieben, Vorversuche zur Waschresistenz mit weiteren Bindern durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben.

Tabelle 34: Ergebnisse des Flammtests der mit 40 %-iger Formulierung beschichteten Textilien entsprechend DIN 4102-1 (B2).

Probe	Messmarke erreicht nach Zeit t [s]	brennendes Abtropfen	Bewertung	Kommentar
unbehandelt				
CO	18	Nein	B	Nachbrennzeit insgesamt: 67 s
Nato	13	Nein	B	Nachbrennzeit insgesamt: 49 s, glühendes Material erzeugt Brandloch im Papier
PET	40	Ja	NB	tropft brennend ab, Papier wird entzündet
Beschichtungen				
CO Supron PVAmPS 40%	0	Nein	B	-
Nato Supron PVAmPS 40%	0	Nein	B	-
PET Supron PVAmPS 40%	x	Nein	B	selbstverlöschend, Messmarke nicht erreicht, brennt 19 s nach

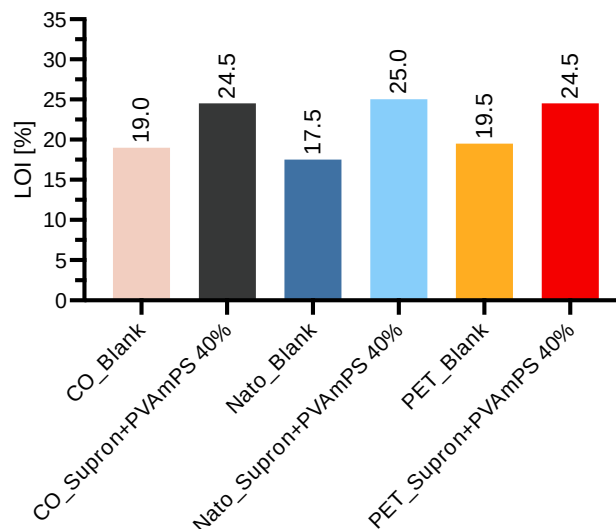


Abbildung 74: LOI-Werte der mit 40 %-iger Formulierung beschichteten Textilien und deren Blanks.

Waschversuche nach Beschichtung von Baumwolle mit PVAmPS und alternativen Bindern

In einem Vorversuch wurde Baumwolle mit den drei zu untersuchenden Bindern sowie mit 20 Gew.-% PVAmPS, bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung, beschichtet. Vor und nach zehn Wäschen (30 min bei 40 °C im Linitester) wurde ein Flammtest durchgeführt. Die Ergebnisse werden in **Abbildung 75** dargestellt. Alle Proben, die lediglich mit dem Binder beschichtet wurden, weisen eine Nachbrennzeit auf und verbessern damit nicht das Flammverhalten der Baumwolle. Alle Proben, die zusätzlich das Flamschutzmittel enthalten, brennen nicht nach. Allerdings hält nach der Wäsche lediglich der Binder AC 2736 der Beflammung stand. In diesem Fall lag der Phosphorgehalt nach der Wäsche lediglich bei knapp 0,7 %. Im Gegensatz dazu lag der Phosphorgehalt bei Binder AS 2040 nach der Wäsche bei etwa 0,8 %, der Flammtest wurde jedoch nicht bestanden. Dieser Binder wies zusätzlichen den geringsten Phosphorverlust auf. Als erste richtungsweisende Ergebnisse kann festgehalten werden, dass der Flamschutzeffekt und eine gewisse Waschresistenz, insbesondere bezüglich des Phosphorgehaltes bei AS 2040, vorhanden sind. Da es jedoch Schwierigkeiten bei der Herstellung der Formulierung bezüglich der Rakelfähigkeit gab, müssen alle drei Formulierungen additiviert werden, um eine homogene Beschichtung zu erhalten. Dies war im Rahmen des Projektes jedoch nicht mehr möglich.

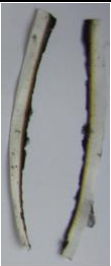
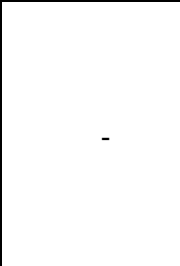
vor Wäsche	nach Wäsche	vor Wäsche	nach Wäsche	vor Wäsche	nach Wäsche
CO AS 2040		CO AC 2736		CO U 9600	
					
CO AS 2040+20%PVAmPS		CO AC 2736+20%PVAmPS		CO U 9600+20%PVAmPS	
					

Abbildung 75: Fotografien der Flammtests beschichteter Baumwolle vor und nach zehn Wäschen für 30 min bei 40 °C im Linitester.

Orientierende Untersuchungen zur Einarbeitung von Polyvinylammoniumphytat in Polypropylen in Kooperation mit der Hochschule Hamm-Lippstadt

In Kooperation mit der Hochschule Hamm-Lippstadt (Arbeitsgruppe Frau Prof. Dr. Fuchs) wurden orientierende Versuche zur Einarbeitung von Polyvinylammoniumphytat in Polypropylen (PP) durchgeführt. Damit könnte es mittelfristig möglich sein, das Flamschutzmittel in Spinnfasern zu compoundieren, um textile Flächengebilde mit flammhemmenden Eigenschaften herzustellen bzw. das Anwendungsgebiet grundsätzlich auf den Bereich von nichttextilen Kunststoffen auszuweiten. **Abbildung 76** zeigt die für die Herstellung von Prüflingen benötigte Spritzgussmaschine (links) sowie damit hergestellte Prüfstäbe aus Mischungen von PP mit Polyvinylammoniumphytat (rechts).

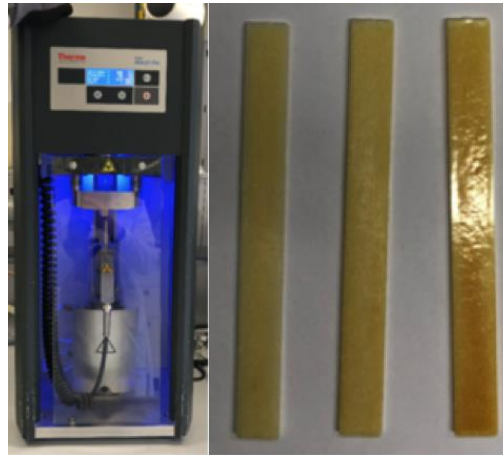


Abbildung 76: HAAKE™ MiniJet Pro Mini-Spritzgussmaschine von Thermo Scientific™ (links) sowie hergestellte Prüfkörper für den Flammtest UL94 (rechts).

Die Ergebnisse der Brandprüfung UL94 werden in **Abbildung 77** dargestellt. Nach einer Beflammung von 10 s erlischt die Flamme von selbst. Wird erneut 10 s beflammt, so kommt es zum brennenden Abtropfen. Dieses Ergebnis würde für eine UL 94 V-2-Klassifizierung sprechen. Auch hier ist noch Optimierungsbedarf vorhanden, so kann z.B. durch Erhöhung des Flammenschutzmittelgehaltes eine bessere Klassifizierung erreicht werden. Ebenfalls spielt die Konditionierung der Proben (was in der Norm gefordert ist) eine wichtige Rolle, da eine Erhöhung der Feuchtigkeit gleichzeitig zu einer Erhöhung des Flammenschutzes führt.

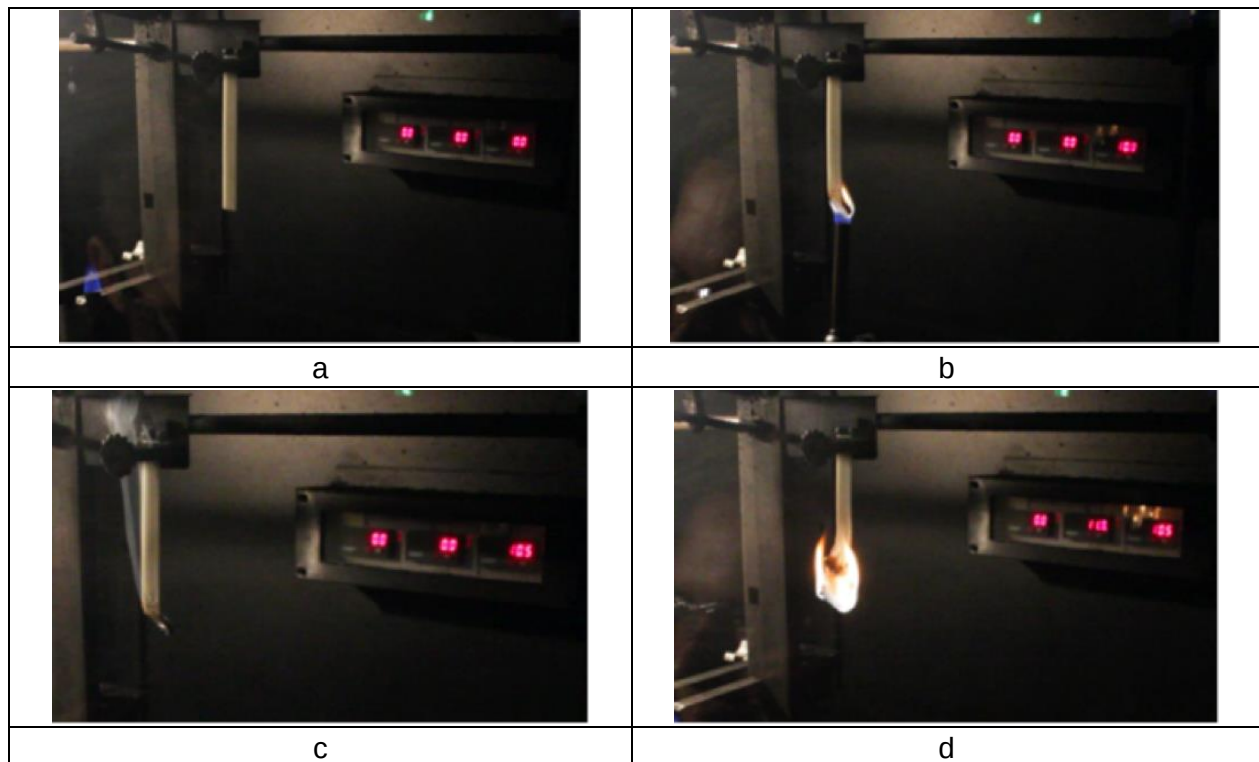


Abbildung 77: Brandprüfung UL94 eines mittels Spritzguss (180 °C Zylindertemperatur) hergestellten Prüfkörpers aus PP (65 %) und Polyvinylammoniumphytat (35 %) (a) vor Beflammung; (b) Prüfkörper bei 10 s Beflammung; (c) Prüfkörper nach 1 x 10 s Beflammung selbstverlöschend; (d) nach 2 x 10 s brennendes Abtropfen.

