Neue Membranen und Textilbeschichtungen mit Porenstrukturen aus Polyamiden (AiF 17461 N)

Autoren Dr. Frank Gähr
Dipl.-Ing. (FH) Stephanie Berndt

Erschienen 10.03.2015

Der Markt und die Einsatzbereiche für Polymerbeschichtungen und Membranen sind speziell bei Textilien in einem stetigem Wachstum begriffen. Mit dem Wunsch Textilien mehr Funktionalität und Mehrwert zu verleihen, steigen gleichzeitig aber auch die Vielfalt und die Anforderungen an Beschichtungs- bzw. Membransysteme. Während Beschichtungspolymere wie Polyurethan, Polyacrylat, Silikon oder Membranen aus hydrophilem Polyester (Sympatex®), PTFE (GoreTex®), Polyurethan (Texapore®) oder Polypropylen – um nur einige wichtige zu nennen – längst etabliert sind, spielen Polyamide bis heute weder für Beschichtungen noch bei Membranen eine größere Rolle. Dies hängt sicherlich mit den erschwerten Verarbeitungseigenschaften sowie den relativ hohen Schmelzpunkten jener gängigen Polyamide zusammen, die z.B. im Faserbereich eine große Bedeutung genießen.

Dem im Vorhaben verfolgten Lösungsansatz zur Herstellung von Beschichtungen und Membranen lag die Idee zugrunde, die Verarbeitung von Polyamiden dadurch zu ermöglichen, dass diese in sogenannten ionischen Flüssigkeiten in Lösung gebracht werden und um aus diesen Lösungen dann, im Zuge eines Koagulationsprozesses, dünne Schichten aus Polyamid auszubilden und zu konsolidieren.

Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um eine relativ neue Verbindungsklasse. Einige von ihnen zeigen außergewöhnliche Löseeigenschaften für Polymere; dies gilt v.a. für Polymere, bei denen Wasserstoffbrückenbindungen bezüglich des Strukturaufbaues, der Polarität und der Thermodynamik des Löseprozesses eine Rolle spielen (z.B. Cellulose).

Institut für Textilchemie und Chemiefasern der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung
Forschung vom Molekül zum Material

Institutsleitung:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael R. Buchmeiser

Sekretariat:
Claudia Rogalski

Körschtalstraße 26
D-73770 Denkendorf

Telefon: +49 (0)7 11 / 93 40 - 101
Fax: +49 (0)7 11 / 93 40 - 185
claudia.rogalski@itcf-denkendorf.de
www.itcf-denkendorf.de

Ein zu Beginn des Vorhabens durchgeführtes Screening hinsichtlich der Auswahl der ionischen Flüssigkeit (IL) zeigte relativ rasch, dass nur wenige ILs aus der Klasse der bisalkylierten Imidazoliumsalze zu einer zumindest Anlösung der eingesetzten Polyamide in der Lage sind. Beste Löseeigenschaften wurden mit (Ethylmethyl-imidazolium)diethylphosphat (EMIM-DEP) erzielt. Mittels der entwickelten Löseroutine ließen sich mit EMIM-DEP die Polyamide PA 6, PA 6.6, m-Aramid und ein teilaromatisches PA (PA MXD6) in Lösung bringen. EMIM-DEP stellt daher eine „sanfte“ Alternative bzw. ein „green solvent“ zu den üblichen Lösemitteln für Polyamide wie Ameisensäure, Schwefelsäure, Hexafluorisopropanol, Trifluorethanol oder m-Kresol dar. Die erzeugten Lösungen sind in der Regel honigfarben und frei von Partikeln oder Gelanteilen. Allerdings unterscheiden sich die Lösetemperaturen für die einzelnen untersuchten Polyamide doch deutlich. Während sich das teilaromatische PA und auch m-Aramid bei vergleichsweise moderaten Temperaturen in Lösung bringen ließen, war für PA 6 mit 145°C doch eine sehr hohe Temperatur notwendig, die gerade an der Grenze hinsichtlich der Stabilität der IL lag. Zur Unterstützung des Löseprozesses wurden Versuche sowohl mittels Ultraschall als auch mittels gepulster Mikrowelle durchgeführt, die jedoch keinen Erfolg zeitigten.

