

Nanophasenverstärkung von Cellulose(regenerat)fasern - Möglichkeiten und Grenzen

B. Kosan, F.-G. Niemz, M. Krieg und F. Meister,
Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-
Forschung e.V., Breitscheidstraße 97, 07407
Rudolstadt, www.titk.de

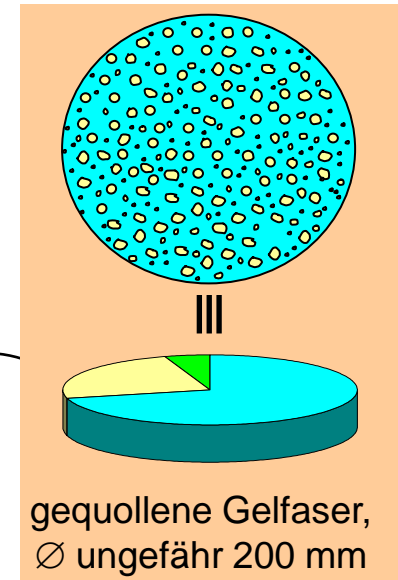
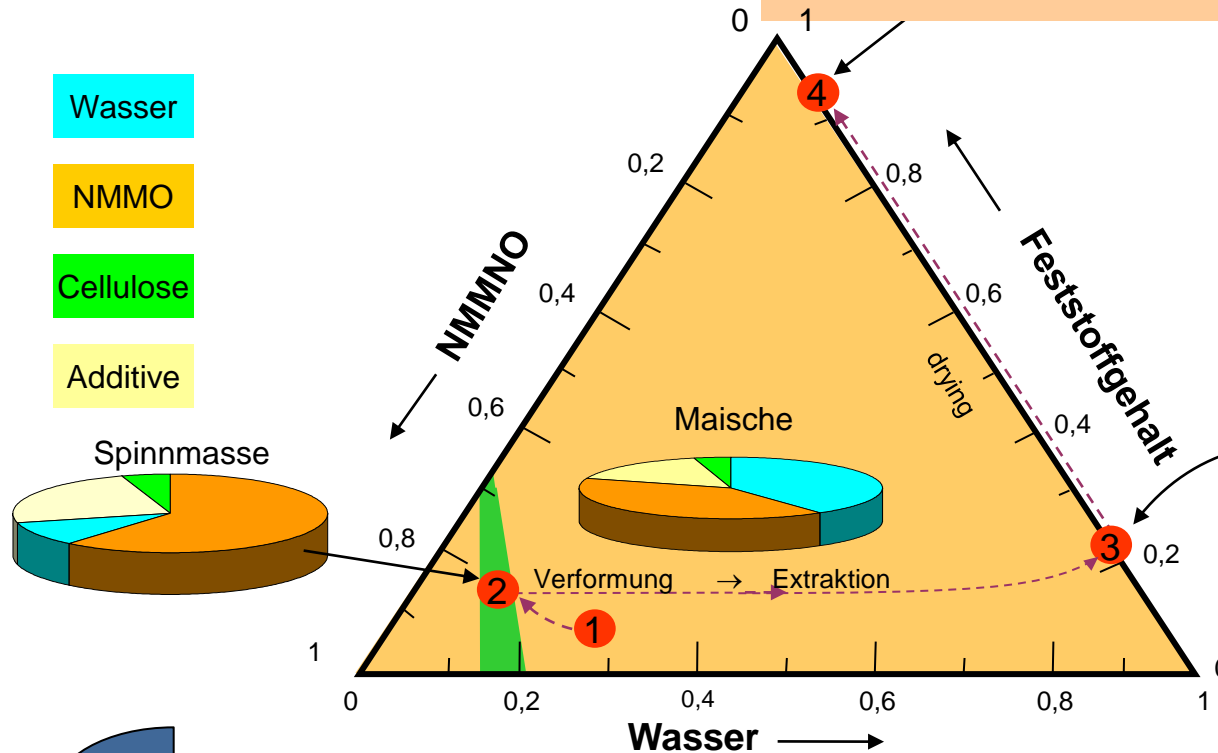


Gliederung

1. Möglichkeiten zur Modifizierung von Celluloselösungen
2. Mikrometer große Additivpartikel
3. Nanometer große Additivpartikel
 - 3.1. Chancen und Herausforderungen
 - 3.2. Beispiele
4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Lyocell Phasendiagramm

getrocknete Fasern, \varnothing ca. 10 bis 30 μm



- bei einer typischen Cellulosekonzentration zwischen 12 und 15 % können der Lösung bis zu 200 Gew.% (bezogen auf die eingesetzte Cellulosemenge) an Feststoffen (Einzelpartikeldurchmesser $\leq 10 \mu\text{m}$) zugesetzt werden
- Additivpartikel sind extrem stark fixiert, wenn die gequollene Gelfasern getrocknet werden, da der Faserenddurchmesser auf $10 \mu\text{m}$ sinkt

