



Innovative Lösungsmittelkonzepte für die umweltfreundliche Celluloseverformung

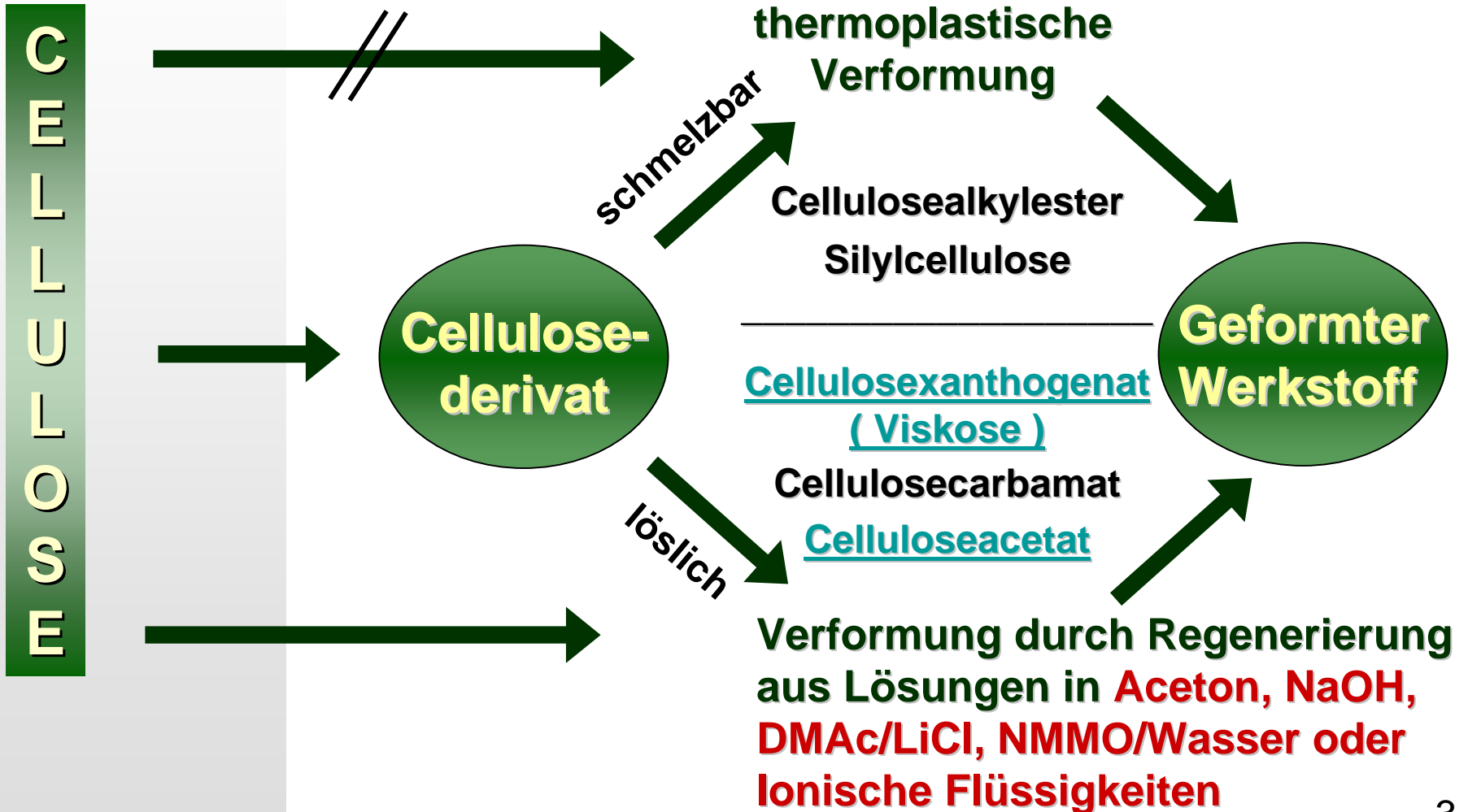
F. Meister, B. Kosan

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Breitscheidstraße 97, 07407 Rudolstadt,