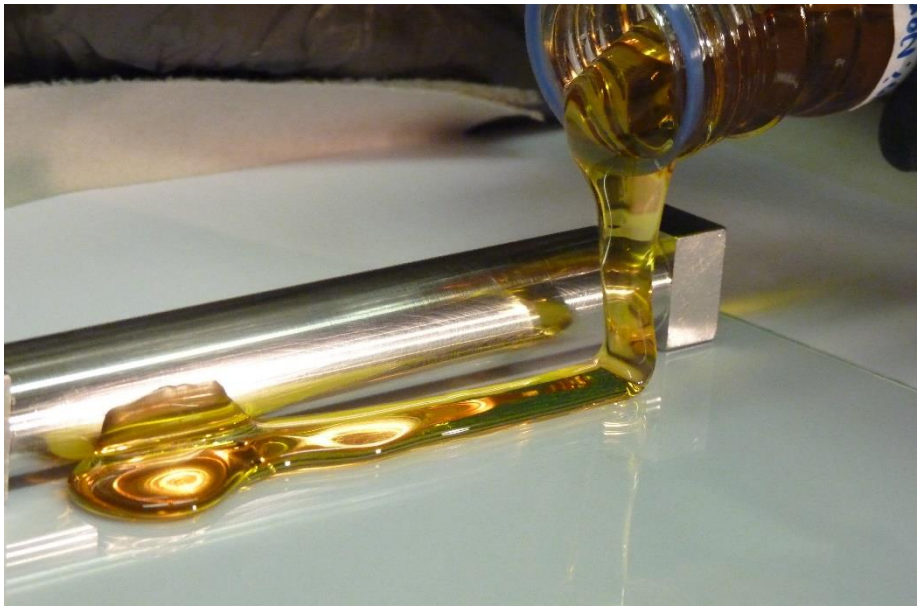

Abbildung 1 Aufgießen einer Lösung eines teilaromatischen Polyamids auf Glasplatte, Streichen mittels 250 µm-Handrakel für die spätere Membranausbildung durch Koagulation in Wasser

Institut für Textilchemie und Chemiefasern der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung

Forschung vom Molekül zum Material

Institutsleitung:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael R. Buchmeiser

Sekretariat:
Claudia Rogalski

Körschtalstraße 26
D-73770 Denkendorf

Telefon: +49 (0)7 11 / 93 40 - 101
Fax: +49 (0)7 11 / 93 40 - 185
claudia.rogalski@itcf-denkendorf.de
www.itcf-denkendorf.de

Für sämtliche im Bericht dargestellten Versuche wurde eine Konzentration von 10 Gew.-% des Polyamids in EMIM-DEP gewählt. (Die Höchstmenge der in Lösung zu bringenden PA-Menge liegt bei etwa 15 Gew.-%). Diese Lösungen wurden hinsichtlich ihrer Fließeigenschaften mittels verschiedener rheologischer Messungen umfänglich charakterisiert. Hierbei ergab sich ein für alle genannten Polyamide ein strukturviskoses Verhalten, was für eine gute Verarbeitung bei einer Rakelbeschichtung Voraussetzung ist. In Rheogrammen wurden die Masterkurven des Speichermoduls G' (elastische Komponente des viskoelastischen Fließverhaltens), des Verlustmoduls G" (viskose Komponente des viskoelastischen Fließverhaltens) und des Betrags der komplexen Viskosität dargestellt. In allen Polymerlösungen liegt der tan δ deutlich >1. Damit überwiegt in den Lösungen der flüssige Anteil. Mit tan δ < 1000 liegen jedoch noch keine idealviskosen Lösungen vor. Über die Bestimmung der Nullviskositäten wurden jeweils die für die Beschichtungs- bzw. Membranherstellung günstigsten Temperaturfenster ermittelt, um den Beschichtungsprozess möglichst reproduzierbar zu gestalten. Als kritisch ist der Prozess für PA 6 einzustufen, da eine Verarbeitungstemperatur aufgrund der Viskosität bei mindestens 110°C eingehalten werden muss, da ansonsten ein Streichprozess gar nicht oder nicht reproduzierbar durchgeführt werden kann. Demgegenüber lassen sich PA MXD6- und m-Aramid-Lösungen bei deutlich geringerer Temperatur (50°C bzw. 70°C) sauber streichen.