Rheologische Größen und ihre physikalische Bedeutung

$U_\eta = 1 - \frac{\eta_0}{\eta^{*#}}$ rheologische Uneinheitlichkeit

$\eta^{*#}$: komplexe Viskosität am cross over

ω (cross over)  M_w ($\leftarrow \omega \right\rangle M_w$)

G' (cross over)  PDI ($\leftarrow G' \right\rangle$ breiter PDI)

λ_m  wichtige Größe zur Bewertung des Spinnverhaltens (dry-jet-wet Spinnen)

($> \lambda_m \right\rangle$ $>$ mögliche Luftspatllänge)

Plateaumodul  Relation zur Polymerkonzentration



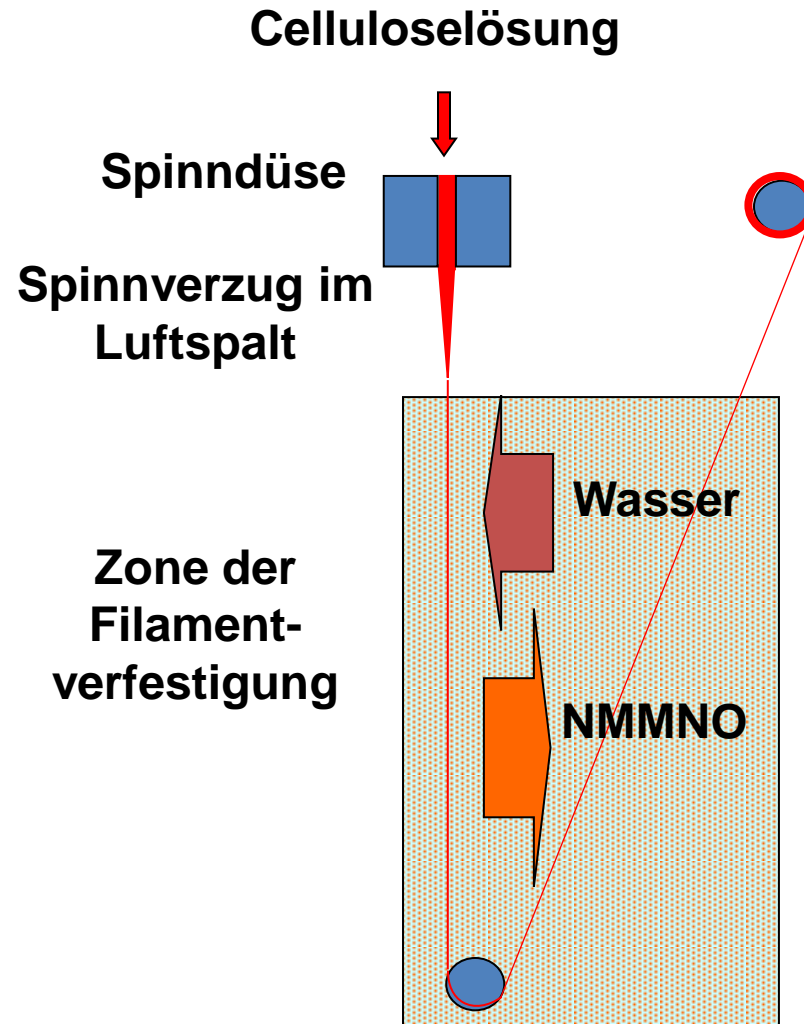
Thermo Scientific Haake Mars II Rheometer

Referenzen:

Schrepf, Ch.; Schild, G.; Rüt, H.: „Zellstoff-NMMO-Lösungen und deren Fließigenschaften“ *Das Papier* 12/1995, 748-757

