



Oberflächenmodifizierung von Partikeln und Fasern durch Polymerpräzipitationsverfahren

Marc Entenmann, Thadeus Schauer, Michael Hilt

Fraunhofer IPA, Stuttgart

GDCh, Schwäbisch Gmünd; September 2013

Vorteile von Polymerpräzipitationsverfahren gegenüber traditionellen Methoden wie beispielsweise der Silanisierung

Allgemeine Aspekte

- Silanverbindungen und aus ihnen abgeleitete Oligomere oder Polymere weisen eine gewisse Unverträglichkeit gegenüber rein organischen Stoffen auf.
- Unter Verwendung von organischen Polymeren können Partikel oder Fasern verkapselt werden, ohne dass negative Einflüsse auf die Benetzung, Kompatibilität, Stabilität und Verträglichkeit auftreten.
- Die Polymerpräzipitationsverfahren lassen in direkter Weise optional mit üblichen Silanisierungsverfahren kombinieren, so dass umfangreiche Möglichkeiten für die Oberflächengestaltung von Partikeln und Fasern bestehen.

Auswahl von Polymerpräzipitationsverfahren 1/4

Ausfällung von Polymeren durch Zugabe von Fällungsmitteln

- Präzipitation von Polymeren durch Veränderung des Lösemittels, z.B. Aussalzen, oder Zugabe von Kohlenwasserstoffen.
- Führt zumeist zur starken Flokkulation der nachzubehandelnden Partikel.
- Behandelte Partikel weisen hohe Mengen an Verunreinigungen auf.

Auswahl von Polymerpräzipitationsverfahren 2/4

Fällungspolymerisations-Verfahren:

- Präzipitation bei der Durchführung einer Polymerisationsreaktion, wenn die Monomere löslich und die Polymerisationsprodukte unlöslich sind.
- Begrenzt auf spezielle Monomere (z.B. Acrylate) / Lösemittel Kombinationen.
- Behandelte Partikel weisen hohe Mengen an schwierig zu entfernenden polymeren Verunreinigungen auf.

Auswahl von Polymerpräzipitationsverfahren 3/4

Solvolyse-Verfahren:

- Präzipitation von Polymeren durch eine Solvolysereaktion. Der Kernaspekt des Verfahrens ist, dass das ursprünglich lösliche Polymer nach Durchführen einer Reaktion mit dem Solvens unlöslich wird.
- Begrenzt auf Polymere mit entsprechenden Funktionalitäten, welche sich abgespalten lassen (z.B. Hydrolyse, Alkoholyse von Acetylgruppen)
- Behandelte Partikel sind zumeist einfach zu reinigen, da für die Solvolyse oft nur katalytische Mengen von Säure / oder Base notwendig werden.

Auswahl von Polymerpräzipitationsverfahren 4/4

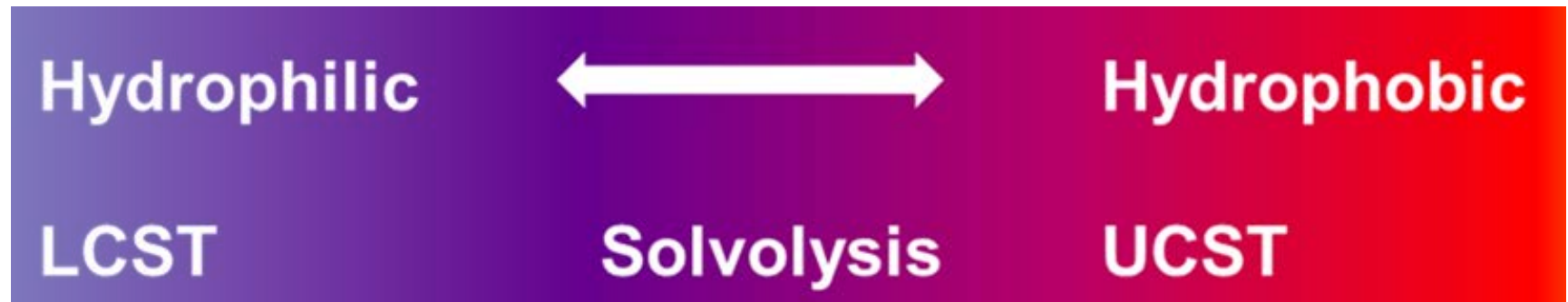
- Durch Temperaturänderung kontrollierte Präzipitation von Polymeren unter Anwendung von LCST- und UCST- Eigenschaften:
 - 1.) LCST-Verfahren: Durch Temperaturerhöhung kontrollierte Präzipitation von Polymeren mit einer Lower Critical Solution Temperature.
 - 2.) UCST-Verfahren: Durch Temperaturerniedrigung kontrollierte Präzipitation von Polymeren mit einer Upper Critical Solution Temperature.
- Unter Anwendung von LCST- und UCST- Verfahren lassen sich Polymermodifizierungen mit einem sehr niedrigem Grad an Verunreinigungen realisieren.
- Die prinzipielle Begrenzung der Methoden liegt in der Anzahl der zur Verfügung stehenden Polymer / Lösemittel-Kombinationen. Dieser Nachteil lässt sich insbesondere durch die Verwendung von Copolymeren mit entsprechenden Polymeranteilen, welche LCST- /UCST- Verhalten zeigen, kompensieren.