Die ausgebildeten Beschichtungen bzw. Filme wurden standardmäßig in Wasser koaguliert. Hierbei bilden sich für alle Polyamide Porenstrukturen aus, die sich jedoch stark unterscheiden. Beobachtet wurde für PA 6 eine poröse Schwammstruktur (Abbildungen 2-5), für PA MXD 6 und m-Aramid hingegen überwiegend voluminösere fingerartige Strukturen (Abbildungen 6-9 bzw. 10-13).

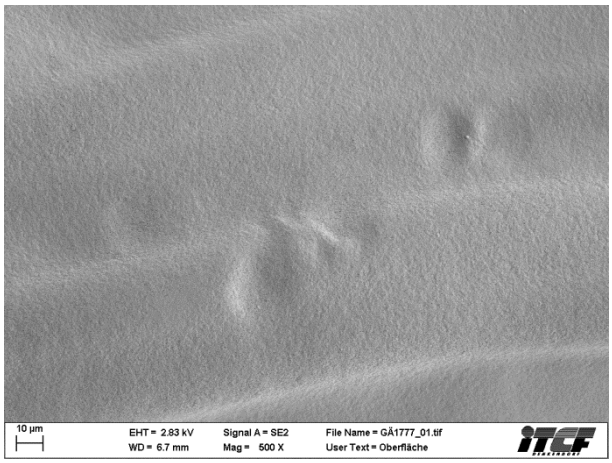

Abbildung 2 PA6-Beschichtung (Oberfläche 500-fach vergrößert)

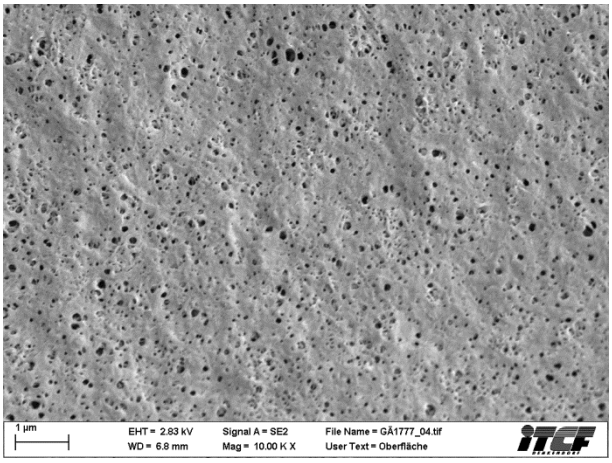

Abbildung 3 PA6-Beschichtung (Oberfläche 10.000-fach vergrößert)

Institut für Textilchemie und Chemiefasern der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung

Forschung vom Molekül zum Material

Institutsleitung:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael R. Buchmeiser

Sekretariat:
Claudia Rogalski

Körschtalstraße 26
D-73770 Denkendorf

Telefon: +49 (0)7 11 / 93 40 - 101
Fax: +49 (0)7 11 / 93 40 - 185
claudia.rogalski@itcf-denkendorf.de
www.itcf-denkendorf.de

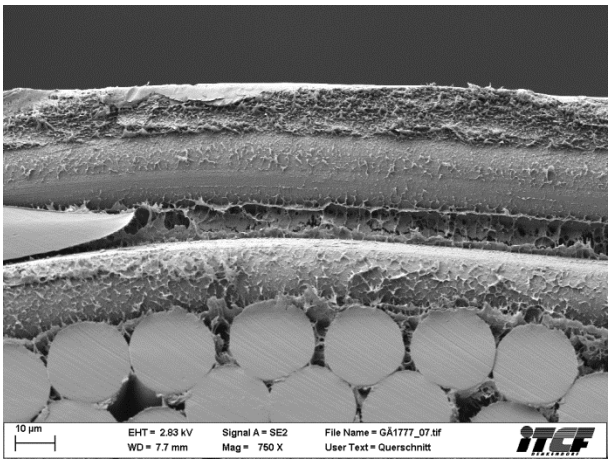

Abbildung 4 PA6-Beschichtung (Querschnitt 750-fach)