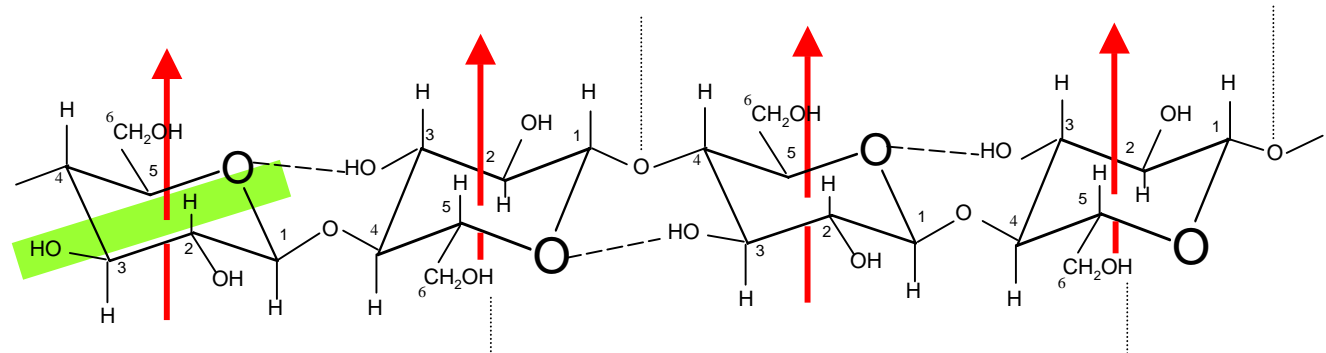


Gliederung

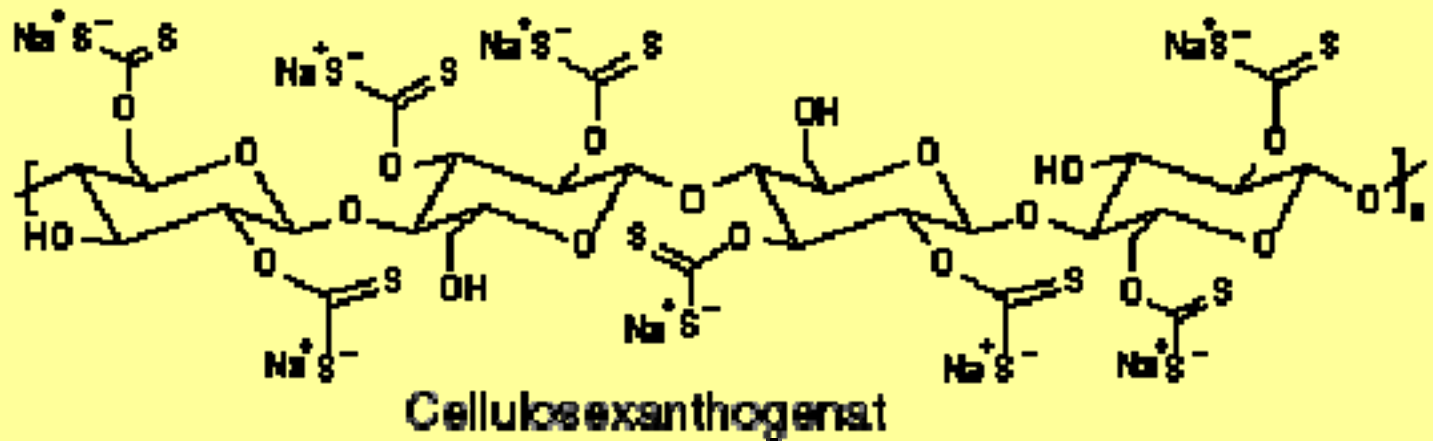
1. Einleitung
2. State-of-the-art in der Celluloseverformung
3. Ionische Fluide - Innovative Lösungsmittelkonzepte
4. Ergebnisse von Löse- und Verformungsuntersuchungen in Ionischen Fluiden
5. Cellulosemehrkomponentenfasern
6. Zusammenfassung und Ausblick

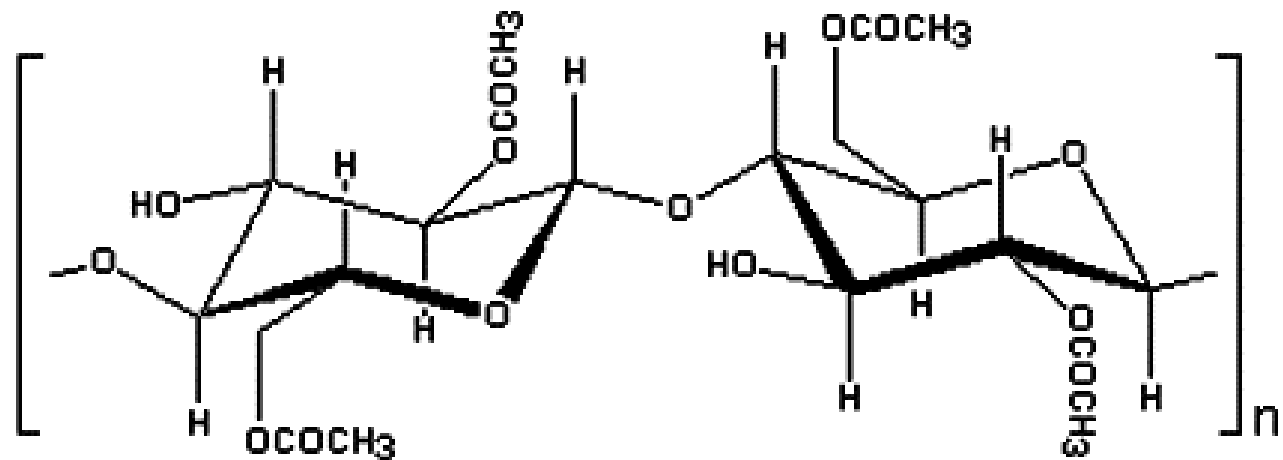


..... intermolekulare hydrophobierende H-Brückenbindung
 ----- intramolekulare versteifende H-Brückenbindung

