

Chitin/Chitosan/Cellulose-Mischungen für die Verarbeitung zu Folien und Beschichtungen aus ionischen Flüssigkeiten (AiF 17628N)

Autoren Dr. Antje Ota
Dr. Frank Hermanutz

Erschienen 20.07.2015

Zusammenfassung:

Die Folienherstellung und Beschichtung von Textilien ist ein wichtiger Produktionszweig der Textilindustrie. Zur Beschichtung von Textilien verwendet man vorwiegend synthetische Polymere auf Basis von Polyvinylchlorid, Polyurethan und Polyacrylat. Diese Beschichtungen zeigen einen hohen Entwicklungsstand, dennoch gibt es mit diesen Systemen Probleme: zum Teil schlechte Haftung auf dem zu beschichtendem Material, Einsatz von Bindemitteln, was zur Verschlechterung der Komferteigenschaften führt und den Einsatz von Weichmachern nötig macht, die Alterung durch Licht und sonstige abiotische Einflüsse sowie die Entsorgung von PVC-beschichteten Textilien und der Restpasten. Die Basis für alle bisher im Handel etablierten Beschichtungen sind petrochemische Erzeugnisse. Das heißt, es handelt sich um Produkte auf synthetischer bzw. auf nicht nachwachsender und nicht biokompatibler Rohstoffbasis. Polymere auf Basis natürlicher, nachwachsender Rohstoffe und gleichzeitig bioabbaubarer Materialien weisen aufgrund der hydrophilen Natur der Polysaccharide sehr interessante Eigenschaften auf und würden die Palette bisher verfügbarer Folien und Beschichtungen ideal ergänzen. Chitin ist neben Cellulose ein weit verbreitetes und zudem interessantes Biopolymer, welches zahlreiche Einsatzmöglichkeiten bietet.

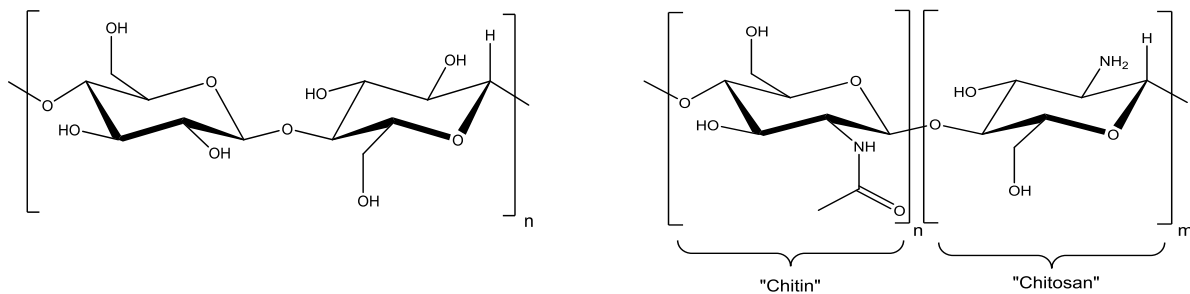


Abbildung 1: Strukturformel Cellulose, Chitin und Chitosan

Dem im Vorhaben verfolgten Lösungsansatz zur Herstellung von Folien und Beschichtungen lag die Idee zugrunde, die Verarbeitung von Chitin dadurch zu ermöglichen, indem diese in sogenannten ionischen Flüssigkeiten in Lösung gebracht werden und aus diesen Lösungen dann, im Zuge eines Koagulationsprozesses, dünne Schichten aus Chitin auszubilden und zu konsolidieren. Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um eine Verbindungsklasse, die außergewöhnliche Löseeigenschaften für Polymere besitzt. Dies gilt v.a. für Polymere, bei denen Wasserstoffbrückenbindungen bezüglich dem Strukturaufbau, der Polarität und der Thermodynamik des Löseprozesses eine Rolle spielen (z.B. Cellulose).