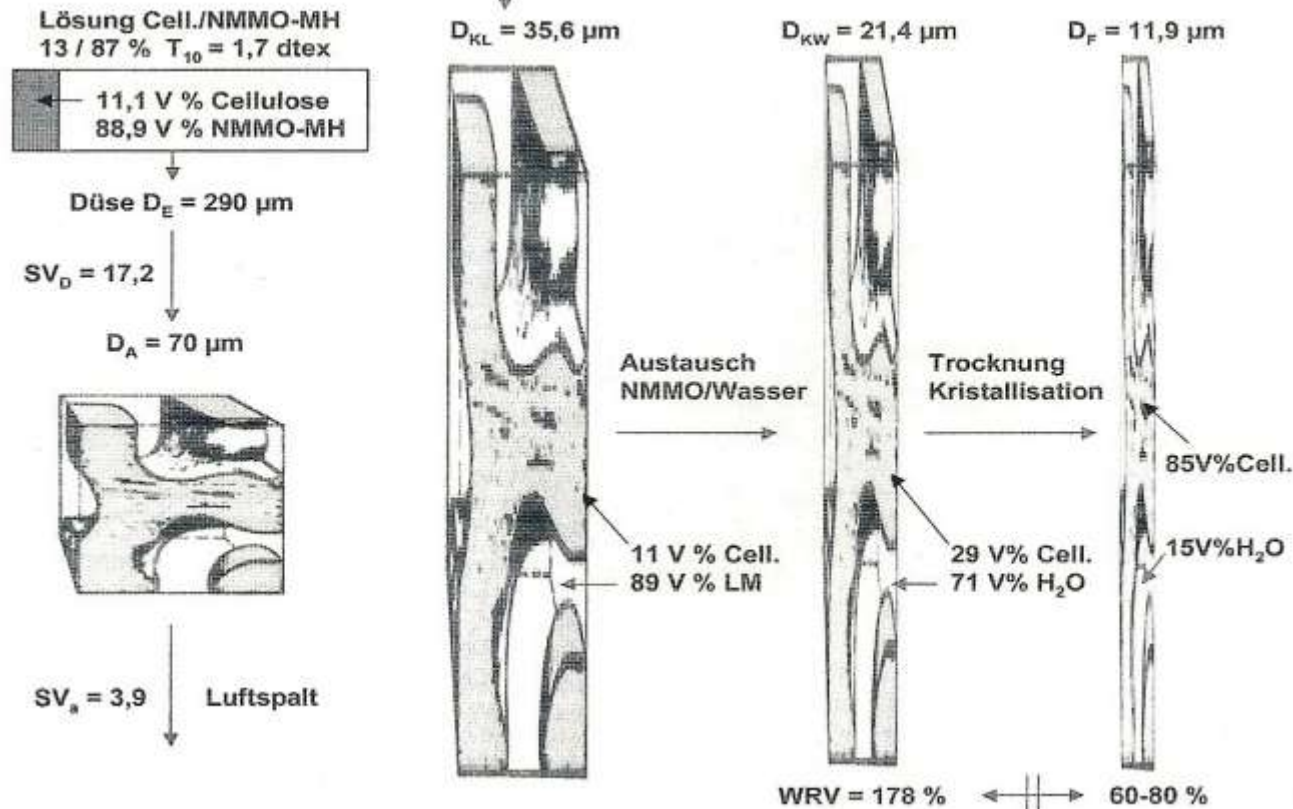
Michels, Ch.: „Beitrag zur Bestimmung von Molmasseverteilungen in Cellulosen aus rheologischen Daten“ *Das Papier* 1/1998, 3-8

Schema der Trocken - Nass - Verformung



Fibrilläre Fasermorphologie

Referenz: C. Michels, B. Kosan; Lenzinger Berichte, 86 (2006) 144-153



- Spinnverzug und nachfolgende Kompression der Gelphase verursachen eine fibrilläre Faserstruktur mit hoch orientierten Cellulosemakrofibrillen, welche die mechanischen Eigenschaften bestimmen
- hydrophile Eigenschaften sind durch das kontinuierliche Kapillarsystem verursacht
- das WRV wird selbst beim Zusatz von hydrophoben Additiven erhöht, solange die Partikel mikrometergroß sind

Kommerziell verfügbare Mikrokompositfasern

smartcel™ filaments



smartcel™ bioactive



smartcel™ sensitive



smartcel™ ceramic



smartfiberAG
intelligent world of fibers



SeaCell® active



SeaCell® pure



smartcel™ hygienic

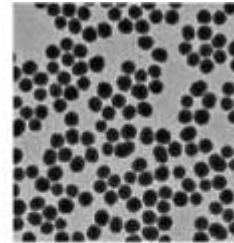


Chancen der Nanoskaligkeit

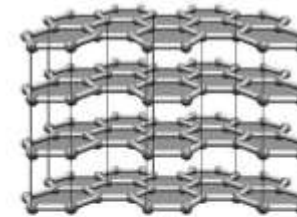
Größe:
geringe Lichtstreuung,
große optische Effekte
bei geringem Zusatz