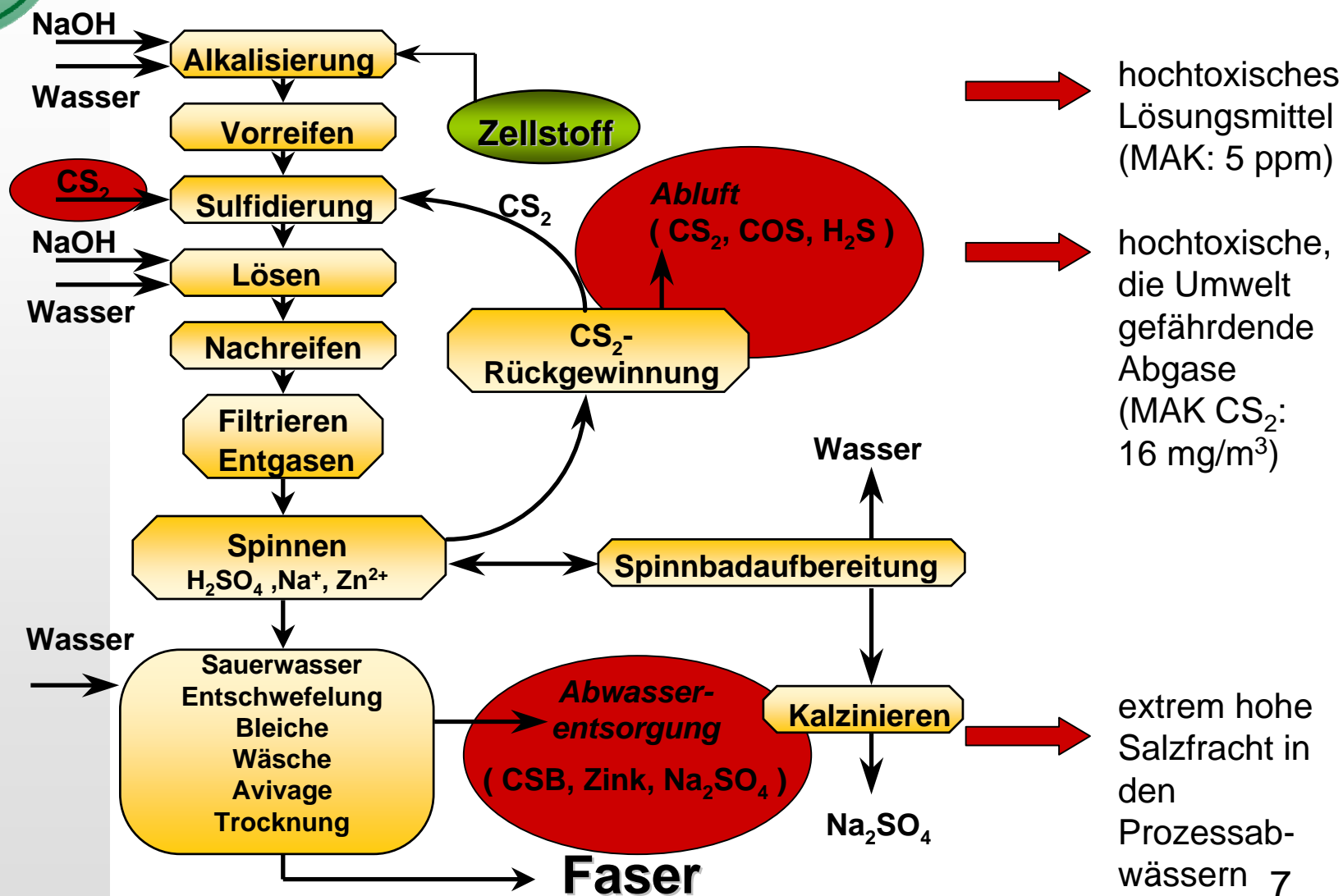


steifes fadenförmiges Cellulosemakromolekül
 (1,4- β -g-Verknüpfung aus β -D-Glucose in 4C_1 -Konformation)