Solvolyse, LCST- und UCST-Verfahren im direkten Vergleich

Aufgrund der für die einzelnen Verfahren bevorzugten Lösemittel, wie z.B.,

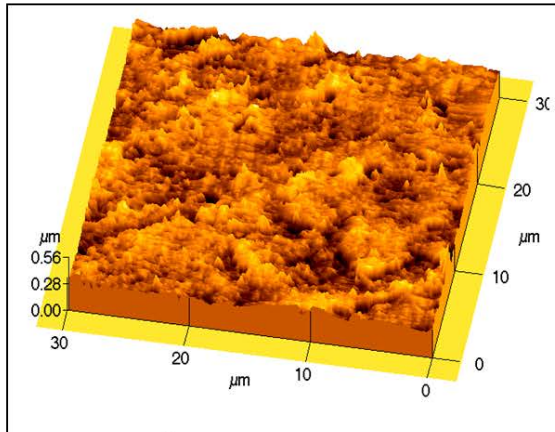
- für LCST-Verfahren wässrige Systeme
- für Solvolyse-Verfahren alkoholische Systeme
- für UCST-Verfahren paraffinische Systeme

lassen sich auch die entsprechende Profile für die resultierenden Eigenschaften nach der Modifizierung wie folgt angeben:

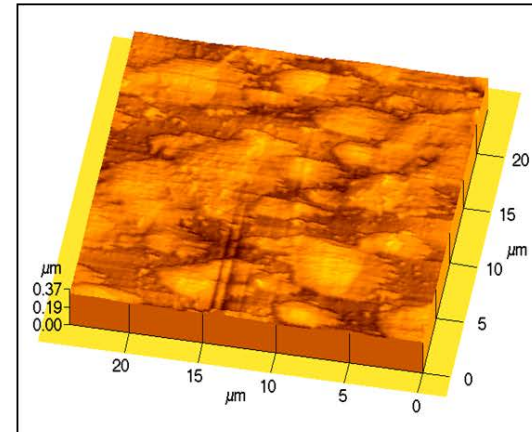


AFM-Untersuchungen von abgeschiedenen Polymerschichten auf Wafern

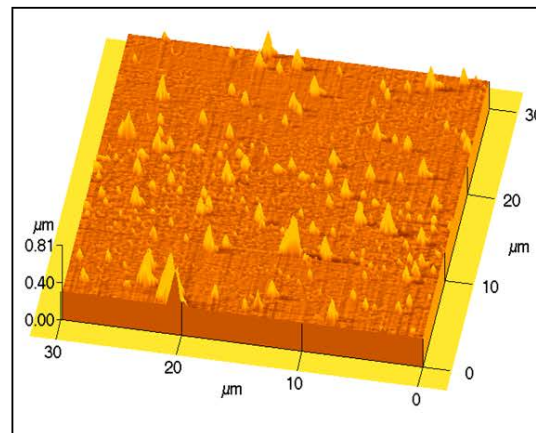
Vergleich unterschiedlicher Polymerpräzipitationsverfahren