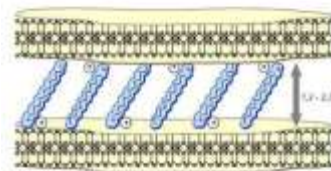
Carbon-Nanotubes



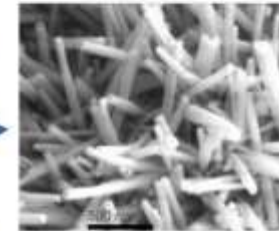
Stöber Silikatpartikel



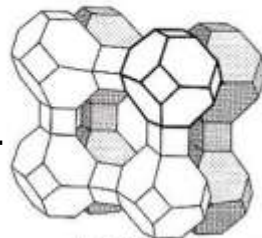
Carbon Black



Organophile Schichtsilikate



Nanowhisker



Zeolithe



Flüssigkristalline Polymere



Dendritische Polymere

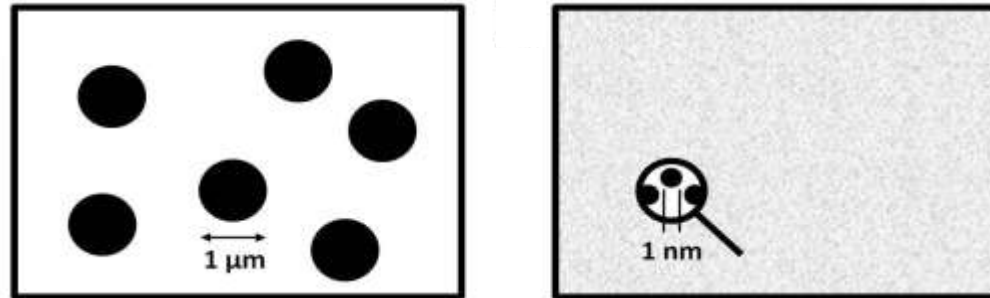
Nichtlineare optische Effekte (NLO):
Kommunikationstechnik,
Datenspeicherung

Riesige Oberfläche:
starke Partikel-Partikel-
und Phasenwechsel-
wirkung

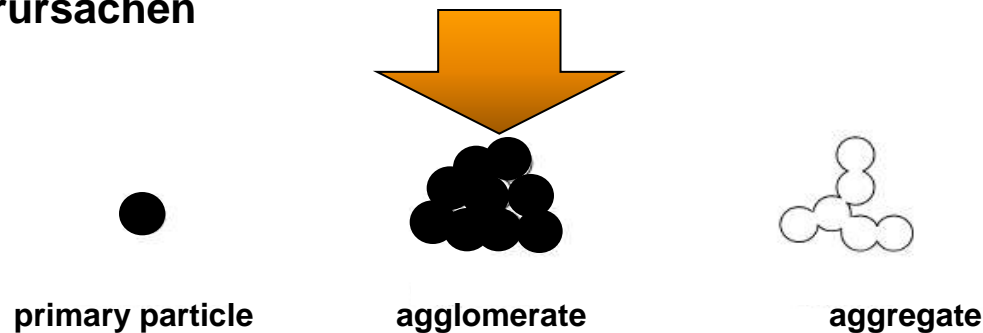
Riesige Phasengrenze:
neue Polymerkom-
posite mit
innovativen
Eigenschaften

Referenzen: S. M. Nedelcu, Doctoral Thesis, University Freiburg, 2010
Streller, R. Doctoral Thesis, University Freiburg, 2008
H. Schmidt, "Nanokomposite für die Oberflächentechnik", proceedings to 8th Rudolstädter Kunststofftag, Rudolstadt, Germany, 21.05.2003

Herausforderungen der Nanoskaligkeit

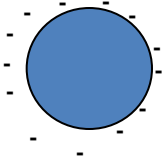


- die Zahl der spärlichen Partikel ist 10^9 mal größer, wenn ihre Durchmesser von $1 \mu\text{m}$ auf 1nm verringert wird
- die Nanopartikeloberfläche ist 10^6 mal größer als die bei Mikrometerpartikel gleichen Volumens
- stärkere Partikel-Partikel-Wechselwirkungen können leichter Agglomeration und Aggregation verursachen

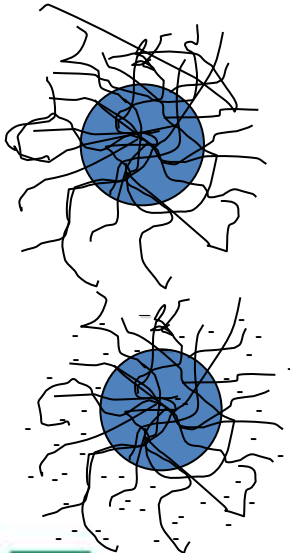


Herausforderungen der Nanoskaligkeit

Die **Auflösung von Agglomeraten und Aggregaten** ist für die effektive technische Anwendung von Nanopartikeln zwingend und kann erreicht werden durch ...