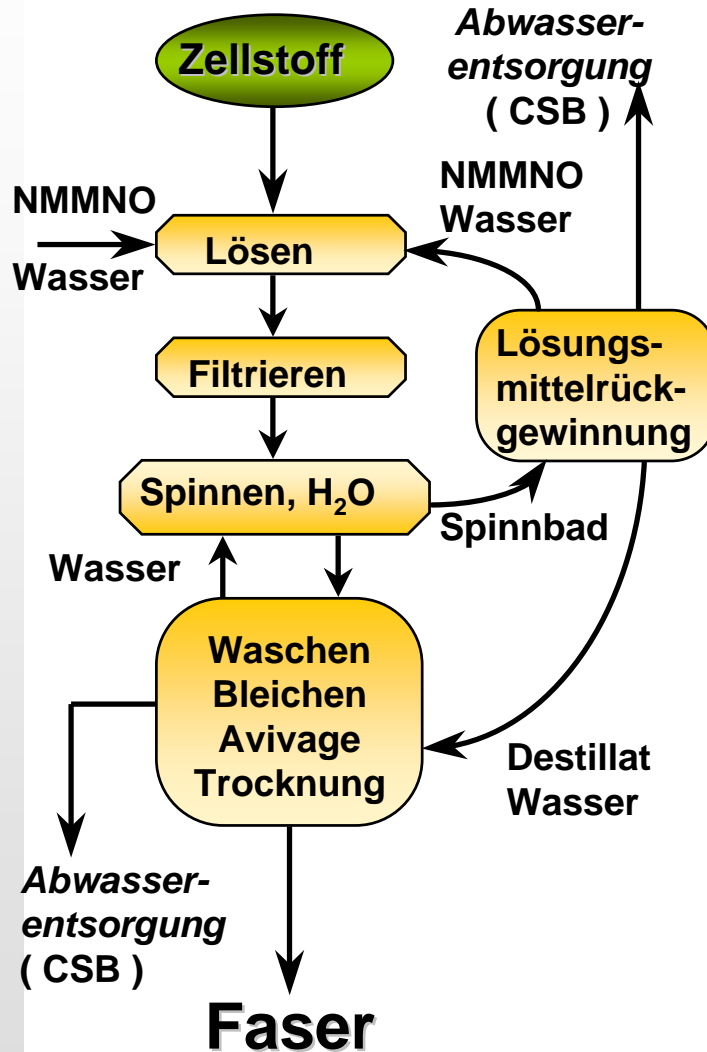




Viskoseprozess

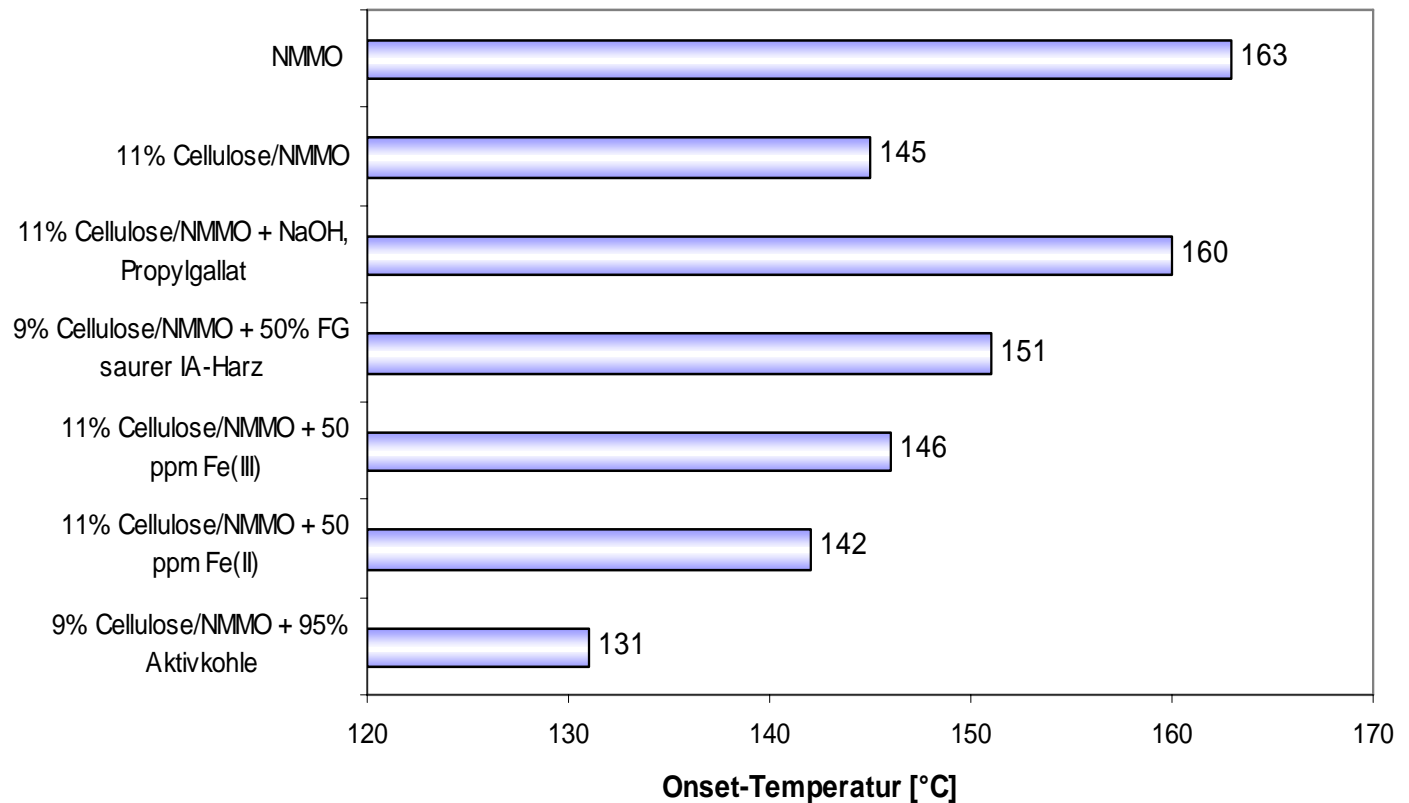


Lyocell-Prozess (ALCERU)



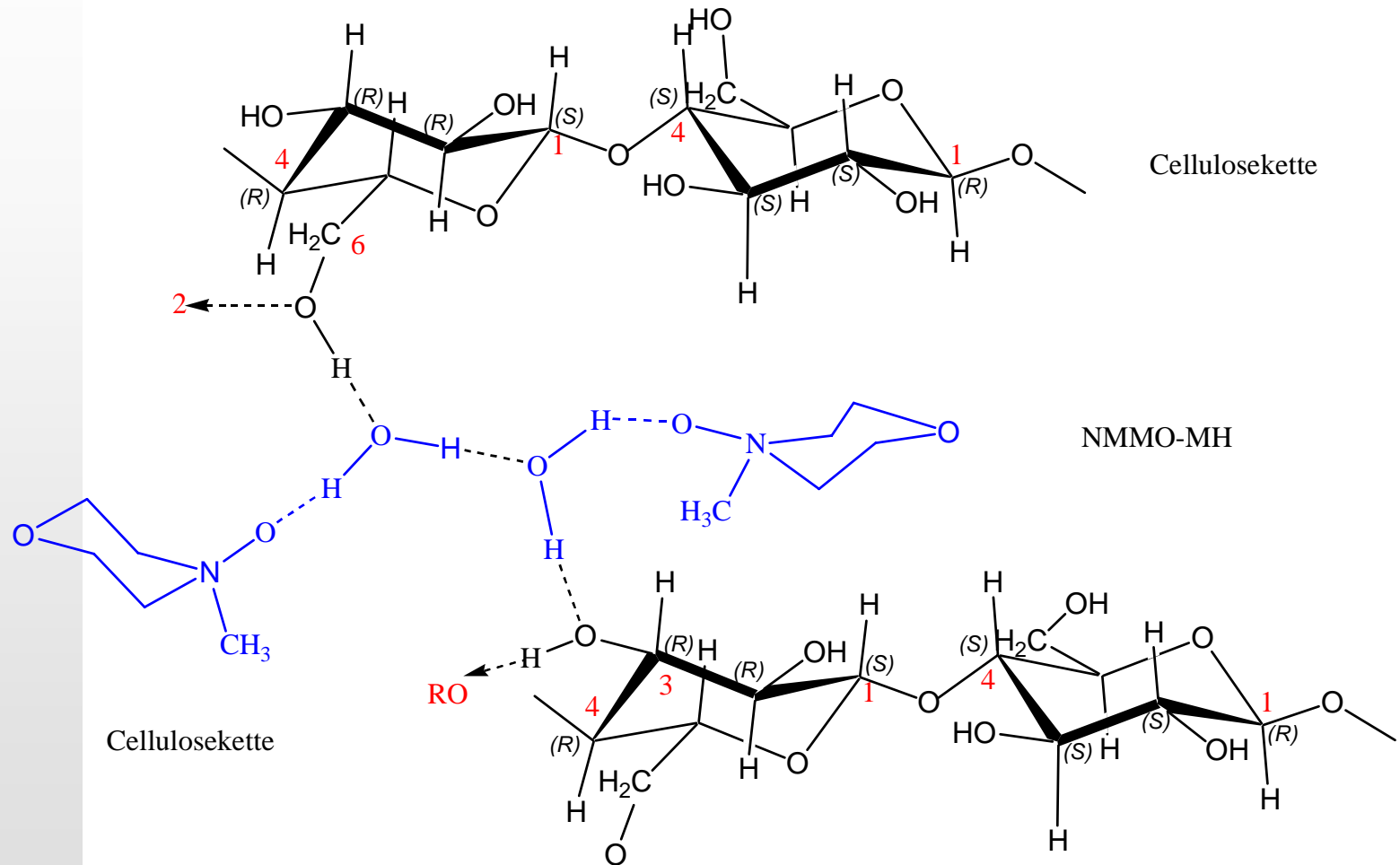
- **untoxisches Lösungsmittel**
- **thermisch instabile, sich autokatalytisch zersetzende Lösung mit hoher Brisanz**
- **geschlossene Lösungsmittel- und Medienkreisläufe**
- **wässrige, salzfreie Spinnbäder**

Vergleich der Onset-Temperaturen von NMMO und verschiedenen modifizierten Lyocell-Spinnlösungen