Zunächst wurden umfangreiche Charakterisierungen des handelsüblichen Chitins durchgeführt, um dessen Struktur und Eigenschaften zu erfassen. Hinsichtlich der Auswahl der ionischen Flüssigkeit (IL) zeigte sich, dass nur wenige ILs zu einer Anlösung bzw. vollständiger Lösung des Chitins in der Lage sind. Beste Löseeigenschaften wurden mit (Ethyl-methyl-imidazolium)propionat ([EMIM][OPr]) und (Ethyl-methyl-imidazolium)acetat ([EMIM][OAc]) erzielt. Um das Chitin verformbar und für Folien und Beschichtungen zugänglich zu machen, waren zusätzliche Reinigungsschritte und der Abbau des Molekulargewichts notwendig. Es wurden reproduzierbare Syntheserouten erarbeitet und die Produkte analysiert bezüglich Molekulargewicht, Acetylierungsgrad, Depolymerisationsgrad, Kristallinitätsgrad sowie Reinheitsgrad. Bei der Reinigung und Aktivierung wurde insbesondere darauf geachtet, dass der Acetylierungsgrad unverändert blieb bzw. nur geringfügig abnahm. Mittels der entwickelten Löseroutine ließen sich mit [EMIM][OPr] sowohl Rohchitin als auch gereinigtes und abgebautes Chitin in Lösung bringen. Es zeigte sich, dass eine Senkung des Polymerisationsgrades, von ursprünglich 4400 auf 300-800, vorteilhaft auf die zu lösende Chitinmenge sowie auf die

Homogenität der hergestellten Folien auswirkte. Durch den Abbau des Molekulargewichts wurde eine Steigerung der Löslichkeit von ursprünglich 4 Gew.-% (Rohchitin) auf bis zu 14 Gew.-% erreicht. [EMIM][OPr] stellt daher eine „sanfte“ Alternative bzw. ein „green solvent“ zu den üblichen Lösemitteln wie Dimethylacetid/Lithiumchlorid, perfluorierte Kohlenwasserstoffe oder Methansulfonsäure.

In Abhängigkeit von der Chitinkonzentration in [EMIM][OPr] wurde über Rakelverfahren trübe bis klare Folien konsolidiert (Abbildung 2) und bezüglich ihrer Morphologie untersucht. Diese Folien zeigten homogene Oberflächen und Bruchflächen mit geringer Porosität. Die Kristallinitäten wiesen Schwankungen zwischen 35 - 70% und ein Verdichtungseffekt aufgrund höherer Chitinkonzentrationen wurde beobachtet. Außerdem wurde der Einfluss des Koagulationsbades untersucht und demin. Wasser als am geeignetstes identifiziert. Dies unter anderem den Vorteil, dass die IL darin löslich ist und wieder recycelt werden konnte. Die geringen Nullscherviskositäten reiner Chitinlösungen ($< 40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) deuten auf ein schlechtes Löseverhalten von Chitin in [EMIM][OPr]. Die exponentielle Abnahme der Viskositäten der Lösungen mit steigendem Chitinanteil stellt für die kommerzielle Verarbeitung zu Folien und Beschichtung momentan das größte Hindernis dar. Der Viskositätsabnahme kann, nicht wie bei Cellulose-IL Lösungen, durch Temperaturverringering entgegen gewirkt werden, da die Lösung dann ein Gel bildet.



Abbildung 2: Reine Chitinfolie

Neben reinen Chitinlösungen wurde das Löseverhalten von Chitin/Cellulose- und Chitosan/Cellulose-Mischungen untersucht. Für alle Systeme konnten homogene, stabile

Lösungen entwickelt werden. Diese wurden hinsichtlich ihrer Fließeigenschaften mittels verschiedener rheologischer Messungen umfänglich charakterisiert. Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen eine Überlagerung der charakteristischen Reflexe von Cellulose und Chitin, folglich findet bei der Koagulation eine Co-Kristallisation von Cellulose und Chitin statt. Die REM-Aufnahmen zeigen homogene Bruch- und Oberflächen der Folien. Dies deutet auf ein vollständiges Lösen von Cellulose und Chitin in der ionischen Flüssigkeit sowie eine gute Mischbarkeit von Cellulose und Chitin, da andernfalls voneinander getrennte Bereiche mit unterschiedlichen Morphologie von aus ionischer Flüssigkeit regenerierter Cellulose bzw. Chitin sichtbar wären (Abbildung 3).