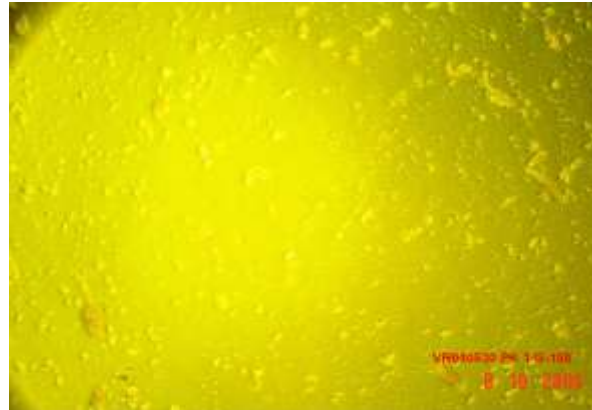
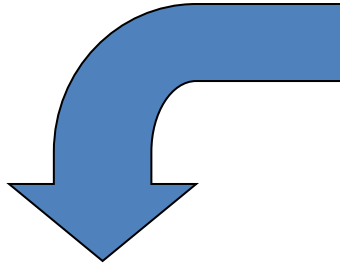
- **Anwendung uniformer Oberflächenladungen** (bei TiO_2 Anwendung von pH-Werten über 7), die elektrostatische Stabilisierung ist bis zu hohen Ionenkonzentrationen effizient, da sie die Wirkradien der elektrostatischen Abstoßung vergrößern



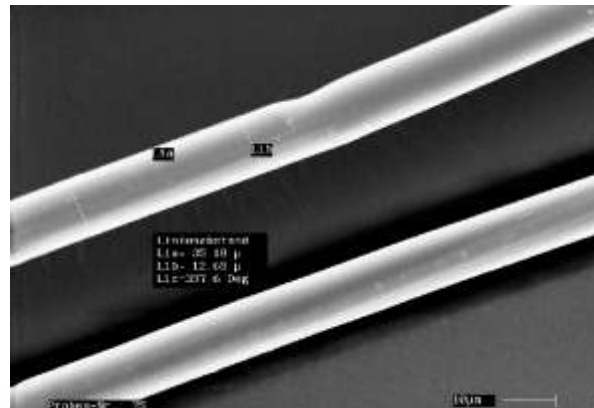
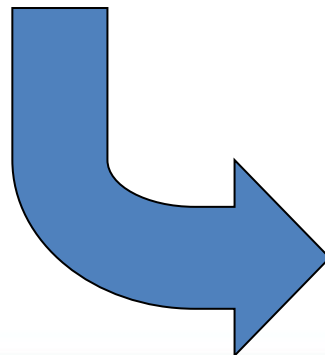
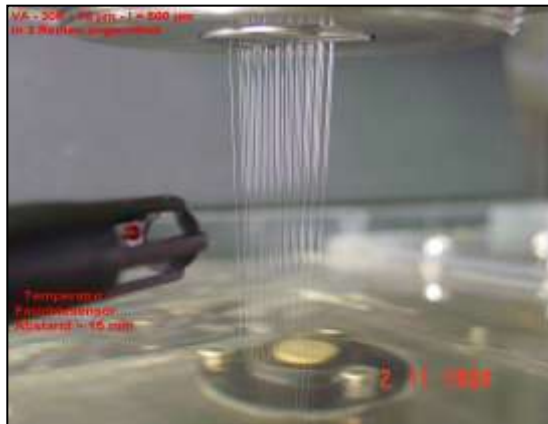
- die sterische Stabilisierung mittels **adsorbierte Polymerketten** auf den Nanopartikeloberflächen; die Abstoßung wird durch die eingeschränkte Beweglichkeit der Polymerketten erhöht
- **den Gebrauch von adsorbierten Polyelektrolyten** (z.B. Polyacrylate), welche elektrostatische und sterische Abstoßung vergrößern

Referenzen: Lagaly G., Schulz O., Zimehl R., Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale, Steinkopff, Darmstadt, 1997
Ch. Kindler, Diploma Theses, TITK, 2010