Solvolyse von
Polyvinylacetat
zu Polyvinylalkohol

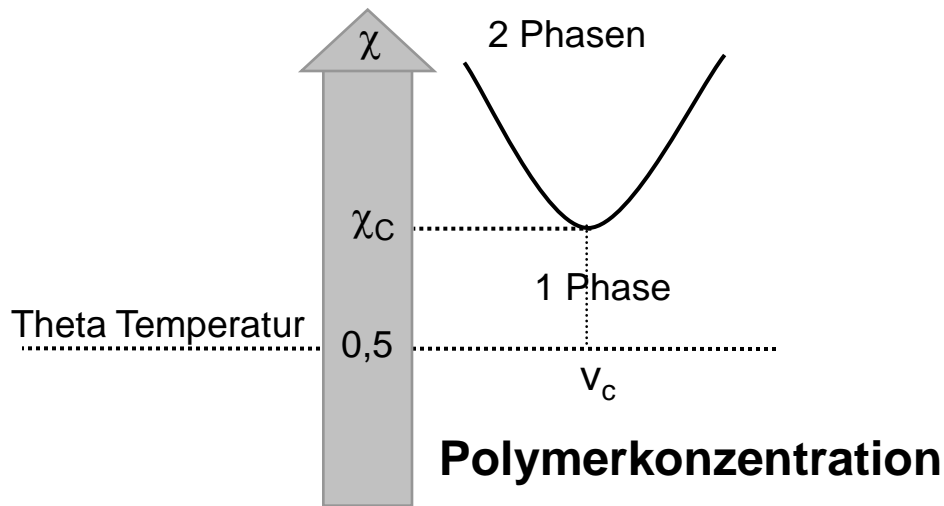


LCST-Abscheidung
von PEO-PPO-PEO



UCST-Abscheidung
von Polystyrol

LCST - und UCST in Polymerlösungen

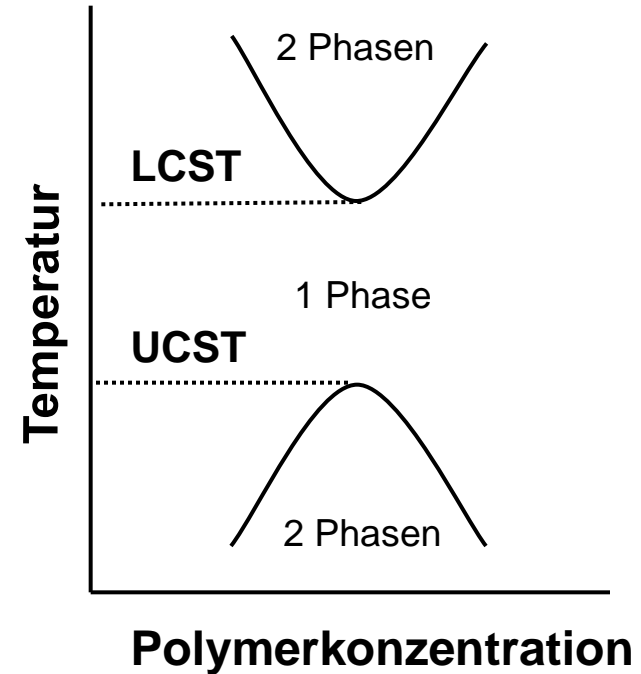


$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Helmholtz}$$

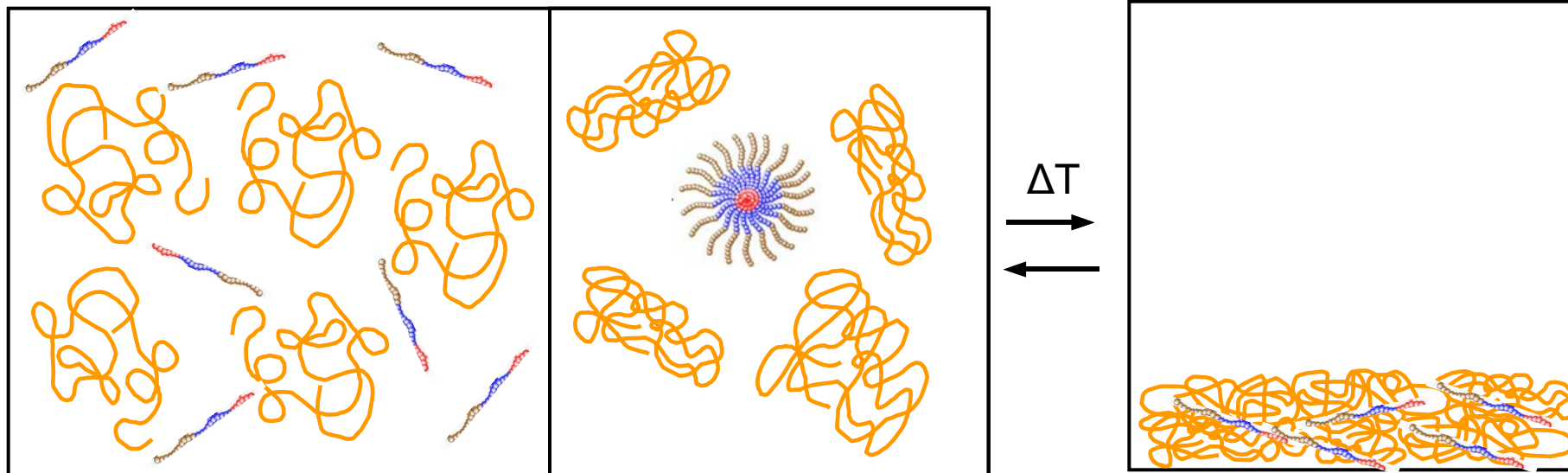
$$\frac{\Delta G}{RT} = (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \frac{\phi}{N} \ln \phi + \chi \phi(1 - \phi)$$