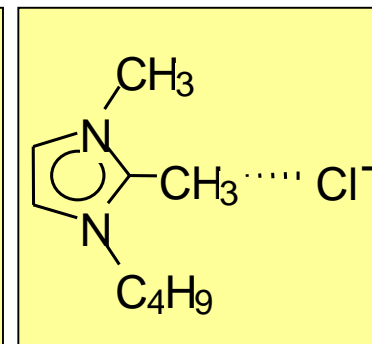
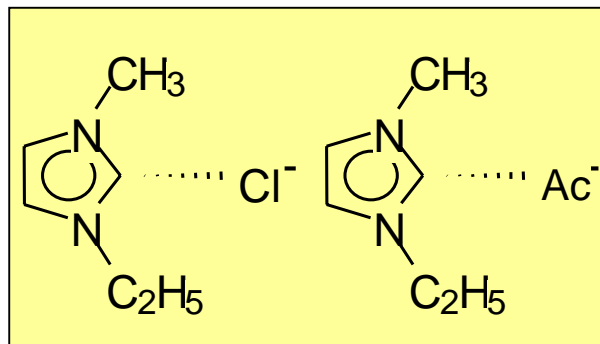
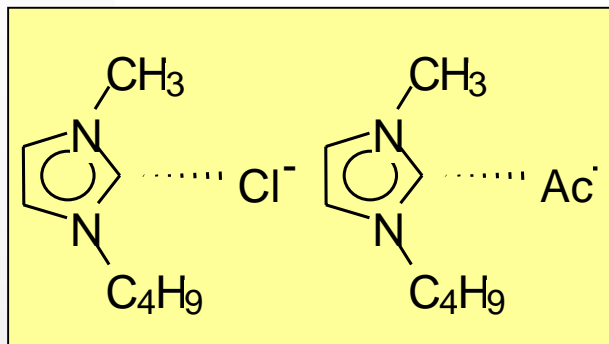
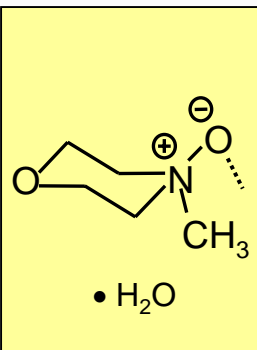
Quelle: F. Wendler, „Prediction of the thermal stability of lyocell solutions using statistical methods (PLS degression), Vortrag zum 7. Internationalen ALCERU-Symposium, Rudolstadt, 06. und 07.09.2006

Cellulose-NMMO-Wechselwirkungsmodell



Quelle: M.Michels und B.Kosan; „Beitrag zum Löszustand von Cellulose und Cellulosederivaten“, Vortrag zum 6. Internationalen ALCERU-Symposium, Rudolstadt, 01. Und 02.09.2004

Umweltfreundliche Cellulosedirektlösemittel



NMMNO

M = 135

T_m = 72 °C

η₀ (85°C)
= 20.700*

c = 14,4%

[BMIM][Cl]

M = 175 g/mol

T_m = 70°C

MR = 1 : 5,9
47.540 Pas

c_{CellOH} = 13,6 %

[BMIM][Ac]

M = 198 g/mol

= < -20 °C

= 1 : 6,0
12.610 Pas

= 13,2 %

[EMIM][Cl]

M = 147 g/mol

T_m = 78 °C

MR = 1 : 5,9
24.900 Pas

c_{CellOH} = 15,8 %

[EMIM][Ac]

M = 170 g/mol

= < -20°C

= 1 : 6,1
2.281 Pas

= 13,5 %

[BDMIM][Cl]