Beispiel 1 – Einbindung von PTFE-Partikeln unterschiedlicher Größe

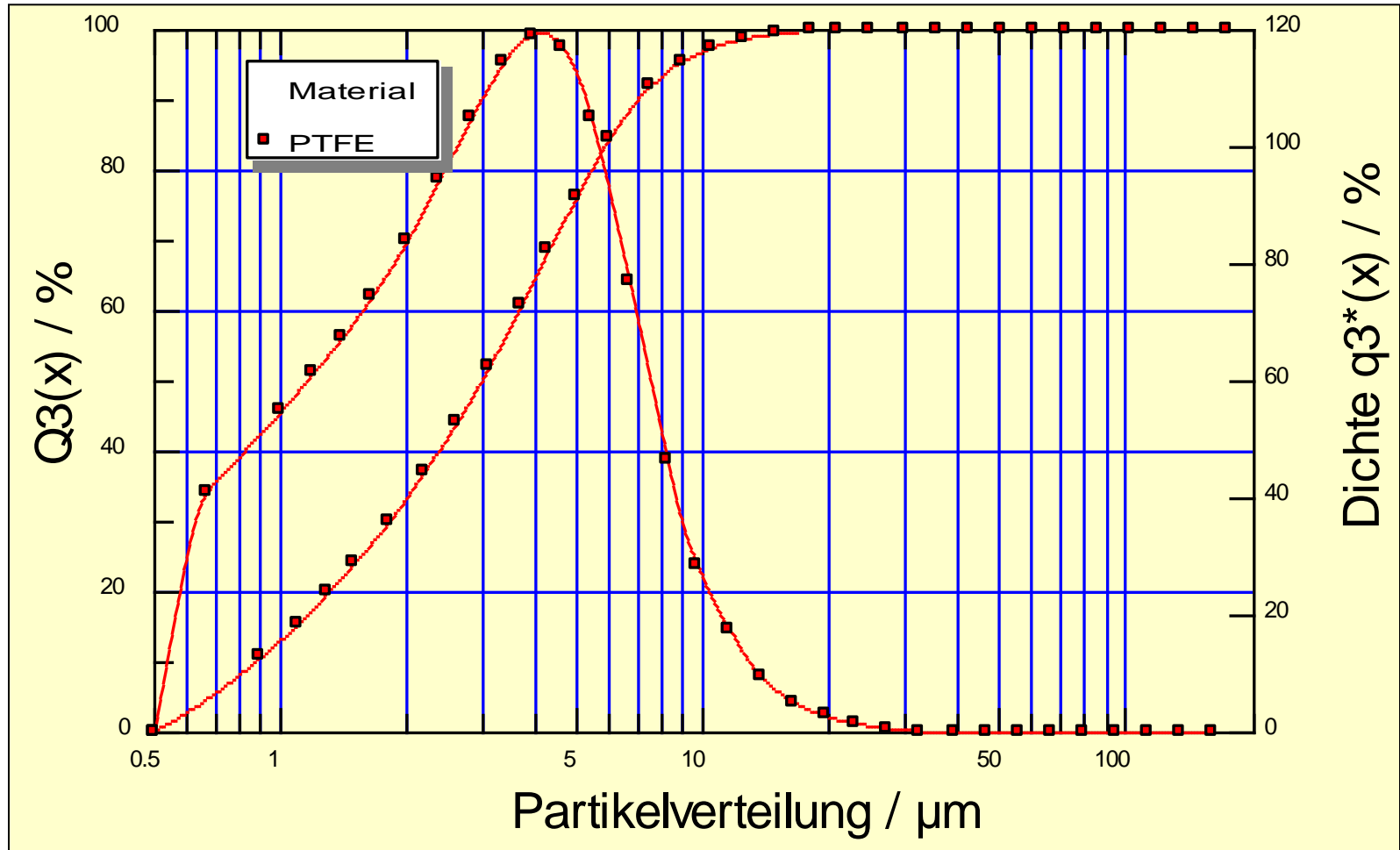


Taglichtmikroskopierbild
Cellulose-PTFE-Lösung
(PTFE 3)