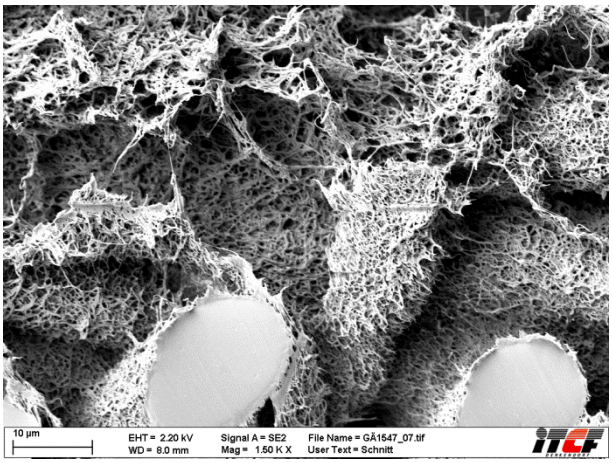

Abbildung 5 PA6-Beschichtung (Querschnitt 1.500-fach)

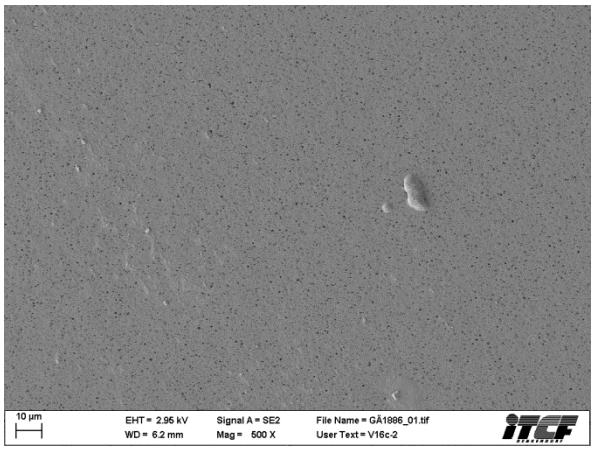

Abbildung 6 PAMXD6-Beschichtung (Oberfläche 500-fach)

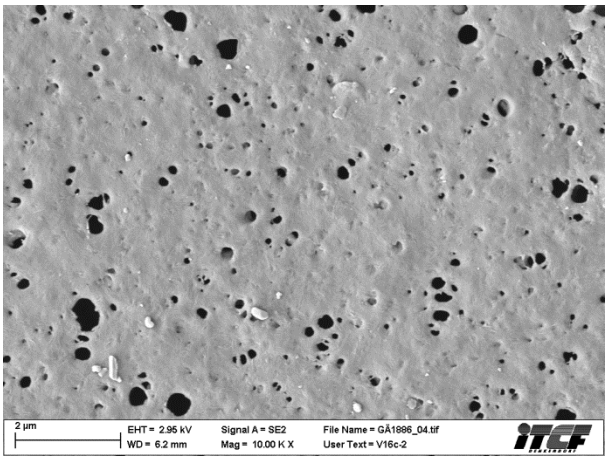

Abbildung 7 PAMXD6-Beschichtung (Oberfläche 100.000-fach)