II.1.3 Arbeitsblock 3 - Metallkomplexbildung und -adsorption (IUTA)

AP 3.1 Bestimmung der komplexierenden Wirkung (IUTA)

Der cyclische Phosphorsäureester Phytinsäure ($C_6H_{18}O_{24}P_6$, Hexa-Phospho-Inosit, Myo-Inositol(1,2,3,4,5,6)-Hexakisphosphorsäure) verfügt über 12 saure Wasserstoffatome. Hiervon zeigen sechs sehr stark saure Eigenschaften ($pK_a = 1,1 - 3,2$), jeweils drei Wasserstoffe sind schwach sauer ($pK_a = 5,2 - 8,0$) und sehr schwach sauer ($pK_a = 9,2 - 12,0$). **Abbildung 78** gibt die Strukturformel des Moleküls nach Deprotonierung der sechs sehr stark sauren Wasserstoffprotonen wieder.

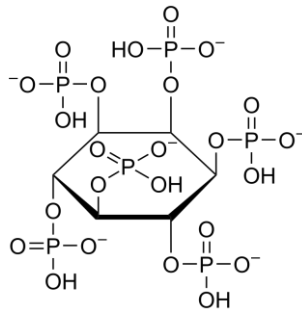


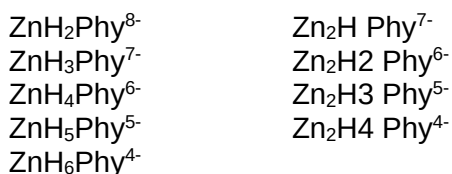
Abbildung 78: Strukturformel Phytinsäure (H_6Phy^{6-} -Form nach Deprotonierung der sechs am stärksten aciden Gruppen).

Die jeweiligen Deprotonierungskonstanten hängen neben dem pH-Wert auch sehr stark von der Ionenstärke des umgebenden Mediums ab. Aufgrund der ungewöhnlich hohen pK_a -Werte der zweiten Deprotonierungsstufe liegt das Molekül über einen sehr weiten pH-Bereich als sechsfach negativ geladenes Molekül vor, was zu einem sehr ausgeprägten Komplexbildungsverhalten gegenüber positiv geladenen Spezies wie Kationen und Proteinen führt.

Bekannt sind Komplexbildungen mit:

- Alkalimetallionen,
- Erdalkalimetallionen,
- zweiwertigen Metallkationen wie Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} ,
- Polyammonium-Kationen,
- Organischen Sn(IV)-Verbindungen.

Die Variationsbreite der Komplexbildung ist beispielsweise im Vergleich zu EDTA sehr groß und hängt nicht nur wesentlich von pH-Wert und Temperatur, sondern auch von der Metallionenkonzentration, der Ionenstärke und sonstiger Ionenarten im umgebenden Medium und den Stoffmengenverhältnissen zwischen Phytat und Kation(en), ab. Es können unterschiedlichste Stöchiometrien der gebildeten Komplexe auftreten, sowie Mischformen mit verschiedenen Kationen. Zusätzlich liegen diese Koordinierungsverbindungen sowohl als wasserlösliche Spezies, als auch in Form von Präzipitaten vor. Pars pro toto für die Bandbreite der möglichen Komplexbildungen seien Zinkionen angeführt, die im pH-Bereich 2,5 bis 8,5 neun verschiedene Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $Zn_iH_jPhy^{(12-2i-j)-}$ mit Phytat eingehen können:



Die **Abbildung 79** zeigt die Verteilungen der Zn-Phy-Spezies und den prozentualen Anteil komplexierter Zn^{2+} -Ionen im pH-Bereich 2,5 bis 8,5 bei a): $c_{Zn^{2+}} = 0,001 \text{ mol/l}$ und b) $c_{Zn^{2+}} = 0,002 \text{ mol/l}$ unter den sonstigen Bedingungen $c_{Phy} = 0,001 \text{ mol/l}$, Ionenstärke: $0,15 \text{ mol/l}$, Temp.: 25°C .

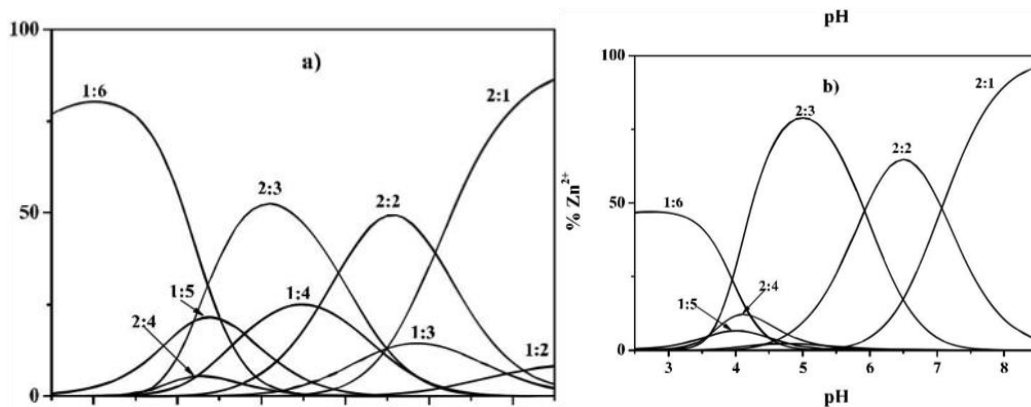


Abbildung 79: Zn^{2+} -Komplexierungsgrad und auftretende $Zn_iH_jPhy^{(12-2i-j)-}$ -Spezies bei unterschiedlichen Zn^{2+} -Konzentrationen; a) $c_{Zn^{2+}} = 0,001 \text{ mol/l}$, b) $c_{Zn^{2+}} = 0,002 \text{ mol/l}$

Aufgrund dieses sehr variantenreichen und sensitiven Komplexierungsvermögens [19,20] erwies sich die ursprünglich geplante Bestimmung pH-abhängiger Komplexbildungskonstanten mit unterschiedlichen Metallkationen als ungeeignete Grundlagenbasis für potentielle Anwendungsfälle. Stattdessen wurden wirkungsbezogene Untersuchungen direkt an praxisbezogenen Applikationen durchgeführt, da so der Einfluss der enorm beeinflussenden Matrixfaktoren miterfasst werden konnte und Beurteilungen hinsichtlich späterer technischer Anwendungsmöglichkeiten erlaubt.

Als weites Anwendungsgebiet für das naturbasierte Komplexierungsmittel Phytinsäure bzw. Phytat kommt primär die Konditionierung von Wasser in Frage. Der Entfernung bzw. Maskierung von Erdalkalimetall- sowie Eisen- und Manganionen kommt in der Wasseraufbereitung für z.B. Kesselwasser- oder auch Brauwasser eine zentrale Bedeutung zu. Im Folgenden werden die Ergebnisse der anwendungsbezogenen Versuche zur Verhinderung von Kesselsteinbildung, Minimierung des Ausfalls von Kalkseifen und der Konditionierung von Kesselwasser für Dampf- und Heißwasserkessel dargestellt.

Verhinderung von Kesselsteinbildung

Unter Wärmeeinwirkung fällt aus Wasser gemäß



Calciumcarbonat ($CaCO_3$) aus. Daher fordern Normen ein annähernd härtefreies Wasser für thermische Anwendungen. Allerdings spielen Magnesiumionen bei der Kesselsteinbildung praktisch keine Rolle [21].

Zur Ermittlung der Verhinderung kesselsteinbildender Schichten durch Phytinsäurezusatz wurden Kochtests [22] mit Rheinhausener Leitungswasser (Gesamthärte: $3,31 \text{ mmol/l}$) durchgeführt. Diese erfolgten an 100 ml -Wasserproben, der äquimolar zur molaren Gesamthärte $300 \mu\text{l}$ 50%-iger Phytinsäure zugegeben wurden, und vergleichend dazu mit unverändertem Leitungswasser. **Abbildung 80** zeigt das Resultat eines Versuches nach Abdampfen bis auf ca. 5 ml . Die mit Phytinsäure dotierte Probe weist im Gegensatz zum Leitungswasser ohne Zusatz keinerlei Ablagerungen auf.



Abbildung 80: Resultat eines vergleichenden Kochtests (links: kein Phytinsäurezusatz; rechts: Zusatz von 300 µl 50%iger Phytinsäure zu 100 ml Rheinhausener Leitungswasser).