REM-Aufnahme einer
mit PTFE 3 dotierten
Cellulosefaser

Partikelanalyse von PTFE 3 Pulver



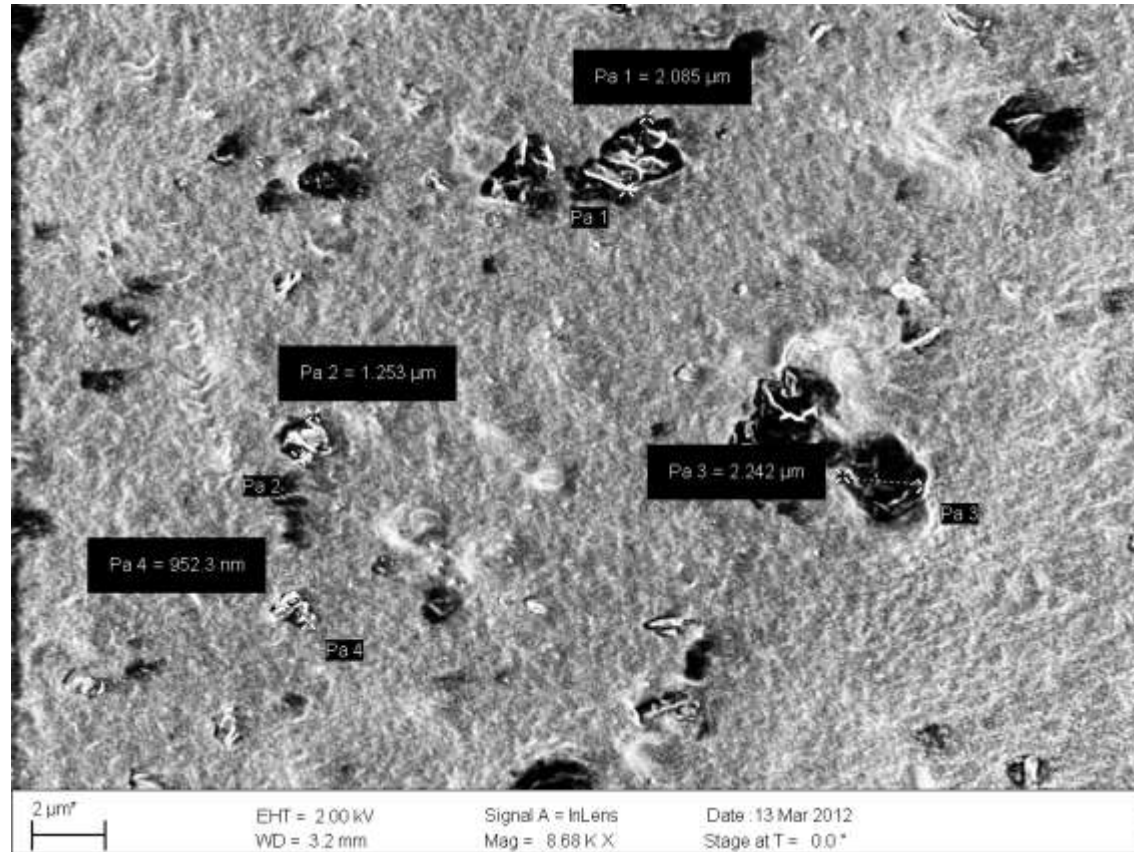
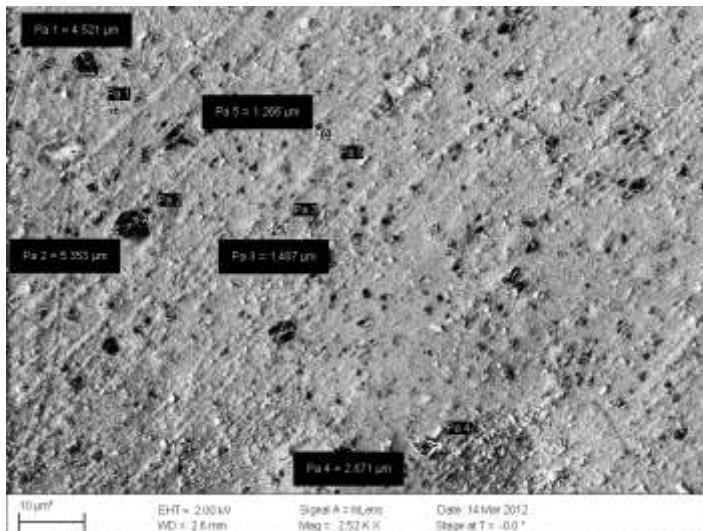
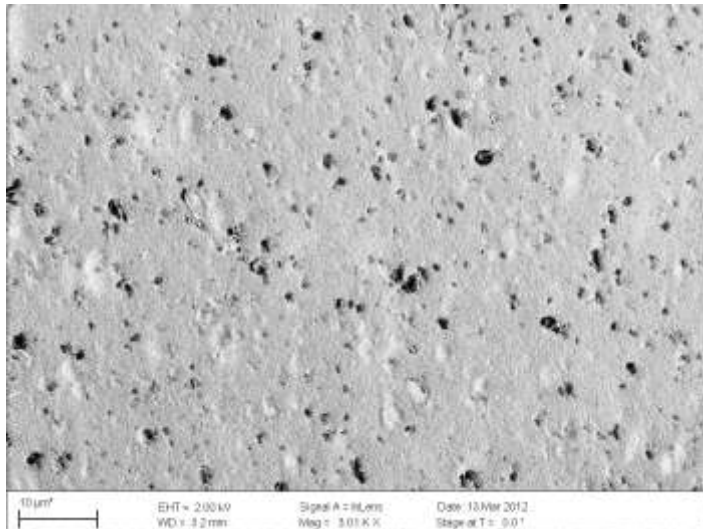
Beispiel 1 – Einbindung von PTFE-Partikeln