M = 189 g/mol

T_m = 80 °C

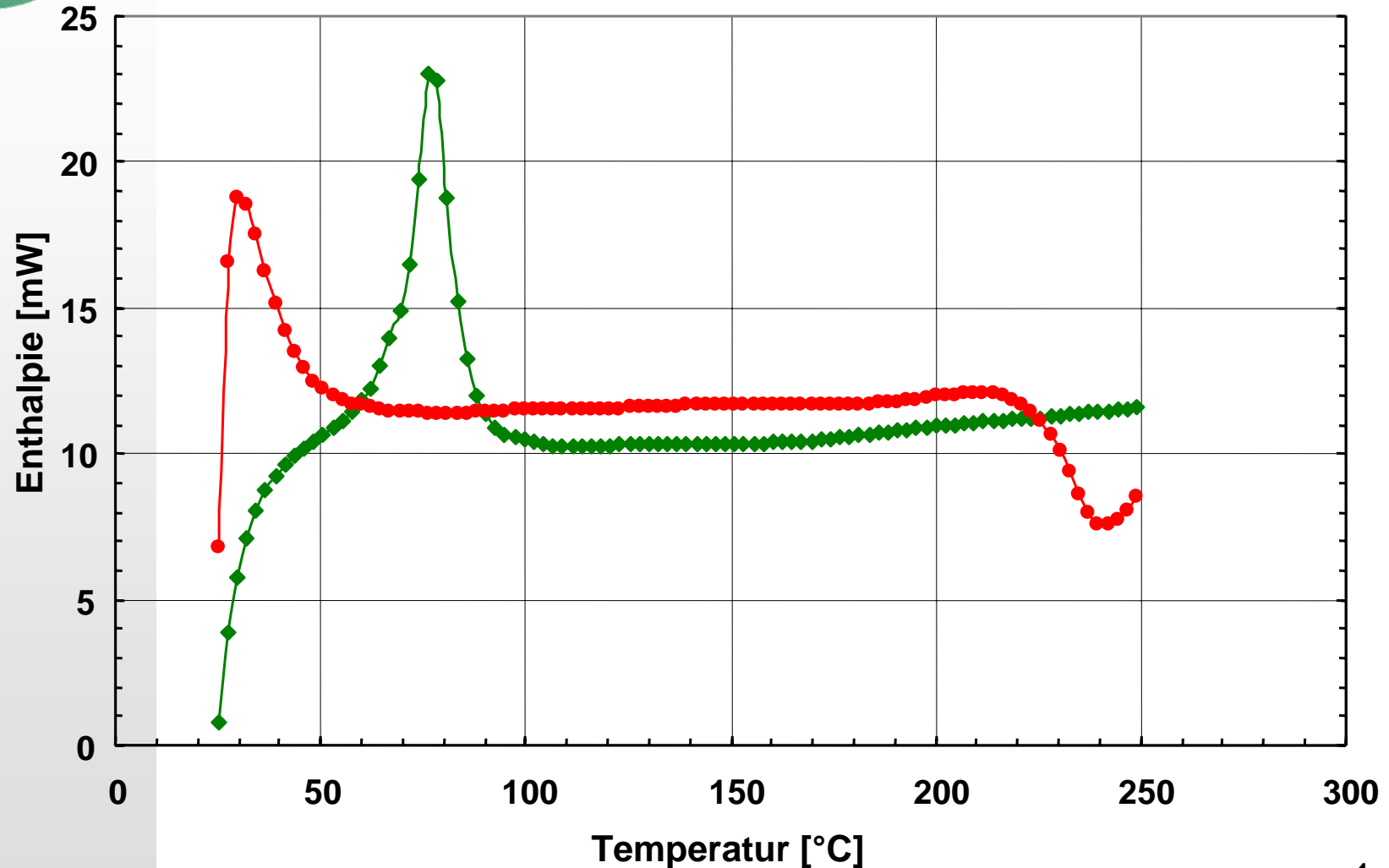
MR = 1 : 5,8
188.400 Pas

c_{CellOH} = 12,8 %

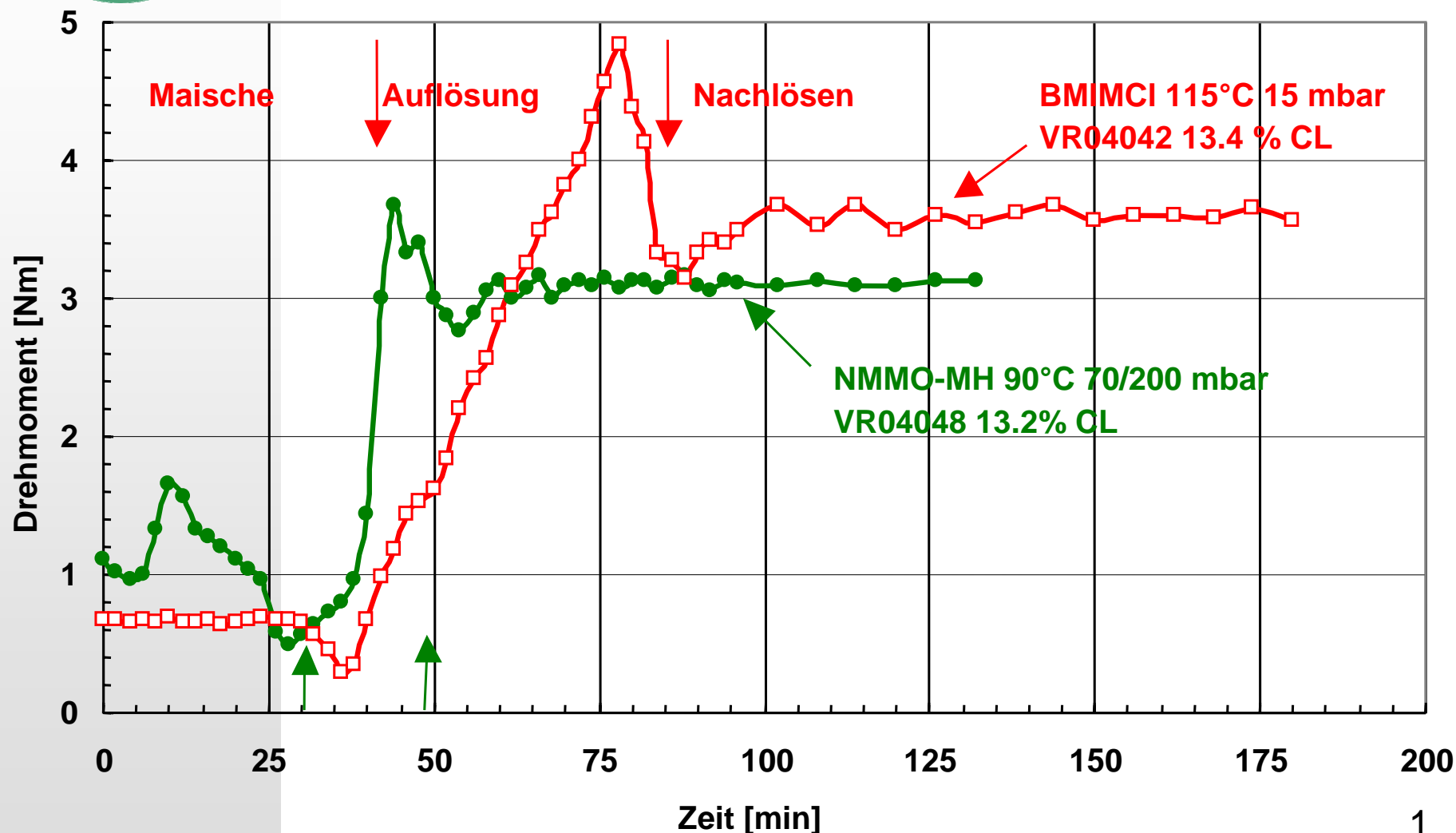
* MR = 1 : 7,1



Ergebnisse der DSC-Untersuchungen von BMIMCl (grüne Kurve) und BMIMCl-Celluloselösungen (rote Kurve)