Minimierung des Ausfalls von Kalkseifen

Kalkseifen sind die Reaktionsprodukte von Fettsäuren und Calciumverbindungen. Sie entstehen als Ausfällungen bei Verwendung von Seifen in hartem Wasser. Durch die Bildung dieser Kalkseifen wird die Waschwirkung vermindert, da sich die aktive Seifenmenge verringert. Die Kalkseifen setzen sich auf Oberflächen ab (Vergrauung) und bilden auch in Abwasserrohren schwer entfernbare graue Ablagerungen [23]. Um zu testen, inwieweit die Stabilität des/der sich mit Leitungswasser bildende/n Calcium-Phytinsäurekomplexe/s hinreichend groß genug ist, um außer Kesselstein auch die Bildung von Kalkseifen zu mindern, wurde im Vergleichsversuch Seifenlösung zu Leitungswasser mit und ohne Phytatzusatz gegeben. **Abbildung 81** zeigt die Wirkung des Zusatzes von 300 µl Phytatlösung (hergestellt durch Zugabe von NaOH zu 50%-iger Phytinsäure bis pH 8,3) zu 100 ml Rheinhausener Leitungswasser im Vergleich zu Leitungswasser ohne Phytataddition. Zu 25 ml wurden je 2 ml Seifenlösung zugesetzt. Es zeigte sich in diesem konkreten Anwendungsfall zwar eine überaus deutliche Minderung der Kalkseifenfällung bei der Probe mit Phytatzusatz, aber kein völliges Ausbleiben der Niederschlagsbildung.



Abbildung 81: Zusatz von Seifenlauge zu Rheinhausener Leitungswasser (links: kein Phytatzusatz; rechts: 0,3%-iger Zusatz von ca. 50%-iger Phytatlösung zum Leitungswasser).

Konditionierung von Kesselwasser für Dampf- und Heißwasserkessel

Um die Eignung von Phytaten zur Wasseraufbereitung für den Gebrauch als Kesselwasser zu testen, wurde Rheinhausener Leitungswasser äquimolar zur molaren Gesamthärte des Leitungswassers mit Natriumphytatlösung (25 g Phytat/l) versetzt, die wie unter AP 1.3 beschrieben im IUTA hergestellt worden ist. Anschließend erfolgte ein Vergleich mit den einzuhal-

tenden DIN-Anforderungen für Kesselwasser. Entsprechend der Gesamthärte des Leitungswassers von 3,31 mmol/l wurden 8 ml o.g. Phytatlösung pro 100 ml eingesetzt, so dass selbst bei völliger 1:1-Stöchiometrie der Komplexbildung die zugesetzte Menge ausreichend für die Härtebildnermaskierung war. Die eingesetzte Phytatlösung wurde auch deshalb genutzt, da sie bereits aus ihrer Synthesisierung heraus derart stark alkalisch war, dass gleichzeitig der pH-Wert günstig für die gewünschte Anwendung beeinflusst werden konnte und hierdurch sogar eine weitere pH-Konditionierung ganz entfallen konnte. In **Tabelle 35** sind chemisch-physikalische Parameter des Rheinhausener Leitungswassers und des hergestellten Leitungswasser/Phytat-Gemisches den DIN-Anforderungen für Kesselwasser gegenübergestellt.



Abbildung 82: Eingesetzte Phytatlösung und resultierende Phytat/Leitungswasser-Mischung; links: 25 g/l Natriumphytat-Lösung (gemäß IUTA-Verfahren synthetisiert), rechts: Gemisch Phytat/Leitungswasser (8 ml Phytatlösung/100 ml Leitungswasser).

Tabelle 35: Vergleich chemisch-physikalischen Parameter von Rheinhausener Leitungswasser mit und ohne Phytatzusatz zu den DIN-Anforderungen für Kesselwasser.

Parameter	Leitungswasser Rheinhausen [24]	Leitungswasser Rheinhausen mit Phytatzusatz	DIN-Anforderungen Kesselwasser [25]
Aussehen	klar, kein stabiler Schaum	klar, kein stabiler Schaum	klar, kein stabiler Schaum
Leitfähigkeit (25°C)	706 $\mu\text{S}/\text{cm}$	3200 $\mu\text{S}/\text{cm}^{\text{a}}$	<6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
pH-Wert (25°C)	7,23	10,7 ^a	10,5-12,0
Säurekapazität bis pH 8,2	0,65 mmol/l	9,0 mmol/l ^a	1-15 mmol/l
Phosphat	0,66 mg/l	5200 mg/l ^b	10-30 mg/l ^c

^a: gemessene Werte

^b: berechnet als PO_4^{3-} aus zugesetzter Phytatmenge

^c: bei Phosphatkonditionierung sind unter Berücksichtigung aller anderen Werte höhere PO_4^{3-} -Konzentrationen zulässig

Unter Berücksichtigung der geltenden Sonderkonditionen für Phosphat erfüllt das mit Phytat konditionierte Rheinhausener Leitungswasser alle betrachteten Kriterien der DIN-Anforderungen an Kesselwasser für Großwasserraumkessel. Nicht getestet werden konnte die Temperatur- und Druckstabilität des Phytat-Additivs unter KRAFTWERKSbedingungen.

AP 3.2 Einsatz in industriellen Abwässern (IUTA)

Aufgrund der festgestellten hohen Sensitivität bei der Komplexbildung aus Phytaten und Metallkationen mit einer hohen Variabilität bei den gebildeten Stöchiometrien und damit einhergehender gleichzeitiger Entstehung von wasserlöslichen sowie schwerlöslichen Koordinationsverbindungen wurden Versuche durchgeführt, die zu einer Immobilisierung angezielter Metallkationen für die Entfernung aus Abwässern führen sollten. Erfolgversprechend erschienen Versuche, die zu einer Bindung von Phytinsäure bzw. Phytaten an Trägermaterialien mit großer spezifischer Oberfläche führen und die darüber hinaus für die Wasserbehandlung zugelassen sind. Diesbezügliche Überlegungen führten zum Test der Eignung von Eisenoxiden (verstanden als Verbindungen des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$) insbesondere aufgrund der bekannten Sorptionseigenschaften von z.B. Goethit und Hämatit für Phosphat [26]. Literaturrecherchen ergaben zusätzlich Hinweise zur Möglichkeit der Phytatsorption an Goethit und Ferrihydrit unter Erhaltung freier Phosphatvalenzen am Sorbat [27,28].

Phytatsorption an Goethit

Zur Prüfung, ob die beschriebene Sorption von Phosphaten an Eisenoxiden auf Phytate übertragbar bzw. praktikabel durchführbar ist, wurde Goethit dargestellt und mit einem gemäß dem IUTA-Syntheseweg hergestellten Weizenklei-rohextrakt (M210628/09 mit 10,0 g/l Phytatgehalt) zur Reaktion gebracht. Die Goethit-Darstellung [29] führte zu einer Menge von 10,0 g_{Tr}, die mit 4,3 mmol Phytat umgesetzt wurden. Von der eingesetzten Phytatmenge sorbierten 3,3 mmol auf dem Feststoff, was 0,22 g Phytat (bzw. 0,33 mmol) pro Gramm Goethit entspricht.

Nachdem die prinzipielle Umsetzbarkeit der Phytatsorption gezeigt wurde, erfolgten weitere Versuche mit Ferrihydrit, das mit 200-350 m²/g eine ca. 10-fach größere Oberfläche als Goethit aufweist [30] und so eine Steigerung der Phytatbelegung versprach.

Phytatsorption an Ferrihydrit

Gemäß der Methode von Schwertmann und Cornell [31] wurde Zwei-Banden-Ferrihydrit dargestellt, **Abbildung 83** zeigt die Laborumsetzung. Die folgende Reaktion mit Phytinsäure/Phytat-Gemisch (aus Weizenklei-Rohextrakt und Natriumphytatlösung der IUTA-Methode sowie Phytinsäure) führte zu einer Belegung von 1,9 g Phytat (bzw. 2,9 mmol) pro Gramm Ferrihydrit. Somit konnte die Phytatbefrachtung im Vergleich zu Goethit um das ca. 8,5-fache gesteigert werden.

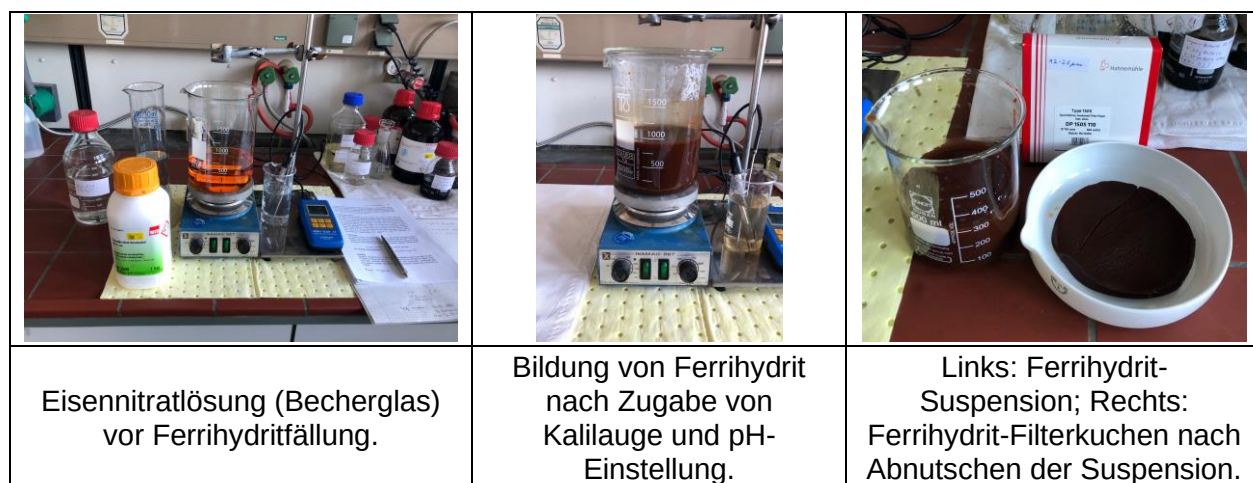


Abbildung 83: Darstellung von Zwei-Banden-Ferrihydrit.

Mit dem erhaltenen Ferrihydrit erfolgten Versuche zur Immobilisierung zweiwertiger Metallionen.