| Nr. | PTFE-Typ % | Feststoffgehalt % | η_{Dope} Pas | T_{10} dtex | σ_{dry} cN/tex | ϵ_{dry} % | WRC % |
|-----|--|-------------------|-------------------|---------------|-----------------------|--------------------|--------------|
| 1 | 0,0 | 12,3 | 8460 | 1,66 1,27 | 42,3 42,7 | 16,1 15,2 | 73,6 72,5 |
| 2 | PTFE 1 1,0 | 12,2 | 8335 | 1,63 1,23 | 40,5 41,6 | 15,7 15,5 | 70,5 73,4 |
| 3 | PTFE 1 1,0 | 12,4 | 9102 | 1,56 1,19 | 42,5 40,2 | 16,1 16,6 | 75,4 75,5 |
| 4 | PTFE 1 3,0 | 12,5 | 11730 | 1,63 1,27 | 38,4 40,0 | 15,6 14,8 | 71,2 71,2 |
| 5 | PTFE 1 10,0 | 13,7 | 63400 | --- | --- | --- | --- |
| 6 | PTFE 3 2,7 (\varnothing 4 mm) | 14,4 | 9.276 | 1,06 | 33,3 | 11,6 | 62,5 |

Beispiel 2 - Zusatz von Graphen zur Celluloselösung in NMMO

| Versuch | | VR12015 | VR10081 |
|-------------------------------|--------|----------------|---------|
| Graphenzusatz | | 1% (auf Cell.) | ohne |
| Feststoffgehalt | % | 12,3 | 11,6 |
| Nullscherviskosität (85°C) | Pas | 4.336 | 4.172 |
| <u>Faserprüfwerte:</u> | | | |
| Faserfeinheit | dtex | 1,8 | 1,7 |
| Reißfestigkeit, kond. | cN/tex | 37,7 | 42,9 |
| Reißdehnung, kond. | % | 16,7 | 16,0 |

REM-Aufnahmen Graphenfasern



- Graphenpartikel haben unterschiedliche Aspektverhältnisse
- Graphenpartikel richten sich entsprechend der Aspektverhältnisse unterschiedlich im Strömungsfeld der Trocken-Nass-Verformung aus → **keine einheitliche Verstärkerwirkung**

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

- Polymere wie beispielsweise Cellulose, die aus Lösungen geformt werden, besitzen ein **großes Potenzial für eine Verstärkung mit partikulären Additiven**
- Mengen und Partikelgröße lassen sich in weiten Grenzen variieren, solange die **Partikelgröße** einen kritischen Wert, der mit den **angestrebten Endfeinheiten der Formkörper** korreliert, **nicht überschreiten**
- eine **besondere Herausforderung** stellt die **Verstärkung mit nanoskaligen Partikeln** dar; zur Erreichung einer **optimalen Verstärkerwirkung** bereits bei niedrigen Additivmengen bedarf es eines **Transfers der nanodispersen Verteilung über den gesamten Löse- und Formungsprozess** hinweg
- eine **instabile Dispergierung** von Nanopartikeldispersionen führt dazu, dass die starken Wechselwirkungen der Einzelteilchen zu einer **spontanen Agglomeration** führt und so eine Nanophasenverstärkung verhindert wird
- die **Verstärkung** von Celluloseformkörpern mit **aspektlosen und aspekthaltigen Nanopartikeln** erfolgt **unterschiedlich**, wobei sowohl **Lösungs- als auch Formkörpereigenschaften zur Bewertung der Güte der nanoskaligen Verteilung** entsprechender Dispersionen herangezogen werden können

Das Team der Chemischen Forschung



Herzlichen Dank für Ihre freundliche Aufmerksamkeit! Kommentare oder Fragen?



Kontakt:

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.

Chemische Forschung

Breitscheidstraße 97, 07407 Rudolstadt

Tel.: 03672 37 92 00

E-mail: meister@titk.de

Fax: 03672 37 93 79

<http://www.titk.de>