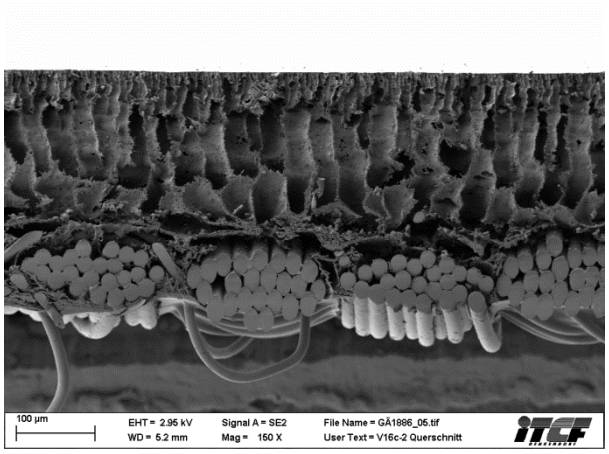

Abbildung 8 PAMXD6-Beschichtung (Querschnitt 150-fach)

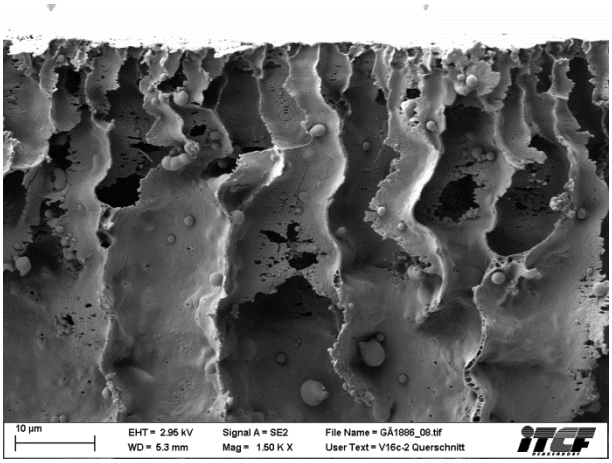

Abbildung 9 PAMXD6-Beschichtung (Querschnitt 1.500-fach)

Institut für Textilchemie und Chemiefasern der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung

Forschung vom Molekül zum Material

Institutsleitung:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael R. Buchmeiser

Sekretariat:
Claudia Rogalski

Körschtalstraße 26
D-73770 Denkendorf

Telefon: +49 (0)7 11 / 93 40 - 101
Fax: +49 (0)7 11 / 93 40 - 185
claudia.rogalski@itcf-denkendorf.de
www.itcf-denkendorf.de

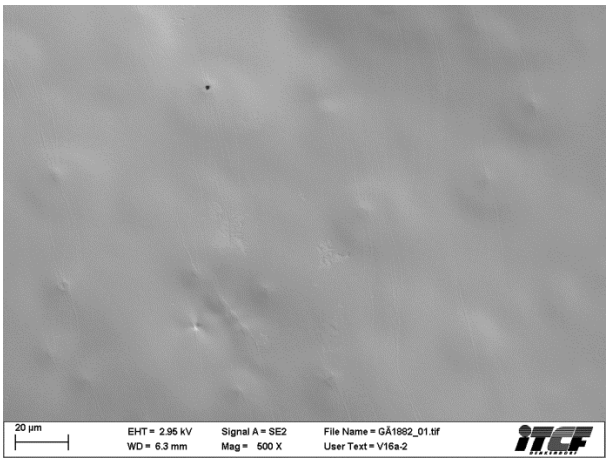

Abbildung 10 m-Aramid-Beschichtung (Oberfläche 500-fach)

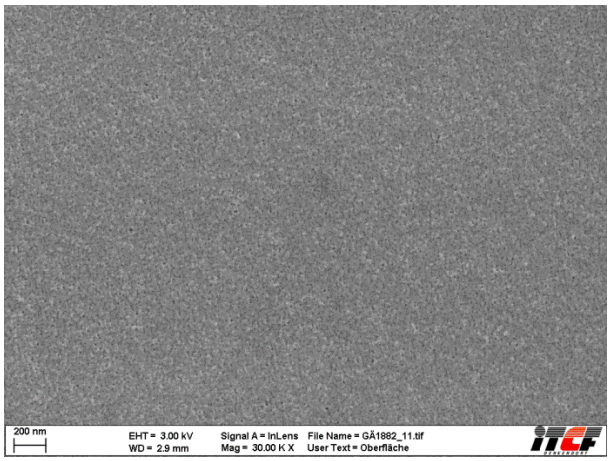

Abbildung 11 m-Aramid-Beschichtung (Oberfläche 30.000-fach)