Immobilisierung von Cu^{2+}

Wie oben beschrieben, wurde Ferrihydrit mit dem Phytinsäure/Phytat-Gemisch umgesetzt und der Feststoff anschließend abfiltriert. 5 g_{Tr} hiervon wurden mit 500 ml einer 5000 mg/l Cu^{2+} -Lösung (in VE-Wasser) versetzt und unter Luftabschluss gerührt. Um die Sorptionskapazität des Ferrihydrits vom Effekt durch sorbiertes Phytat abgrenzen zu können, erfolgte parallel ein Versuch mit Cu^{2+} -Befruchtung auf nicht-phytatmodifiziertem Ferrihydrit. **Tabelle 36** zeigt die erhaltenen ICP-Ergebnisse der Flüssigphase.

Tabelle 36: Ergebnisse Immobilisierung von Cu^{2+} .

Probenbezeichnung	M-Nr.	Cu [mg/l]
Cu^{2+} -Stammlösung	M220321/40	5000
Vers. Ferrihydrit ohne Phytat-Modifizierung	M220321/41	4100
Vers. Ferrihydrit mit Phytat-Modifizierung	M220321/43	2500

Die Ergebnisse zeigen, dass Cu^{2+} -Ionen durch Phytat-Ferrihydrit-Sorbate wirksam entfernt können. Die auf das Phytat zurückzuführende Cu^{2+} -Menge von immobilisierten 16 mmol deutet auf die Bildung von 1:1-Komplexen mit den sorbierten Phytatmolekülen (14,5 mmol/5g_{Tr}) hin.

Enthärtung von Rheinhausener Leitungswasser (Immobilisierung von Ca^{2+})

Ein analog zur Cu^{2+} -Immobilisierung durchgeführter Versuch zur Enthärtung des 2,8 mmol/l (110 mg/l) Ca^{2+} enthaltenen Leitungswassers zeigte eine drastische Verringerung des Wertes auf 0,3 mmol/l (13 mg/l). Dieses Ergebnis demonstriert, dass anwendungsorientiert ein als „hart“ geltendes Wasser in den Zustand sehr „weiches“ gebracht werden kann. Hochskaliert aus dem Labormaßstab ergibt sich, dass der Einsatz von rundgerechnet 25 kg des Phytat-Ferrihydrit-Sorbates die hochgradige Enthärtung von mindestens 25.000 l Leitungswasser bewirkt. Das Ergebnis demonstriert auch eine gegebene Praxistauglichkeit im Bereich der Wasseraufbereitung von Privathaushalten (durchschnittlicher jährlicher Wasserverbrauch in Deutschland pro 2-Personen-Haushalt: 93 m³), zumal neben der Wasserenthärtung auch noch die Entfernung von Kupferionen angezeigt sein kann.

AP 3.3 Anreicherung von Metallionen an funktionalisierten Textilien (IUTA/DTNW)

Aus den bereits unter AP 3.1 erläuterten Gründen erfolgten die Versuche zur Anreicherung von Metallionen an funktionalisierten Textilien mit Anwendungsbezug auf die erfolgversprechende Thematik der Wasserenthärtung unter Entfernung der Härtebildner. Eine Teilenthärtung konnte unter folgenden Versuchsbedingungen erreicht werden: Vom DTNW erhaltene Textilmuster (IUTA-Nr.: M210804/03, /04) mit ca. 7 % Phytatanteil wurden in Form von sechs kreisrunden Zuschnitten (Durchmesser: 6 cm, Gesamtmasse: 21,1 g) in einem zylinderförmigen Labortrichter mit Porzellanfritte passgenau platziert. Über diese Packung liefen in freiem Durchfluss 0,8 Liter wässrige Lösung mit einer vorher eingestellten Ca^{2+} -Konzentration von 100 mg/l, der durchschnittliche Volumenstrom betrug 2,8 ml/min über einer Versuchsdauer von ca. 5 Stunden. Den Aufbau zeigt **Abbildung 84 (links)**, in **Abbildung 84 (rechts)** ist der Verlauf der Ca^{2+} -Konzentration dargestellt, die im Mittel bei 76 mg/l liegt.

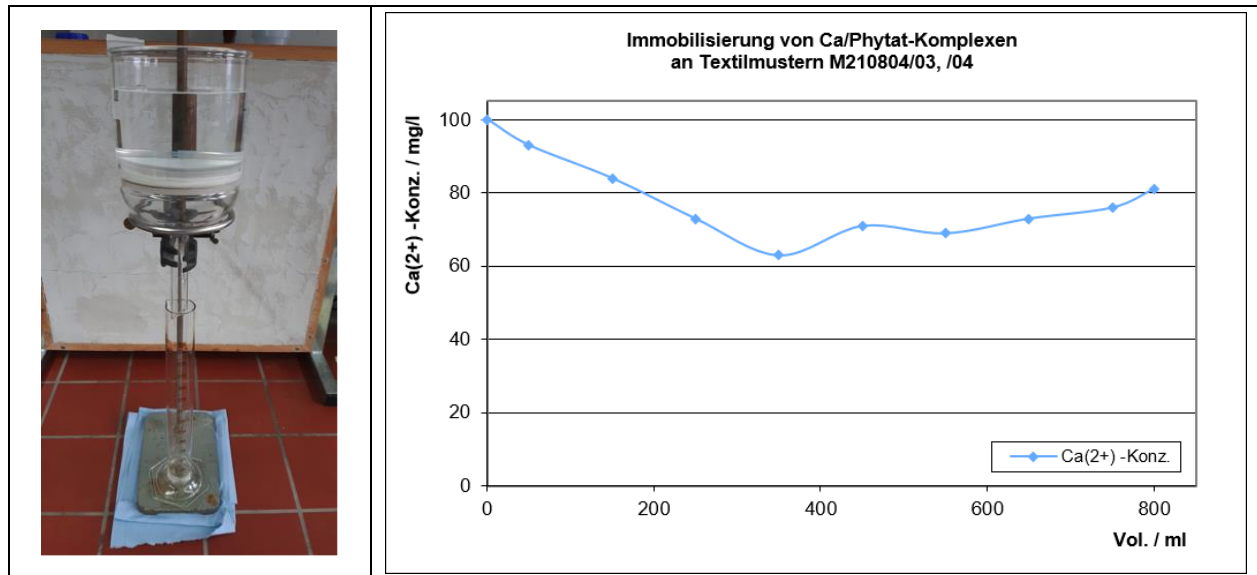


Abbildung 84: Links: Versuchsaufbau freier Durchfluss von Ca^{2+} -Lösung über funktionalisierte Textilmustern zur Wasserenthärtung, rechts: Ca^{2+} -Konzentrationsverlauf bei Immobilisierung von Ca/Phytat-Komplexen an funktionalisierten Textilmustern.

Die Versuche zu AP 3.3 zeigen, dass sich phytat-funktionalisierte Textilien prinzipiell zur Immobilisierung eignen und im sich einstellenden Gleichgewicht eine Teilenthärtung des Wassers bewirken können. Allerdings sind hierzu extrem lange Verweilzeiten und ein hohes Textil/Wasser-Verhältnis erforderlich; selbst diese Bedingungen führten lediglich zu einer Textilbefrachtung von ca. 1 mg Ca^{2+} pro g Textil.

II.1.4 Arbeitsblock 4 - Ökonomisch-ökologisches Potential (IBZ)

AP 4 Abschätzung der ökonomischen und ökologischen Effekte (IBZ)

Im Rahmen des Arbeitsblock 4 hat das IBZ in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern zunächst eine Betrachtung der wirtschaftlichen Konkurrenzfähigkeit von biobasierter Phytinsäure als Rohstoff für die weitere Verwendung in industriellen Prozessen - namentlich der Flammfest-ausrüstung von Textilien - durchgeführt. Demnach kristallisierte sich Weizenschrotkleie als geeignetster Rohstoff heraus, da dieser flächendeckend (190 produzierende Mühlenbetriebe in Deutschland, Stand 2019, 7,5 Mio t Weizen im Jahr, entspricht ca. 0,5 Mio t Kleie) in einem akzeptablen Preissegment verfügbar ist und darüber hinaus als eine der mengenmäßig interessantesten Phytinsäurequellen identifiziert werden konnte. Weizenkleie fällt in der Mühle weitgehend als Nebenprodukt der Typenmehlherstellung an, welche zu großen Teilen in die Tierernährung einfließt. Vergleichsweise geringe Mengen werden auch als Rohstoff für die Herstellung von Vollkorn-Lebensmitteln (u.a. Brot, Nahrungsmittel) eingesetzt. Die Gewinnung der Weizenschalen (Kleie) konnte sowohl kleintechnisch als auch im Technikumsmaßstab nachgewiesen werden, auch die sich im Nachgang anschließende Fraktionierung und Feinstvermahlung der gewonnenen Schalen zur Isolierung der Anteile mit dem höchsten Phytinsäuregehalt. Darüber hinaus wurden auch industriell anfallende Kleien in die Untersuchungen einbezogen, um Voraussetzungen zu simulieren, zukünftig auch eine großtechnische Phytinsäureproduktion gewährleisten zu können. Aus diesem Grund wurde sowohl konventionelle als auch Bio-Weizenkleie (mit erhöhtem Phytinsäureaufkommen) in die Untersuchungen einbezogen. Somit sind seitens des Projektpartners IGV im Rahmen der Projektbearbeitung mögliche Rohstoffquellen, die einen hohen Phytinsäuregehalt sicherstellen, ermittelt worden. Darüber hinaus liegen

nun Ergebnisse vor, wie die Rohstoffe verfahrensseitig zu behandeln sind, um möglichst hohe Phytinsäuremengen daraus zu generieren.