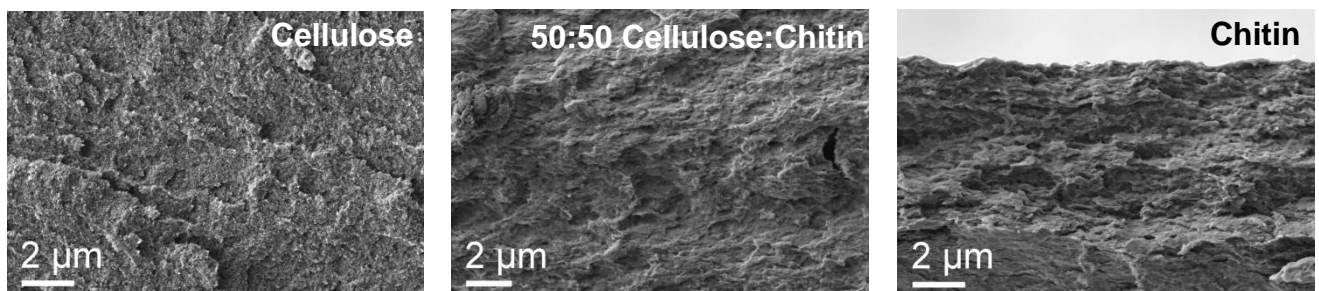


Abbildung 3: REM-Aufnahmen der Bruchfläche hergestellter Folien.

Die Herstellung der Chitosan/Cellulose-Folien war vergleichbar leicht umzusetzen, da Chitosan eine bessere Löslichkeit besitzt und kein Gelierungsverhalten zeigt. Im Vergleich zu Chitin/Cellulose-Mischungen wirken die Bruchflächen der Folien glatter. Dies ist möglicherweise auf die erhöhte Kristallinität zurückzuführen. Diese lag für die Chitosanmischfolien zwischen 88% und 96%, und bei Chitin zwischen 75% und 82%.

Da wie bereits erwähnt die Chitin/IL-Lösungen strukturviskoses Verhalten aufwiesen, wenn auch schwach ausgeprägt, eigneten sich diese sehr gut für Verarbeitung mittels Rakelbeschichtung. Es wurden verschiedene Substrate (Vliese, Gewebe, Schäume) für die Beschichtungsversuche mit Chitin/[EMIM][OPr]-Lösungen ausgewählt. Die Beschichtungen zeigten ein gutes Haftungsvermögen auf Viskose, Baumwolle sowie Polyurethan. Insbesondere beim Baumwollgewebe wurde die Cellulosestruktur teilweise bei der hohen Verarbeitungs-

temperatur von der IL angelöst und ermöglichte ohne Verwendung von zusätzlichen Reagenzien, wie es bei Beschichtungsmassen auf Basis von Polyvinylchlorid, Polyurethan und Polyacryl der Fall ist, eine optimale Haftung (Abbildung 4). Auch das Wasserrückhaltevermögen wurde von 40% auf 240% gegenüber dem Substrat erhöht. Zudem war die Wasserdampfdurchlässigkeit nach Beschichtung immer noch gegeben.