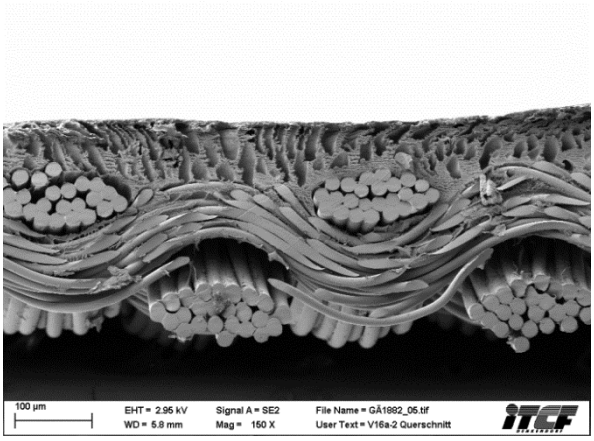

Abbildung 12 m-Aramid-Beschichtung (Querschnitt 150-fach)

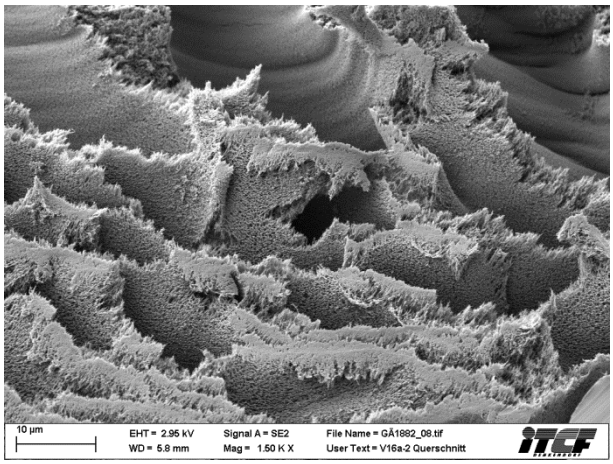

Abbildung 13 m-Aramid-Beschichtung (Querschnitt 1.500-fach)

Schichtdicke und Porenstruktur ließen sich über die Temperatur der PA-Lösung, die Temperatur des Fällbades und die Nachbehandlung deutlich verändern. Im Allgemeinen gilt, dass die Poren mit höherer Temperatur größer sind und die Porenanzahl umgekehrt gleichzeitig abnimmt. Eine grundlegende Veränderung der PA-typischen Ausbildung einer Schaum- bzw. Fingerstruktur wurde bei Variation dieser Parameter jedoch nicht beobachtet. Diesbezüglich wurde die interessante Möglichkeit gefunden, die sich ausbildenden Porenstrukturen durch die chemische Zusammensetzung des Fällbads gezielt zu verändern. So werden durch gezielte Zumischung von Ethanol, Glycerin oder EMIM-DEP im Fällbad Übergänge von der

Institut für Textilchemie und Chemiefasern der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung

Forschung vom Molekül zum Material

Institutsleitung:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael R. Buchmeiser

Sekretariat:
Claudia Rogalski

Körschtalstraße 26
D-73770 Denkendorf

Telefon: +49 (0)7 11 / 93 40 - 101
Fax: +49 (0)7 11 / 93 40 - 185
claudia.rogalski@itcf-denkendorf.de
www.itcf-denkendorf.de

Fingerstruktur hin zu einer schwammähnlichen kompakteren Struktur induziert. Diese Untersuchungen wurden v.a. aus dem Grunde vertieft, da sich aus den mechanischen Prüfungen, und hierbei insbesondere aus der Scheuerprüfung ergeben hat, dass PA MXD6 und m-Aramid mit ihren Fingerstrukturen eine nur sehr geringe Scheuerbeständigkeit aufwiesen. Indessen zeigten diese beiden gut zu verarbeitenden Polyamide überraschenderweise auch bei Vorliegen von Schwammstrukturen keine wirkliche Verbesserung in der Scheuerbeständigkeit.