Basis für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung sind zunächst die Marktpreise für bestehende phosphorbasierte Flammenschutzmittel (Alkylphosphat mit Dispergatoren, Phosphor-Stickstoff-Verbindungen und organische Phosphorverbindungen), die im Bereich von 5-15 €/kg liegen. Dem gegenüber stehen die aktuellen Preise für die bei der Phytatherstellung zu verwendenden Rohstoffe, die in **Tabelle 37** zusammengefasst werden.

Tabelle 37: Aktuelle Handelspreise von Rohstoffen, die bei der hier entwickelten Methode für die Extraktion bzw. Herstellung von Phytat benötigt werden.

Rohstoff	aktueller Handelspreis
Weizenkleie	156,- €/t [32]
Trichloressigsäure	5,50 €/kg [33]
Eisen(III)-chlorid	4,57 €/kg [34]
Natriumhydroxid	115,99 €/25kg [35]
Wasser	1,69 €/m ³ [36]

Aus der in **Tabelle 38** gezeigten Stoffbilanz ließen sich aus 100 kg Weizenkleie etwa 3,6 kg Natriumphytat gewinnen.

Tabelle 38: Stoffbilanz bei Einsatz von 100 kg Weizenkleie (hochskaliert aus dem vereinfachten Laborverfahren mit Trichloressigsäure als Extraktionsmittel und Phytatfällung mit Eisen(III)-chlorid).

Verfahrensschritt	Edukte	Zwischen-, Neben-, Endprodukte
Weizenkleie-Extraktion	100 kg Weizenkleie 420 l Trichloressigsäure _{2,5%ig} (entspricht 10,5 kg TCE _s)	260 l Rohextrakt (17 g/l Phytat) Rückstand Weizenkleie (100 kg + 160 l Extraktionsmittel, bei Laborfiltration nicht entfernbar)
Fe(III)-phytat-Fällung	260 l Rohextrakt 3,5 kg FeCl ₃ · 6 H ₂ O	Fe(III)-phytat 260 l Filtrat (< 0,1 g/l Phytat)
Fe(III)-phytat-Hydrolyse	Fe(III)-phytat 140 l NaOH _{2%ig}	1,4 kg Fe(OH) ₃ 140 l Na-phytat-Lsg. (25 g/l Phytat); entspricht 3,6 kg Na-phytat (s)

Die stofflichen Gestehungskosten liegen gemäß der hochskalierten Laborbilanz bei 39,- €/kg für das hergestellte Natriumphytat, wobei der Preis für die konventionelle Herstellung derzeit auf dem Weltmarkt bei 22,81 €/kg liegt [37]. Der hier berechnete Wert von etwa 39 €/kg ergibt sich bei einmaliger Nutzung des Extraktionsmittels. Geht man jedoch von 5-maliger erneuter Nutzung der Trichloressigsäure-Lösung nach der Eisen(III)-phytat-Fällung aus, wobei gleichzeitig der Weizenkleierückstand über eine Kammerfilterpresse entwässert wird, ergeben sich Kosten von 26,- €/kg Natriumphytat, die im Bereich der derzeitigen Handelspreise liegen. (In die preisliche Bilanz sind keine Kosten für das letztlich zu entsorgende Extraktionsmittel sowie Vergütungen für das als Nebenprodukt anfallende Eisen(III)-hydroxid eingeflossen). In einem Folgevorhaben wäre ggf. zu prüfen, ob das anfallende Eisen(III)-hydroxid für die in AP 3 beschriebene Immobilisierung von Phytat einsetzbar ist und welche hochwertigen Verwertungsoptionen für auszuschleusendes Extraktionsmittel möglich sind.

Für die weitere Verwendung als Flammenschutzmittel für textile Ausrüstungen bzw. Beschichtungen kämen Kosten für das synthetische Polyvinylamin von < 5 Euro/kg hinzu zzgl. der notwendigen Verfahrensschritte für die Herstellung des PSPVAm-Komplexes. Entsprechend lägen die Preise für die angestrebten kombinierten Zielprodukte in einer ersten Betrachtung im Bereich von Faktor 2 - 3 gegenüber den Vergleichsprodukten der Flammenschutzmittelindustrie, wobei bei einer entsprechenden Massenproduktion mit stetig sinkenden Preisen zu rechnen wäre. Da der Gesetzgeber und nicht zuletzt auch die Öffentlichkeit zunehmend halogenfreie und - idealerweise - biobasierte Produkte fordern, darf von einer hohen Akzeptanz der zu entwickelnden Flammenschutzmittel ausgegangen werden, die wegen ihrer erhöhten Nachhaltigkeit ggf. auch höhere Preise rechtfertigen. Für einen potentiellen Einsatz in der textilverarbeitenden Industrie sind alle Einzelkomponenten für die industrielle Umsetzung bereits jetzt prinzipiell verfügbar, so dass bei den potentiellen Anwendern im Bereich der Textil- oder auch perspektivisch der Kunststoff- und/oder Holzverarbeitung derzeit keine Mehrausgaben für die Anschaffung spezieller Apparatechnik zu erwarten sind.

II.1.5 Wertende Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens NPBioPhos sollten nicht optimal genutzte Reststoffe der Getreideverarbeitung als Basis für die Extraktion und großtechnische Herstellung von Phytinsäure genutzt werden. Phytinsäure ist eine natürliche Phosphorquelle, die sich z.B. durch Extraktion aus Weizenkleie und Ölsaaten sowie deren Reststoffen gewinnen lässt. Aufgrund des hohen Phosphorgehalts eignet sich Phytinsäure einerseits potentiell als Flammenschutzmittel für z.B. textile Anwendungen. Andererseits verleiht die hohe Ladungsdichte der sechs Phosphatgruppen dem Molekül herausragende Komplexierungseigenschaften gegenüber z.B. Schwermetallionen.

Entsprechend bestand die Aufgabenstellung des F&E-Vorhabens im Erhalt einer multifunktionellen, nachhaltig produzierten Spezialchemikalie auf der Basis von pflanzlicher Phytinsäure, die in unterschiedlichen technischen Anwendungen wirtschaftlich konkurrenzfähig den ökologischen Standard hebt. Erste Anwendungsgebiete der aus verschiedenen Samen (Getreide, Leguminosen, Ölsaaten) bzw. Reststoffen, die bei deren Verarbeitung anfallen, gewonnenen Phytinsäure sollten der textile Flammschutz und die Schwermetallabreinigung industrieller Abwässer sein. Bei positivem Projektverlauf sollte dies mittelfristig zum Ersatz der bisher genutzten umweltproblematischen Substanzen führen. Koordiniert wurde das Forschungsvorhaben vom Innovations- und Bildungszentrum Hohen Luckow e.V. (IBZ), das darüber hinaus auch selbst Forschungsarbeiten zur Gewinnung und Stabilisierung des Rohproduktes unternahm. Das Institut für Getreideverarbeitung GmbH (IGV) steuerte die zur Selektion der Ausgangsstoffe notwendige Expertise bei und setzte die Realisierung der mechanischen Vorbereitungsschritte sowie die Herstellung der Phytinsäure um. Die F&E-Aktivitäten zur Funktionalisierung von Textilien und der Anwendung im Flammenschutzbereich leistete das Deutsche Textilforschungszentrum Nord-West gGmbH (DTNW). Neben zahlreichen analytischen Aufgaben führte das Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) die Forschungsarbeiten zum Einsatz von Phytinsäure als Komplexbildner bzw. zur Bindung von Schwermetallen in Abwässern durch.

Aufbauend auf bekannten Ansätzen sollten im Arbeitsblock 1 Fraktionen verschiedener Pflanzen mit hoher Phytinsäurekonzentration bereitgestellt werden. Dazu sollte zunächst eine Selektion nach phytinsäurereichen Arten (Getreide, Leguminosen, Ölfrüchte) erfolgen. Da typischerweise bis zu 80 % des Phytinsäuregehalts im Keimling bzw. in der Samenschale (Getreide in Aleuronschicht) konzentriert sind, sollten durch mechanische Aufschluss- und Trennverfahren Fraktionen mit einer hohen Ausgangskonzentration für die weitere Aufarbeitung erzielt werden. Die Verfahren für die Bearbeitung von Samen waren Schleif- und Schälverfahren. Alle Ausgangs-, Zwischen- und Finalprodukte sollten hinsichtlich der wesentlichen Inhaltsstoffe charakterisiert werden. Im Weiteren sollten die Ausgangsstoffe durch geeignete Extraktions- und Aufbereitungsschritte zu