Zeitlicher Verlauf der Auflösung von Cellulose in NMMNO sowie Ionischen Fluiden





Eingesetzter Zellstoff: Holzzellstoff, Cuoxam-DP: 569

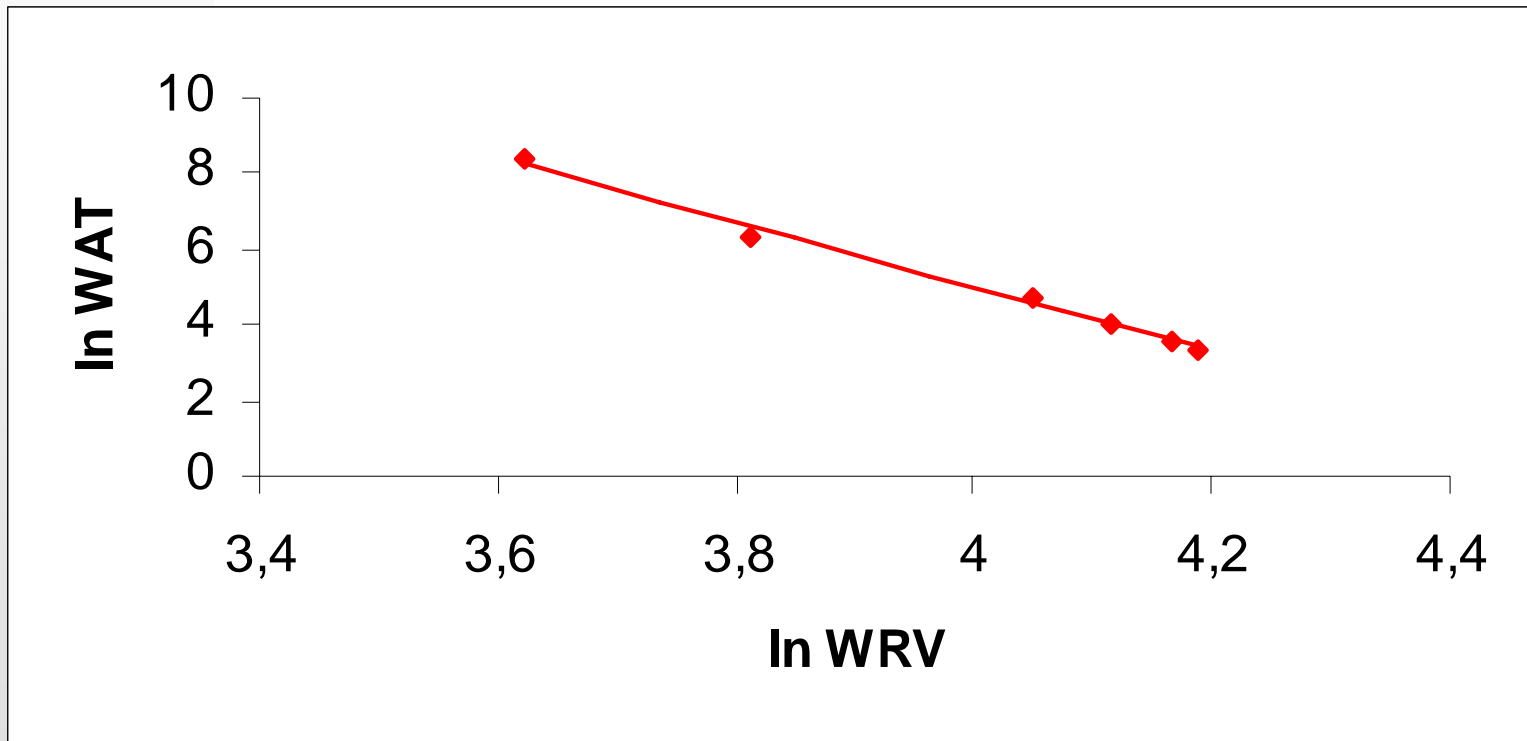
Versuch		VK050022	VR050081	VR050412	VR050421	VR050381	VR060011
Cellulosekonz.	%	13,5	13,6	15,8	13,2	18,9	19,6
LM		NMMNO	BMIM-Cl	EMIM-Cl	BMIM-Ac	BMIM-Ac	EMIM-Ac
Molverhältnis		1 / 7,7	1 / 5,9	1 / 5,9	1 / 5,4	1 / 3,5	1 / 3,9
Nullscherviskosität (85°C)	Pas	9914	47540	24900	9690	63630	30560
Düsenlochdurchmesser	µm	90	100	90	90	90	90
Luftspalt	mm	40	80	55	60	70	40
Feinheit	dtex	1,49	1,46	1,84	1,67	1,64	1,76
Reißspannung, tr.	cN/tex	43,6	53,4	53,1	44,1	48,6	45,6
rel. Reißkraftverhältnis	%	84,4	85,4	86,8	75,1	86	89
Reißdehnung, tr.	%	16,7	13,1	12,9	15,5	12,9	11,2
Schlingenreißkraft	cN/tex	20,3	33,1	29,5	22,1	25,1	19,9
E-Modul (0,5-0,7%)	cN/tex	942	682	903	712	715	682
Nassmodul	cN/tex	193	313	307	188	277	271
Nassscheueranzahl	T	23	61	37	17	22	24
WRV	%	70,1	64,6	68,2	79,3	71,4	68,1
Faser-DP		520	514	493	486	479	515



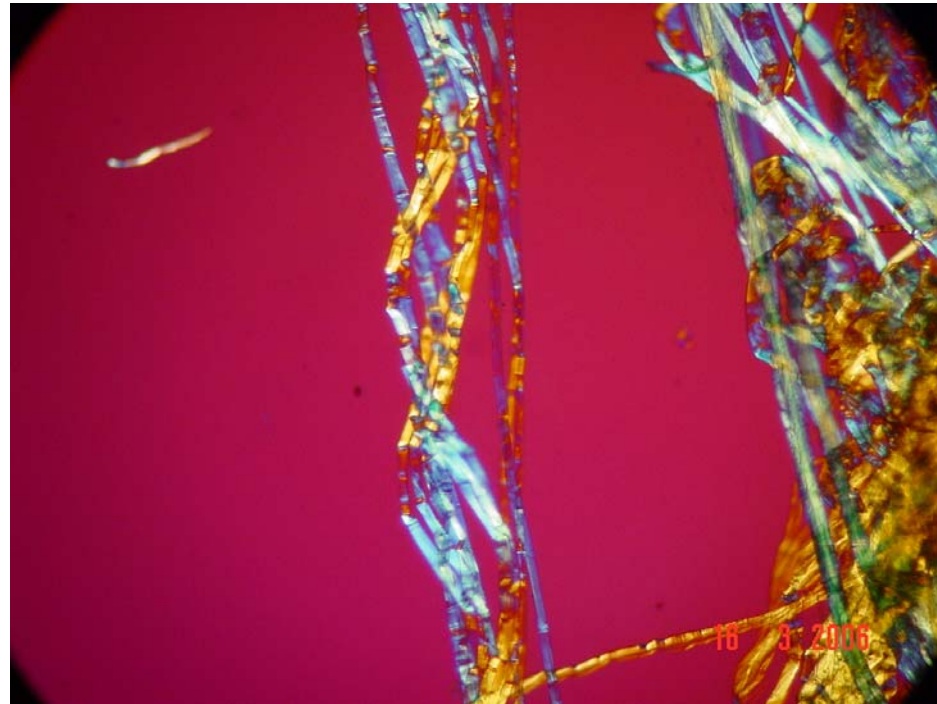
Ergebnisse bei der Auflösung und Verspinnung von Cellulose/PAN-Mischungen