Eine hervorragende Scheuerbeständigkeit wurde demgegenüber für die PA 6-Beschichtungen und –Membranen gefunden. Offensichtlich spielt die Struktur der Schichten also weniger eine Rolle, als vielmehr polymerinhärente Eigenschaften, die das PA 6, wie einleitend erwähnt, so einzigartig macht hinsichtlich seiner Abriebbeständigkeit und Wiedererholung im Faserbereich. Auch was die Festigkeit und die Dauerknickbeständigkeit betrifft, schneidet die hergestellte PA 6-Membran, auch im Vergleich mit handelsüblichen Membranen und Laminaten, gut ab. Auf vergleichsweise sehr geringem Niveau liegt indessen die Elastizität (lediglich 3-5% Dehnung). Damit verbunden ist sicherlich auch die starke Sprödheit, die einen Einsatz im Bekleidungsbereich quasi ausschließt, gleichwohl die bekleidungs-physiologischen Eigenschaften sämtlicher erzeugten PA-Beschichtungen und Membranen – mit Ausnahme der Wassersäule – auf respektablem Niveau liegen. Kennzeichnend hierfür sind die hohe Wasserdampfdurchlässigkeit bzw. der geringe Wasserdampfdurchgangswiderstand sowie die Luftdichtheit.

Möglicherweise liegt der Einsatz der hergestellten, neuen Polyamidbeschichtungen bzw. Membranen daher eher im technischen Bereich, also bei technischen Textilien, bei denen die Haptik keine Rolle spielt. Diesbezüglich interessant könnten v.a. die m-Aramidmembranen sein, für die aufgrund ihrer Schwerentflammbarkeit ent-sprechende Einsatzbereiche denkbar sind. Generell weisen alle hergestellten Polyamidbeschichtungen eine sehr gute Haftung auf. Diese war so groß, dass eine quantitative Bestimmung nach üblichen Prüfmethoden nicht möglich war. Alternativ wurde die Gitterschnittmethode durchgeführt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Vorhabensziele nur zum Teil erreicht wurden. Zwar ist es gelungen, über den Stand der Technik hinaus ein neues Verfahren zur Verarbeitung diverser Polyamide zu entwickeln und wesentliche Erkenntnisse zur Herstellung von PA-Schichten über den Phaseninversionsprozess zu gewinnen, wobei hierbei v.a. auch für die neue Verbindungsklasse der ionischen Flüssigkeiten wesentliche Grundlagen erarbeitet wurden. Doch ist einschränkend - und dies auch vor dem Hintergrund einer technischen Umsetzbarkeit zu sagen, dass ausgerechnet das hinsichtlich seines Eigenschaftsspektrums

Institut für Textilchemie und Chemiefasern der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung

Forschung vom Molekül zum Material

Institutsleitung:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael R. Buchmeiser

Sekretariat:
Claudia Rogalski

Körschtalstraße 26
D-73770 Denkendorf

Telefon: +49 (0)7 11 / 93 40 - 101
Fax: +49 (0)7 11 / 93 40 - 185
claudia.rogalski@itcf-denkendorf.de
www.itcf-denkendorf.de

exzellente PA 6 sich letztlich als äußerst schwierig in der Handhabbarkeit der hergestellten Lösungen herausgestellt hat. Die hohe Viskosität macht eine Temperaturführung über jeden einzelnen Prozessschritt vor und während der Beschichtung von ca. 110° notwendig.

Danksagung

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 17461 N der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14, 10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Institut für Textilchemie und Chemiefasern der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung

Forschung vom Molekül zum Material

Institutsleitung:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael R. Buchmeiser

Sekretariat:
Claudia Rogalski

Körschtalstraße 26
D-73770 Denkendorf

Telefon: +49 (0)7 11 / 93 40 - 101
Fax: +49 (0)7 11 / 93 40 - 185
claudia.rogalski@itcf-denkendorf.de
www.itcf-denkendorf.de