reinen Phytaten bzw. Phytinsäure weiterverarbeitet werden. Die Aufgabe für den Projektpartner IGV bestand darin, Rohstoffströme auszuwählen und den mechanischen Aufschluss dieser Rohstoffe sowie die Aufbereitung als Vorarbeit für die Reinigung und Anreicherung der Phytinsäure bei den Projektpartnern IBZ und IUTA vorzunehmen. Im Vorfeld der praktischen Versuchsdurchführung zur Phytinsäureanreicherung durch Fraktionierung konnten im Ergebnis umfangreicher Recherchen verschiedene pflanzliche Rohstoffe mit unterschiedlichen Anteilen an Phytinsäure, vorrangig in den Randschichten, generiert werden, u.a. Erbse, Ackerbohne, Jackbohne, Hafer, Roggen und Weizen. Bei den Untersuchungen kristallisierte sich schon früh Weizen als der geeignetste Rohstoff und Weizenschrotkleie als phytinsäureergiebigster Kornbestandteil heraus. In den weiteren Untersuchungen galt das Hauptaugenmerk der Ermittlung der richtigen Beschaffenheit des phytinsäurehaltigen Mahlgutes für die sich anschließenden Extraktionsverfahren bei den Projektpartnern IBZ und IUTA. Das betraf insbesondere die Fraktionierung der Weizenschrotkleie und die dabei zu treffende Auswahl der Schrotfraktionen. Im Ergebnis des Rohstoffscreenings sowie der durchgeführten Mahl- und Fraktionierungsuntersuchungen konnten Vorgaben für die zukünftige Rohstoffvorbereitung für die sich anschließenden Extraktionsverfahren zur Phytinsäuregewinnung herausgearbeitet werden. Die ausgewählte Anlagenkonfiguration ermöglicht die Vermahlung von ca. 100 kg Weizenkleie/h. Dieser Technikumsmaßstab bildet die Vorlage für eine spätere industrielle Verwertung. Nachfolgend wurde von den Projektpartnern IBZ und IUTA ein robustes Extraktionsverfahren mit maximaler Phytinsäureausbeute entwickelt. Die Extraktion erfolgte mittels 2,5%-iger Trichloressigsäure bei einem (aus dem Laborverfahren hochskalierten) Verhältnis von 150 kg Weizenkleie/m³ Extraktionsmittel. Die notwendigen Arbeitsschritte bestanden aus 2-stündigem Kontakt (Überkopfschüttler) sowie einer Folge von Filtrationsschritten und führten zu mit 97%-iger Phytatausbeute zu Rohextrakten eines Durchschnittsgehaltes von 16,5 g Phytat/l. Zur stofflichen Aufreinigung und Phytatanreicherung wurden die Rohextrakte einer Eisen(III)-phytat-Fällung mit anschließender Lösung in 2%iger Natronlauge unterworfen. Hierbei konnten unter 80%-iger Ausbeute Natriumphytatlösungen mit 25 g Phytat/l gewonnen werden. Insgesamt ließen sich so aus 100 kg Weizenkleie 3,6 kg Natriumphytat herstellen.

Der Arbeitsblock 2 sah die permanente Bindung von biobasierter Phytinsäure an unterschiedlichen Fasermaterialien mit dem Fokus auf Baumwolle, Polyester und deren Mischungen vor, um den Materialien flammhemmende Eigenschaften zu verleihen. Dabei sollten unterschiedliche Verfahren der klassischen Textilausrüstung sowie DTNW-spezifische Vorgehensweisen verfolgt werden. Anschließend sollten die Phytinsäure-modifizierten Textilien anhand klassischer Analysemethoden hinsichtlich der Phytinsäurebeladung charakterisiert werden. Danach sollten die hergestellten und charakterisierten textilen Materialien normierten Flammtests unterzogen werden, um positive Effekte bezüglich der flammhemmenden Wirkung im Vergleich zum unbehandelten Material zu erkennen. Des Weiteren sollte der permanente Charakter der Phytinsäure-Ausrüstung an den unterschiedlichen textilen Substraten über entsprechende Flammtests nach diversen Waschzyklen sowie Scheuertests untersucht werden. Die Arbeiten des DTNW ergaben, dass sich Phytinsäure in Kombination mit stickstoffhaltigen Polymeren (z.B. Polyvinylamin) bestens für die Flammfestausrüstung von Textilien eignet. Die Textilien aus Polyester, Baumwolle oder deren Mischungen erfüllen unterschiedliche, für die Textilindustrie relevante Flammenschutznormen. Dabei erfüllten sowohl (mehrstufige) wasserbasierte Ausrüstungen im Layer-by-Layer-Verfahren als auch (einmalige) Beschichtungen mit entsprechenden Bindemitteln zu einer guten Wasch- und Abriebpermanenz. Ein erstes Scale-up erfolgte durch die Herstellung des Flammenschutzmittels im Kilogrammmaßstab für eine textile Beschichtung auf einem Filmziehgerät mit einer Probenbreite von 20 cm, das die industrielle Machbarkeit sowohl der Flammenschutzmittelherstellung als auch der großtechnischen Anwendung in textilen Prozessen darlegt.

Im Arbeitsblock 3 sollten am IUTA die Komplexierungseigenschaften von Phytinsäure gegenüber metallischen Kationen anhand von typischen Abwässern untersucht werden, um das Potential von Phytinsäure als Substituent von umweltproblematischen Komplexbildnern, wie etwa dem seit den 1950er Jahren hauptsächlich eingesetzten EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure) bewerten zu können. Dabei erwiesen sich die ursprünglich geplanten Arbeiten zur Bestimmung unterschiedlicher Komplexbildungskonstanten und der Vergleich dieser mit EDTA als nicht zielführend. Daher wurden strikt anwendungsbezogene Versuche zur Komplexierung von Härtebildnern durchgeführt. An konkreten Applikationsoptionen zur Konditionierung von Wasser konnten durch Phytatzusatz die Verhinderung von Kesselsteinbildung, die Minimierung des Ausfalls von Kalkseifen und die Konditionierung von Kesselwasser für Dampf- und Heißwasserkessel erfolgreich demonstriert werden. In Ergänzung zu den geplanten Forschungsarbeiten konnte Phytat an Ferrihydrit mit einer Belegungsdichte von 1,9 g Phytat pro g_{Tr} gebunden werden. In damit durchgeführten Versuchen sind Cu²⁺-Ionen annähernd im 1:1-Molverhältnis am sorbierten Phytat gebunden worden. Die Anwendung des phytatmodifizierten Ferrihydrits an Leitungswasser führte zu einer Verringerung der Ca²⁺-Konzentration von 110 mg/l auf 13 mg/l; hochskaliert lässt sich diese hochgradige Wasserenthärtung durch 25 kg Phytat-Ferrihydrit-Sorbat mindestens pro 25.000 l Leitungswasser erzielen.

Der Arbeitsblock 4 sah die ökonomische Bewertung des Gesamtprozesses zur Herstellung von Phytinsäure und deren Folgeprodukte für die anvisierten Anwendungen im Bereich der textilen Flammfestausrüstung und als Komplexbildner vor, wobei auch ökologische Aspekte adressiert werden sollten. Nach dem hier entwickelten und hochskalierten Verfahren ließe sich Natriumphytat in einer ersten Näherung zu einem Preis von ca. 40 €/kg herstellen, wobei deutliche Einsparpotentiale z.B. durch die Wiederverwertung des Extraktionsmittels absehbar sind, so dass das Verfahren bei einer entsprechenden Optimierung mit den aktuellen Marktpreisen konkurrieren kann. Gleiches gilt in einer ersten Abschätzung für die Herstellung der biobasierten Flammenschutzmittel für textile Anwendungen, wobei auch davon ausgegangen werden kann, dass die biobasierten und zudem halogenfreien Produkte wegen ihrer erhöhten Nachhaltigkeit ggf. auch höhere Preise rechtfertigen.

Zusammenfassend leistet das von den Partnern entwickelte Verfahren zur Extraktion von Phytinsäure aus natürlichen Rohstoffquellen und deren Weiterverarbeitung zu halogenfreien Flammenschutzmitteln bzw. zu Komplexierungsmitteln einen wesentlichen Beitrag zur Erweiterung der Nutzung von biobasierten Produkten für industrielle Anwendungen. Sowohl die wirtschaftlichen als auch die wissenschaftlich-technischen Erfolgsaussichten der hier generierten F&E-Ergebnisse werden ganz entscheidend davon abhängen, wie es gelingt, die Extraktion der Phytinsäure auch im großtechnischen Maßstab kostendeckend umzusetzen. Seitens der Rohstoffbereitstellung, vorzugsweise von am Markt verfügbarer Weizenkleie und den an die Extraktionsverfahren angepassten Aufschluss- und Aufbereitungsverfahren bestehen keine Einwände für eine zeitnahe Umsetzung. Gleiches gilt für die Herstellung der phytinsäurebasierten Flammenschutzmittel in Kombination mit synthetischem Polyvinylamin. Durch einen Austausch durch eine biobasierte Stickstoffquelle wie etwa Chitosan, Keratin oder Kollagen könnte der ökologische Aspekt nochmal deutlich erweitert werden. Außerdem ließe sich der Anwendungsbereich durch entsprechende F&E-Arbeiten prinzipiell auch auf andere Industriezweige, namentlich die Kunststoff- und Holzverarbeitung, erweitern. Entsprechende Konzepte und Forschungsaktivitäten der Projektpartner sind bereits geplant und werden zeitnah bei entsprechenden Drittmittelgebern auf nationaler Ebene beantragt.

II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die im Projekt beantragten und tatsächlich verwendeten Mittel werden in **Tabelle 38** zusammengefasst. Bei allen am Projekt beteiligten Partnern waren die Personalkosten für die Projektmitarbeiter der mit Abstand größte Posten. Darüber hinaus standen den Partnern Mittel für z.B. Sachausgaben und Reisen zur Verfügung. Wie in nachfolgender Tabelle dargestellt, entsprachen die für die ordnungsgemäße Bearbeitung des F&E-Vorhabens aufgewandten Ressourcen im Wesentlichen der bewilligten Zuwendung. Größere prozentuale Abweichungen ergaben sich bei einigen Partnern bei den Sachausgaben, da hier weniger Ausgaben für z.B. Chemikalien anfielen. Diese wurden in Abstimmung mit dem Projektträger in Personalmittel umgewidmet. Gleiches gilt für die Reisekosten, da aufgrund der Corona/Covid 19-Pandemie unterschiedliche internationale Konferenzbeiträge bzw.- besuche nicht wahrgenommen werden konnten und darüber hinaus partnerinterne Projekttreffen virtuell durchgeführt wurden.

Tabelle 38: Vergleich der bewilligten Zuwendungen mit den im Projekt entstandenen Ausgaben.