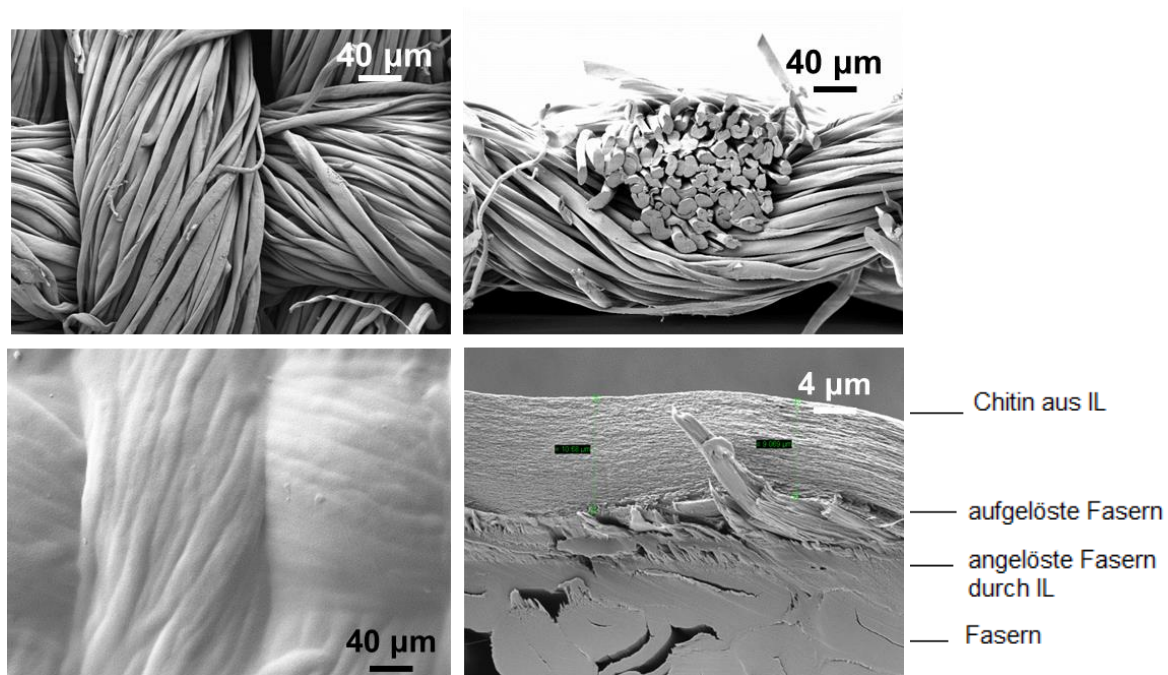


Abbildung 4: REM-Aufnahmen des unbeschichteten Baumwollgewebes (oben) sowie Baumwollgewebe mit Chitin-Beschichtung (unten).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Vorhabensziele erreicht wurden. Es ist gelungen, über den Stand der Technik hinaus ein neues Verfahren zur Verarbeitung von Chitin zu entwickeln und wesentliche Erkenntnisse zur Herstellung von Chitinschichten zu gewinnen. Hierbei v.a. auch für die neue Verbindungsklasse der ionischen Flüssigkeiten wesentliche Grundlagen zu erarbeiten. Doch ist einschränkend – und dies auch vor dem Hintergrund einer technischen Umsetzbarkeit zu sagen, dass reine Chitinlösungen sich letztlich als äußerst schwierig in der Handhabbarkeit der Lösungen herausgestellt hat. Die hohe Viskosität macht

eine Temperaturführung über jeden einzelnen Prozessschritt vor und während der Beschichtung von ca. 110°C notwendig. Die Chitinmaterialien zeigen vielversprechende Eigenschaften und es sind insbesondere für den medizinischen Bereich, also bei technischen Textilien, bei denen Funktionalität eine Rolle spielt vielfältige Anwendungen möglich. Chitin konnte mit Hilfe eines recycelbaren, nicht toxischen Lösungsmittels verarbeitet werden. Die Erarbeitung dieser Verarbeitungsparameter hat dazu beigetragen, die Erkenntnisse in einem ersten Schritt auf den Faserbereich zu übertragen und eine Cellulose/Chitin-Mischfaser in einem kontinuierlichen Nassspinnprozess herzustellen.^[1] Die Verwendung der IL-Technologie als Alternativverfahren zum Viskose- und Aminoxidverfahren zur Herstellung von Cellulosefasern besitzt ein hohes Zukunftspotenzial und stellt ein insgesamt umweltfreundliches Verfahren dar.

Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 17628N 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 Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

und AiF-Mitglied

FORSCHUNGS
KURATORIUM **textil**

Unser Dank gilt weiterhin den Firmen des Projektbegleitenden Ausschusses für die freundliche Unterstützung des Projekts.

¹ K. Mundsinger, A. Müller, R. Beyer, F. Hermanutz, M.R. Buchmeiser: *Multifilament cellulose/chitin blend yarn spun from ionic liquids*. Carbohydrate Polymers (2015), 131, 34-40.