Versuch		VR060021	VR050481	VR060091	VR060101	VR060131	VR060151
Masse-% Cellulose / PAN		100 / 0	90 / 10	80 / 20	70 / 30	60 / 40	50 / 50
Volumen-% Cellulose / PAN		100 / 0	87 / 13	75 / 25	64 / 36	53 / 47	43 / 57
Feststoffgehalt		11.2	12.1	13.9	15.2	17.2	19.2
Cellulosegehalt		11.2	10.9	11.1	10.6	10.3	9.6
Nullscherviskosität bei 95°C	Pas	6813	7063	23440	18230	21370	19600
Feinheit	dtex	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Reißspannung, tr.	cN/tex	50.3	44.6	35.1	30.4	23.9	19.4
rel. Reißkraftverhältnis	%	86.9	84.1	97.4	92.1	111.7	100.5
Reißdehnung, tr.	%	11.7	10.6	9.2	15.5	10.3	12.9
Reißdehnung, nass	%	12.8	12.2	12.9	18.2	16.9	28.9
Schlingenreißkraft	cN/tex	22.2	19.5	18.6	16.6	11	13.1
E-Modul (0,5 - 0,7%)	cN/tex	887	868	787	617	572	544
Nassmodul	cN/tex	310	263	252	148	140	92
Nassscheueranzahl	T	28	36	59	114	618	4466
WRV	%	65.9	64.4	61.3	57.3	45.3	37.5

Nassscheuerbeständigkeit (WAT) als Funktion des Wasserrückhaltevermögens (WRV)

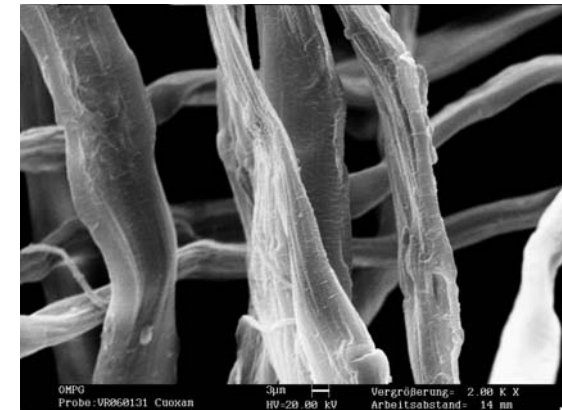
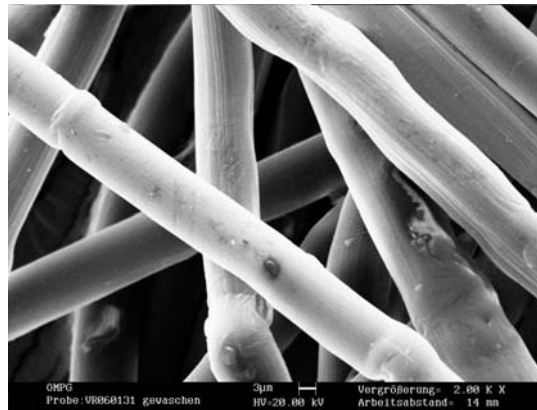
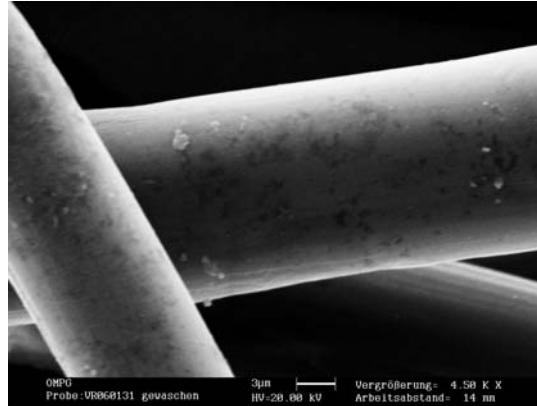


Lichtmikroskopische Aufnahme (polarisiertes Licht) einer Mehrkomponentenfaser nach Herauslösen der Cellulose mit Cuoxam



Cellulose : PAN = 65 : 35
 $DP_{\text{Cellulose}} = 569$

REM-Aufnahmen von Cellulose-PAN-Fasern



Cellulose / PAN – Faser (60:40)

nach Herauslösen der Cellulose



Zusammenfassung:

- auf Grund der Überstruktur der Cellulose bedarf es für eine Verformbarkeit zu Fasern und anderen Formkörpern der Überführung in lösliche bzw. schmelzbare Derivate bzw. Cellulosedirektlösemitteln
- die bekannten und großtechnisch genutzten Cellulosederivate bedingen den Einsatz von umweltgefährdenden Lösungsmitteln
- durch den Einsatz von NMMO als Direktlösemittel wird eine signifikante Verbesserung der Umweltfreundlichkeit der alternativen Celluloseverformung erreicht
- Lösungen von Cellulose in NMMO besitzen jedoch als erheblichen Nachteil eine nur geringe thermische Beständigkeit (Gefahr einer autokatalytisch beschleunigten thermischen Zersetzung)
- ionische Fluide als Direktlösungsmittel für die Celluloseverformung bieten bei einer vergleichbaren Lösekraft eine deutlich verbesserte thermische Stabilität, Wirtschaftlichkeit und Umweltfreundlichkeit sowie neue Möglichkeiten zur physikalischen Funktionalisierung von Cellulose



Ausblick

DBU-Vorhaben:

„Innovative Lösemittelkonzepte für technische Anwendungen -
Cellulosefunktionswerkstoffe“



- Cellulosefunktionsfaserstoffe
- Innovative Cellulosederivate
- Verbesserung der Verformungstechnologie
(Lösemittelrecycling)





Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !!!

Danksagung:

Die Arbeiten wurden im Rahmen öffentlich geförderter Projekte durchgeführt (BMW, FKZ: IW 050050 sowie TMWAI TV4). Außerdem sei all denen, die an der Durchführung der Arbeiten und damit an der Erzielung der präsentierten Ergebnisse beteiligt waren, herzlich gedankt.



Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Breitscheidstraße 97, 07407 Rudolstadt
Tel.: 03672-37 91 00, Fax.: 03672-37 93 79
E-mail: chemical-research@titk.de, Internet: <http://www.titk.de>