Partner Teilprojekt	Kostenart	bewilligte Zuwendung	entstandene Ausgaben	Abweichung
IBZ 031B0668A	Personal	150.322,00 €	178.318,80 €	+ 18,6 %
	Sachausgaben	41.280,00 €	15.727,16 €	- 61,9 %
	Sonstige	12.443,00 €	12.853,17 €	+ 3,3 %
	Reisen	5.054,00 €	688,84 €	- 86,4 %
	Summe	209.099,00 €	207.587,97 €	- 0,7 %
DTNW 031B0668B	Personal	190.531,00 €	204.590,77 €	+ 7,4 %
	Sachausgaben	21.000,00 €	10.216,40 €	- 51,4 %
	Reisen	7.799,00 €	5.742,47 €	- 26,4 %
	Summe	219.330,00 €	220.549,64 €	+ 0,6 %
IUTA 031B0668C	Personal	177.482,00 €	197.515,47 €	+ 11,2 %
	Gegenstände > 410€	30.450,00 €	20.592,41 €	- 32,4 %
	Sachausgaben	8.660,00	3.738,90	- 56,8 %
	Reisen	3.330,00 €	675,45 €	- 79,7 %
	Summe	219.922,00 €	222.522,23 €	+ 1,2 %
IGV 031B0668D	Personal	131.922,00 €	132.921,88 €	+ 0,7 %
	Sachausgaben	5.810,00 €	5.829,32 €	+ 0,3 %
	Sonstige	390,00 €	348,00 €	- 10,8 %
	Reisen	700,00 €	494,67 €	- 29,3 %
	Summe	138.822,00 €	139.593,87 €	+ 0,6 %
TOTAL		787.173,00 €	790.253,71 €	+ 0,4 %
davon Personal		650.257,00 € 82,6 %	713.346,92 € 90,3 %	+ 9,7 %
davon Sachausgaben		107.200,00 € 13,6 %	56.104,19 € 7,1 %	- 47,7 %
davon Sonstige		12.833,00 € 1,6 %	13.201,17 € 1,7 %	+ 2,9 %
davon Reisen		16.883,00 € 2,2 %	7.601,43 € 0,9 %	- 55,0 %

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Die durchgeführten F&E-Arbeiten im Verbundprojekt sowie die dafür aufgewandten Ressourcen waren notwendig und angemessen und entsprachen im Wesentlichen der im ursprünglichen Projektantrag bzw. der später beantragten Laufzeitverlängerung formulierten Planungen.

II.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

IBZ

Das F&E-Vorhaben NPBioPhos ging IBZ-seitig auf eine systematische Auseinandersetzung mit antinutritiven Substanzen in Futtermitteln zurück. Aufgrund ihres antinutritiven Charakters ist die Deaktivierung bzw. Extraktion von Phytinsäure ein vieldiskutiertes Thema. Aus diesem Grund waren die grundlegenden Parameter für die Gewinnung der Phytinsäure bereits im Vorfeld bekannt. Allerdings lagen bisher keine vergleichenden Studien für unterschiedliche phytinsäurehaltige Materialien in mikronisierten Aufschlussgraden und klassierten Fraktionen vor. Im Zuge der Forschungsaktivitäten wurden am IBZ in Kooperation mit dem IUTA und dem IGV unterschiedliche Extraktionsmethoden untersucht und hinsichtlich aller Prozessparameter optimiert. Als wissenschaftlich-technisches Ergebnis steht nun ein robustes Extraktionsverfahren mit maximaler Phytinsäureausbeute zur Verfügung, bei dem sich aus 100 kg Weizenkleie 3,6 kg Natriumphytat gewinnen lassen. Die durchgeführte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Phytatherstellung aus Weizenkleie verspricht in der nahen Zukunft eine Kommerzialisierung der Folgeprodukte für Anwendungen als Flammenschutzmittel in der textilverarbeitenden Industrie sowie als Komplexbildner in der Wasserwirtschaft. Dies setzt allerdings weitere F&E-Arbeiten mit industriellen Partnern entlang der Wertschöpfungskette voraus. Entsprechende Kooperationen werden vom IBZ angestrebt und befinden sich in Vorbereitung.

IGV

Die mechanische und damit trockene Fraktionierung von Samen wurde am IGV bereits im Vorfeld des F&E-Vorhabens in verschiedenen Projekten für die Generierung von bestimmten Komponenten wie z.B. Ballaststoffen aus Getreide angewendet. Dabei ist der Gehalt an Ballaststoffen im Korn relativ hoch und es ist hinreichend bekannt, welche und wie Fraktionen mit dieser Komponente gewonnen werden können. Neu in diesem Vorhaben war die Anwendung der Fraktionierung mit dem Ziel, Produkte, die reich an Mikrokomponenten wie z.B. Phytinsäure sind, zu erhalten. Dabei wurde am IGV im Rahmen der geleisteten Projektarbeiten aus einer Vielzahl an ermittelten und beschafften Rohstoffen, die sowohl am Markt in einem vertretbaren Preissegment verfügbar sind, als auch einen akzeptablen Gehalt an Phytinsäure gewährleisten, insbesondere Weizenkleie als Rohstoff der Wahl identifiziert. Die nachfolgende Entwicklung eines geeigneten Fraktionierungsverfahrens zur Isolierung der phytinsäurehaltigen Pflanzenbestandteile war die Grundvoraussetzung für die sich anschließenden Projektaufgaben der Partner in Bezug auf deren Entwicklung entsprechender Extraktionsverfahren zum Herauslösen der Phytinsäure aus den bereitgestellten Pflanzenfraktionen. Neben dem Aufzeigen der technischen Machbarkeit sind nach Ansicht des IGV auch die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten des Vorhabens nach Abschluss gegeben. Primär können die Ergebnisse der Arbeiten des IGV von den Partnern für die Entwicklung von Flammenschutzmitteln und Komplexbildnern verwertet werden. Nach Projektabschluss kann durch das IGV die industrielle Umsetzung der mahltechnischen Fraktionierung konzipiert und projektiert werden. Weizenkleie fällt in der Mühle weitgehend als Nebenprodukt der Typenmehlherstellung an.

DTNW

Da die im F&E-Vorhaben NPBioPhos anvisierten biobasierten Flammenschutzmittel bisher weltweit nicht verfügbar sind und daher auch nicht im Bereich der textilen FlammSchutzausrüstung zum

Einsatz kommen, stellte das Gesamtvorhaben wissenschaftlich-technisches Neuland dar. Dementsprechend war im Vorfeld des Projekts noch nicht absehbar, ob die wesentlichen Ziele des Vorhabens tatsächlich erreicht werden können, so dass das Vorhaben mit einem hohen wissenschaftlich-technischen Risiko für alle Projektpartner einherging. Wegen der einschlägigen Vorarbeiten des DTNW auf dem Gebiet alternativer Flammenschutzmittel für textile Anwendungen sowie der vielversprechenden Vorabuntersuchungen an textilen Materialien auf der einen Seite und dem Zusammenschluss mit Partnern, die die Produktion phytinsäurehaltiger Derivate gewährleisten sollten, auf der anderen Seite, schätzte das DTNW die wissenschaftlich-technischen Erfolgsaussichten im Vorfeld des F&E-Vorhabens hoch ein. Daher beabsichtigte das DTNW, die Ergebnisse durch Vorträge und Seminare sowie durch begutachtete wissenschaftliche Originalpublikationen der Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Dies gelang durch Publikationen, Vorträge und weitere Transfermaßnahmen (s. 6.II.1). Außerdem erfolgte eine entsprechende Öffentlichkeitsarbeit über die Internet-Präsenz des DTNW. Weitere Präsentationen wurden allerdings durch die anhaltende Corona-Pandemie erschwert, werden aber ab 2022 wieder aufgenommen. Insgesamt stärken die F&E-Ergebnisse des Vorhabens die Kompetenz des DTNW auf dem Gebiet des textilen Flammenschutzes auch nach außen. Dies ist insbesondere für die Generierung weiterer Gelder zukünftiger Forschungsprogramme im stärker werdenden Wettbewerb auch innerhalb der deutschen und europäischen Forschungslandschaft von hoher Bedeutung. Im Zuge der geplanten oder bereits durchgeführten Ächtung von halogen- und insbesondere bromhaltigen Flammenschutzmitteln ist die Entwicklung halogenfreier Flammenschutzmittel das Thema weltweiter Forschung. In diesem Zusammenhang arbeitet das DTNW seit mehreren Jahren an der Entwicklung neuartiger Flammenschutzmittel auf Basis von Phosphor und/oder Stickstoff. Dazu zählen z.B. vielversprechende Forschungsarbeiten mit Polyphosphazenen, Vinylphosphonsäure, sogenannten N/P-Silanen oder auch der Verwertung von biobasierten Lederabfällen (Kollagen) und Keratin aus Rückständen der Daunenproduktion (Keratin), die im Rahmen unterschiedlicher Forschungsvorhaben am DTNW hinsichtlich ihrer Tauglichkeit bei der Flammfestausrüstung von textilen Materialien untersucht wurden. Das nun abgeschlossene F&E-Vorhaben ist demnach für das DTNW eine konsequente Weiterführung dieser Strategie, wobei die Verwendung biobasierter Rohstoffe einen erhöhten Mehrwert bedeutet und die Sichtbarkeit des DTNW auf diesem Gebiet in der internationalen Forschungslandschaft weiter erhöhen wird. Die wirtschaftliche Verwertung der F&E-Ergebnisse ist hingegen für das DTNW bisher unklar und hängt stark von weiterführenden Forschungsvorhaben auf dem Gebiet biobasierter Flammenschutzmittel für textile (und weiteren) Anwendungen auch mit industriellen Partnern ab. Entsprechende Förderanträge des DTNW sind in Vorbereitung bzw. wurden schon auf den Weg gebracht.