χ = Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

ϕ = Volumenbruch Polymer



Schematische Darstellung einer Temperatur-induzierten Separation von Polymeren

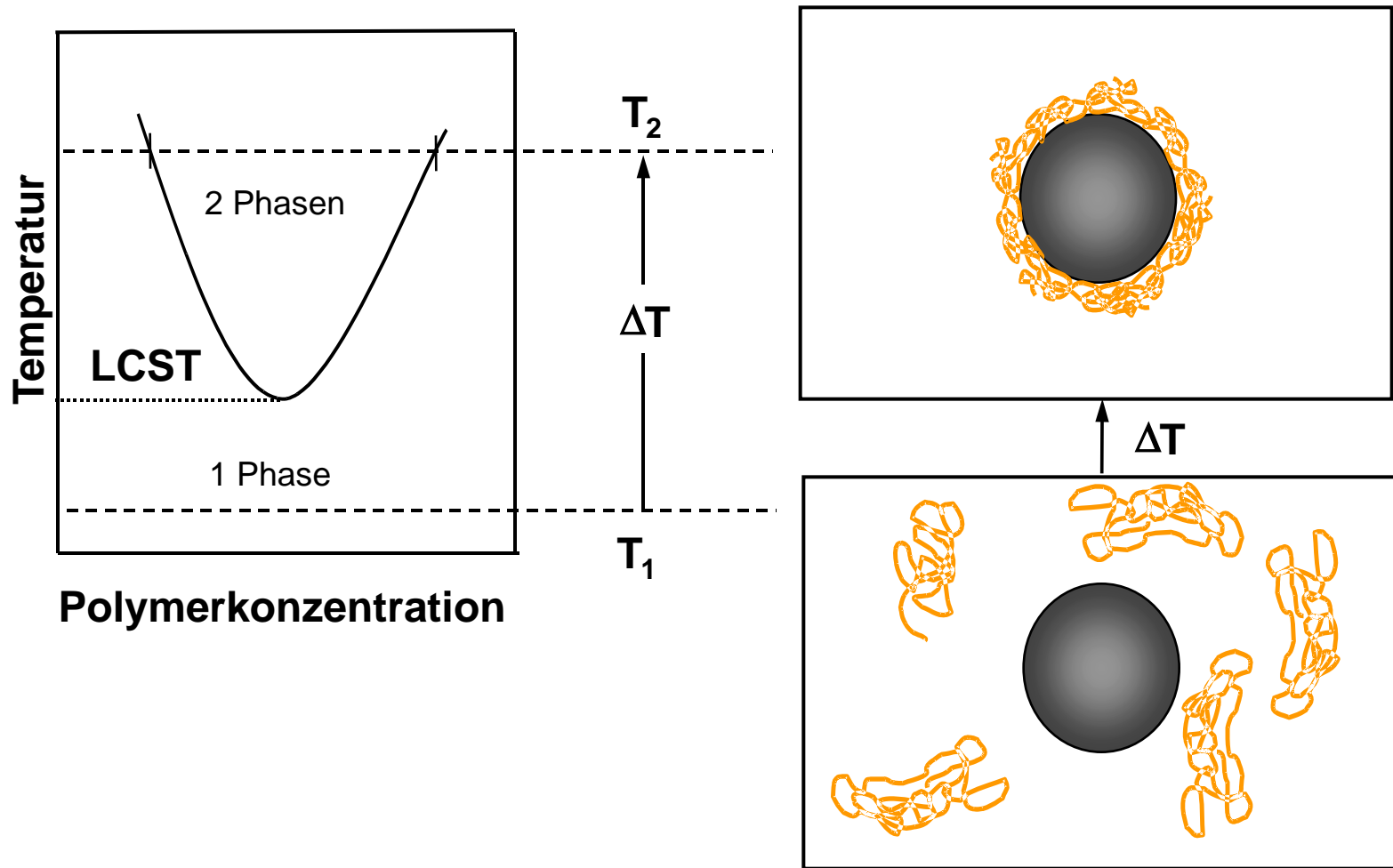