IUTA

Insbesondere die wissenschaftlich-technischen Arbeiten des IUTA hinsichtlich eines praxisgerechten Herstellungsverfahrens für Phytinsäure im Sinne einer bioökonomischen Produktion sowie die Thematik der Verankerung von Phytat auf einem Eisenoxidträger zur Immobilisierung von Metallionen führten zu Ergebnissen mit hoher Evidenz. Für die mit hohen Ausbeuten realisierte praktikabel-biobasierte Synthese von Phytat führt eine überschlägige Kostenbetrachtung der stofflichen Gestehungskosten zu Preisen im Bereich der derzeit üblichen Marktspanne, ohne dass mögliche Vergütungen für Nebenprodukte bzw. hochwertige Verwertungsoptionen für Entfallstoffe einbezogen worden sind. Die Demonstration zur Nutzung von Phytat/Ferrihydrit-Addukten als Filter für Wasser zur Immobilisierung von Calcium- und Kupferionen zeigt in der Hochskalierung ebenfalls die Nutzungsoption einer Markteinführung auf. Für die beiden adressierten Themenfelder ergibt sich aus den Projektergebnissen ein weiterer Forschungsbedarf, um insbesondere in Kooperation mit gewerblichen Projektpartnern eine Markteinführung und Patentierung voranzutreiben.

II.5 Darstellung des während des Vorhabens den Zuwendungsempfängern bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Innerhalb des Berichtszeitraums sind keine F&E-Ergebnisse von dritter Seite bekannt geworden, die für die Verwertung der Ergebnisse relevant sind bzw. die dieser im Wege stehen.

II.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

II.6.1 Bereits erfolgte Veröffentlichungen der Ergebnisse

Teilergebnisse des Forschungsvorhabens wurden bisher als Zeitschriftenbeitrag sowie im Rahmen von Posterpräsentationen und Vorträgen auf internationalen Fachkonferenzen der wissenschaftlichen Öffentlichkeit präsentiert.

Bisherige Publikationen in Fachzeitschriften:

- O. Zilke, D. Plohl, K. Opwis, T. Mayer-Gall, J.S. Gutmann, A Flame-Retardant Phytic-Acid-Based LbL-Coating for Cotton Using Polyvinylamine, *Polymers* **12** (2020) 1202.
DOI: 10.3390/polym12051202

Bisherige Vorträge:

- K. Opwis, T. Mayer-Gall, J.S. Gutmann, Permanent flame retardant finishing of textiles by the photochemical immobilization of polyphosphazenes, 9th International Seminar on Fire and Explosion Hazards, St. Petersburg, Russland, 21.-26. April 2019.
- K. Opwis, O. Zilke, D. Plohl, T. Mayer-Gall, J.S. Gutmann, Natural halogen-free flame retardants for textiles, 17th International Conference on Renewable Resources and Biorefineries (RRB), Aviero, Portugal, 6.-8. September 2021.

Bisherige Posterpräsentationen:

- K. Opwis, O. Zilke, J.S. Gutmann, Natural Flame Retardants for Textiles, 9th International Seminar on Fire and Explosion Hazards, St. Petersburg, Russland, 21.-26. April 2019.
- O. Zilke, K. Opwis, J.S. Gutmann, Nature-Based Flame Retardants for Textiles, European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials, Turku, Finnland, 26.-28. Juni 2019.
- O. Zilke, K. Opwis, J.S. Gutmann, Phytic-Acid for Flame-Retardant Modifications of Textiles, Aachen-Dresden-Denkendorf International Textile Conference 2019, Dresden, 28./29. November 2019.

Weitere:

- Anlässlich der Messe Techtextil 2019 (Frankfurt, 14. - 17. Mai 2019) sowie der Aachen-Dresden-Denkendorf International Textile Conference 2019 (Dresden, 28./29. November 2019) wurden Projektflyer an interessierte Vertreter aus Politik, Industrie und Wissenschaft verteilt.

II.6.2 Geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Weitere während der Projektlaufzeit geplante Transfermaßnahmen mussten wegen der anhaltenden Corona-Pandemie verschoben bzw. abgesagt werden. Ab 2022 sollen im Rahmen von Fachkonferenzen und Messen Projektflyer an interessierte Vertreter aus Industrie und Wissenschaft verteilt werden (z.B. Techtextil Frankfurt 2022 und Aachen-Dresden-Denkendorf International Textile Conference 2022). Außerdem sollen die Ergebnisse des Forschungsvorhabens im Rahmen von weiteren Vorträgen auf internationalen Fachkonferenzen der wissenschaftlichen Öffentlichkeit präsentiert werden.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel NPBioPhos - Erforschung und Erschließung des Bioraffinerie-Nutzungspotentials phosphorhaltiger Biomoleküle für nachhaltige Anwendungen im Sinne einer effizient-ökonomischen Rohstoff-Veredelung		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Luis Alberto González Díaz, Maik Orth (IBZ) Olaf Bauermann, Dr. Jürgen Volk (IGV) Olga Zilke, Dr. Klaus Opwis (DTNW) Frank Grünig, Dr. Christine Kube (IUTA)	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.09.2021	
	6. Veröffentlichungsdatum	
	7. Form der Publikation	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Innovations- und Bildungszentrum Hohen Luckow e.V., Bützower Str. 1a, 18239 Hohen Luckow Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West gGmbH, Adlerstr. 1, 47798 Krefeld Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. Bliersheimer Str. 58 - 60, 47229 Duisburg Institut für Getreideverarbeitung GmbH, Arthur-Scheunert-Allee 40-41, 14558 Nuthetal	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
	10. Förderkennzeichen 031B0668	
	11. Seitenzahl 83	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 37	
	14. Tabellen 38	
	15. Abbildungen 84	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung Im Rahmen des Forschungsvorhabens NPBioPhos sollten nicht optimal genutzte Reststoffe der Getreideverarbeitung als Basis für die Extraktion und großtechnische Herstellung von Phytinsäure genutzt werden. Phytinsäure ist eine natürliche Phosphorquelle, die sich z.B. durch Extraktion aus Weizenkleie und Ölsaaten sowie deren Reststoffen gewinnen lässt. Aufgrund des hohen Phosphorgehalts eignet sich Phytinsäure einerseits potentiell als Flammenschutzmittel für z.B. textile Anwendungen. Andererseits verleiht die hohe Ladungsdichte der sechs Phosphatgruppen dem Molekül herausragende Komplexierungseigenschaften gegenüber z.B. Schwermetallionen. Entsprechend bestand die Aufgabenstellung des F&E-Vorhabens im Erhalt einer multifunktionellen, nachhaltig produzierten Spezialchemikalie auf Basis von pflanzlicher Phytinsäure, die in unterschiedlichen technischen Anwendungen wirtschaftlich konkurrenzfähig den ökologischen Standard hebt. Bei den Untersuchungen kristallisierte sich schon früh Weizen als der geeignetste Rohstoff und Weizenschrotkleie als Phytinsäure ergiebigster Kornbestandteil heraus. Im Ergebnis des Rohstoffscreenings sowie der durchgeführten Mahl- und Fraktionierungsuntersuchungen konnten Vorgaben für die zukünftige Rohstoffvorbereitung zur Phytinsäuregewinnung herausgearbeitet werden. Die ausgewählte Anlagenkonfiguration ermöglicht die Vermahlung von ca. 100 kg Weizenkleie/h. Nachfolgend wurde von den Projektpartnern ein robustes Extraktionsverfahren mit maximaler Phytinsäureausbeute entwickelt, das einfach in den technischen Maßstab adaptiert werden kann. Insgesamt ließen sich so aus 100 kg Weizenkleie 3,6 kg Natriumphytat gewinnen. Im Weiteren wurde die biobasierte Phytinsäure an unterschiedlichen Fasermaterialien mit dem Fokus auf Baumwolle, Polyester und deren Mischungen über verschiedene Ausrüstungs- und Beschichtungsverfahren fixiert. Die Arbeiten ergaben, dass sich Phytinsäure in Kombination mit stickstoffhaltigen Polymeren bestens für die Flammfestausrüstung von Textilien eignet. Alle so behandelten Materialien erfüllen unterschiedliche, für die Textilindustrie relevante Flamm-schutznormen. Dabei führten sowohl (mehrstufige) wasserbasierte Ausrüstungen im Layer-by-Layer-Verfahren als auch (einmalige) Beschichtungen mit entsprechenden Bindemitteln zu einer guten Wasch- und Abrieb-permanenz. Ein erstes Scale-up erfolgte durch die Herstellung des Flamm-schutzmittels im Kilogrammmaßstab für eine textile Beschichtung auf einem Filmziehgerät mit einer Probenbreite von 20 cm, das die industrielle Machbarkeit sowohl der Flamm-schutzmittelherstellung als auch der großtechnischen Anwendung in textilen Prozessen darlegt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich Phytinsäure als effektiver Komplexbildner in der Wasserwirtschaft verwenden lässt, z.B. bei der Verhinderung von Kesselsteinbildung bzw. bei der Wasserenthärtung. Darüber hinaus führte die Anwendung des phytatmodifizierten Ferrihydrits an Leitungswasser zu einer Verringerung der Ca^{2+}-Konzentration von 110 mg/l auf 13 mg/l infolge von Immobilisierung auf dem dotierten Trägermaterial. Hochskaliert ließen sich mit 25 kg Phytat-Ferrihydrit-Sorbat mindestens 25.000 l Leitungswasser effektiv enthärten. Zusammenfassend leistet das von den Partnern entwickelte Verfahren zur Extraktion von Phytinsäure aus natürlichen Rohstoffquellen und deren Weiterverarbeitung zu halogenfreien Flamm-schutzmitteln bzw. zu ökologisch unbedenklichen Komplexierungsmitteln einen wesentlichen Beitrag zur marktreifen Nutzung von biobasierten Produkten für industrielle Anwendungen. Mittelfristig lässt sich der Anwendungsbereich auch auf andere Industriezweige (z.B. Kunststoff- und Holzverarbeitung) erweitern.		
19. Schlagwörter Phytinsäure, Extraktion, Weizenkleie, Flamm-schutz, Textilien, Komplexbildner		
20. Verlag	21. Preis	