Polymerlösung und Mizellenbildung

Phasenseparation

Temperatur und Erhöhung Ionenstärke

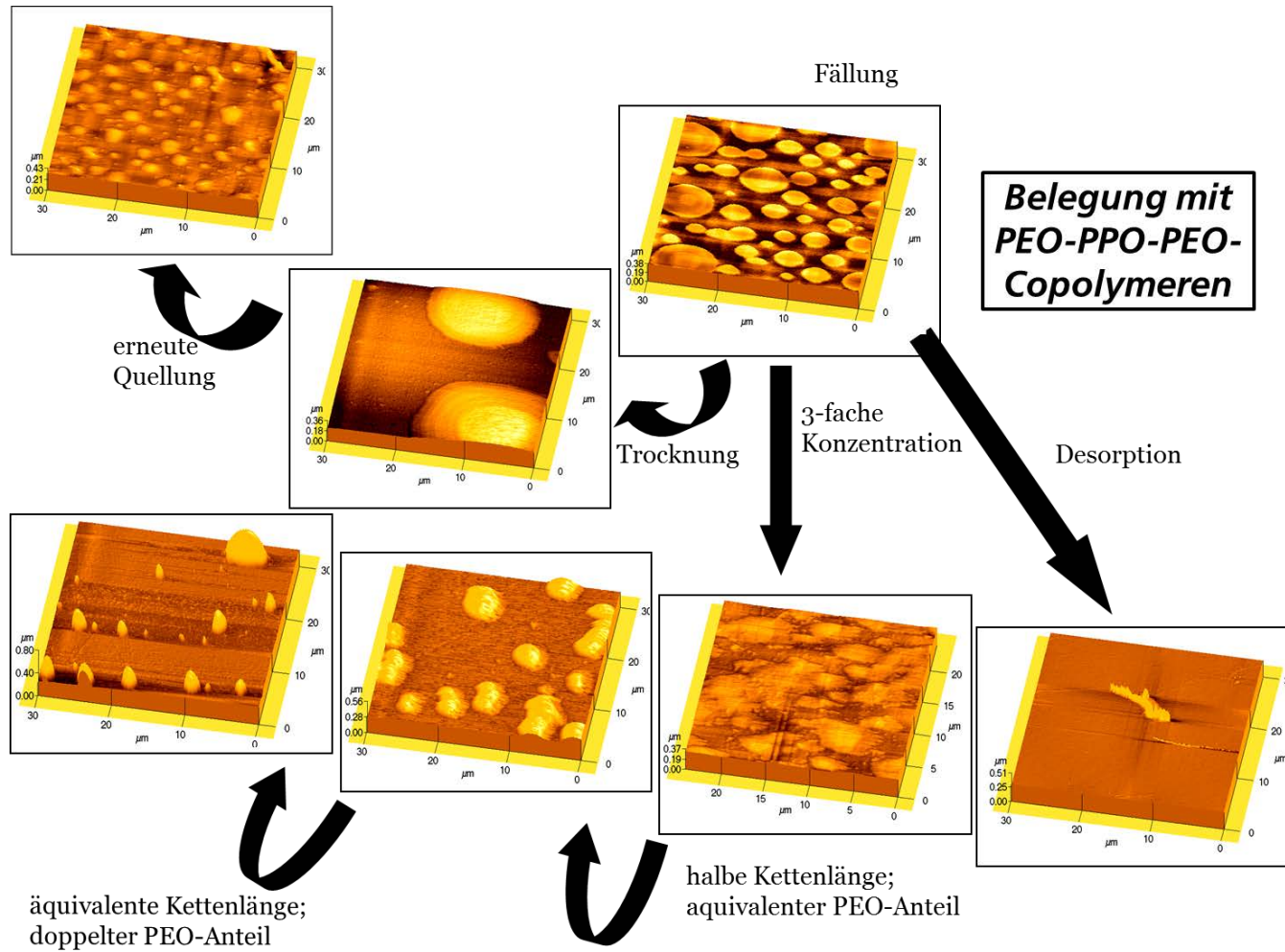
Schematische Darstellung einer Temperatur-induzierten Präzipitation von Polymeren auf Partikeln



Möglichkeiten der Immobilisierung von LCST-Polymeren nach der Präzipitation

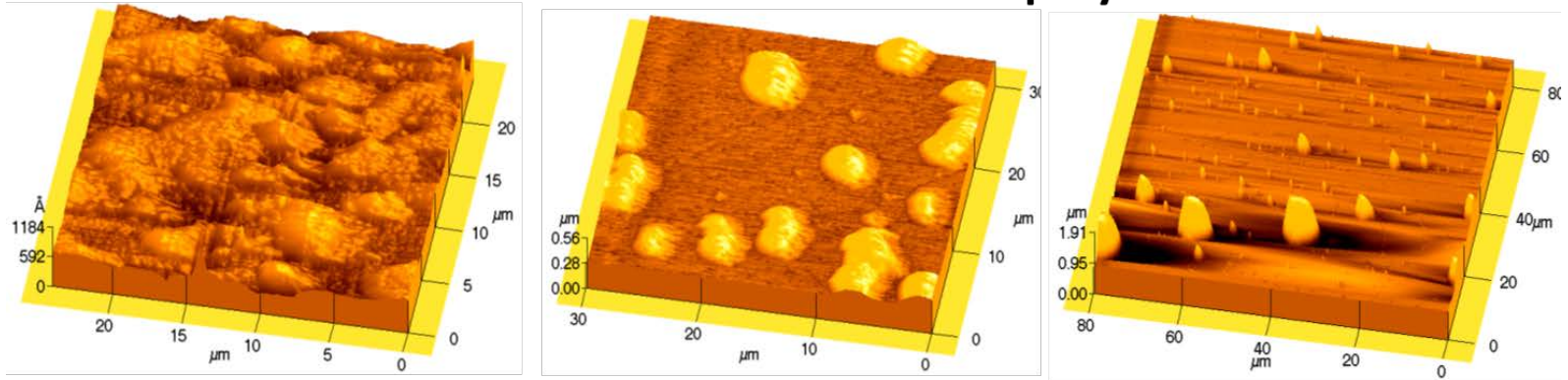
- Durch radikalische Vernetzung für LCST Polymere mit Doppelbindungen.
- Durch Kondensations- / Additionsreaktionen für LCST Polymere mit Amino- / Hydroxy- oder Epoxy-Gruppen
- Adsorptives Andocken für LCST Polymere mit oberflächenaktiven Gruppen, welche starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden.
- Die Gebrauchstemperatur ist höher als die zur Präzipitation verwendete ursprüngliche LCST oder das LCST-Polymere ist im späteren Gebrauchsmedium weitgehend unlöslich.

AFM-Untersuchungen von abgeschiedenen LCST-Polymer-schichten auf Wafern 1/3

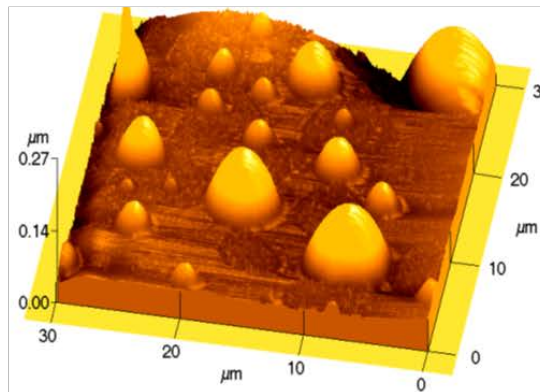


AFM-Untersuchungen von abgeschiedenen LCST-Polymer- schichten auf Wafern 2/3

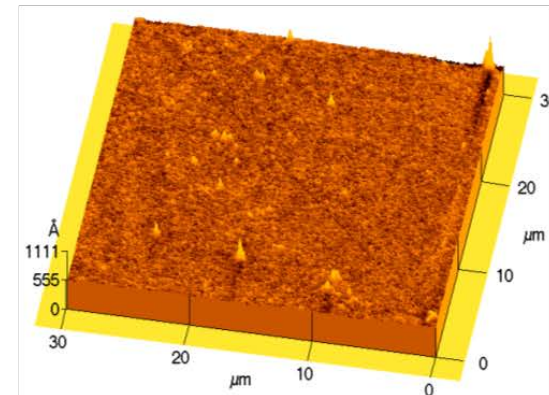
A. Unterschiedliche PEO-PPO-PEO-Copolymere



B. PEO- Silicon-Copolymere

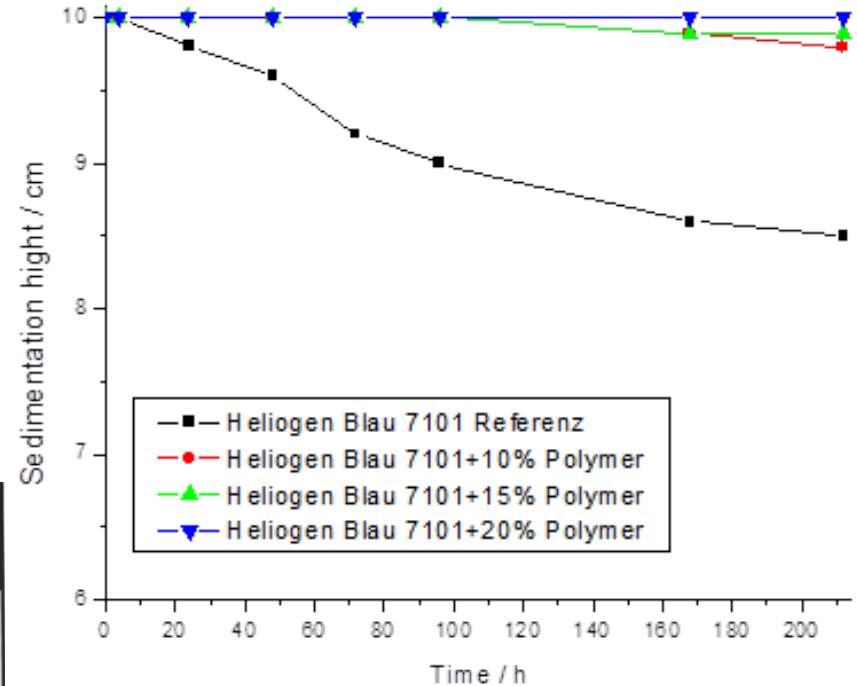
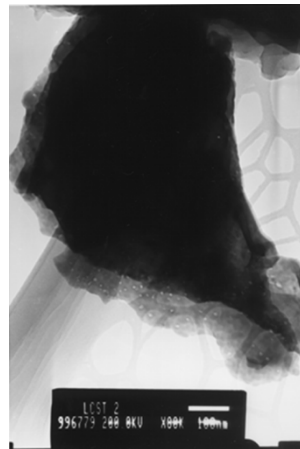
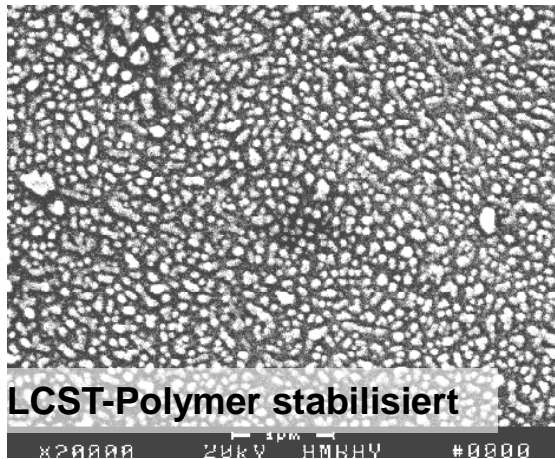
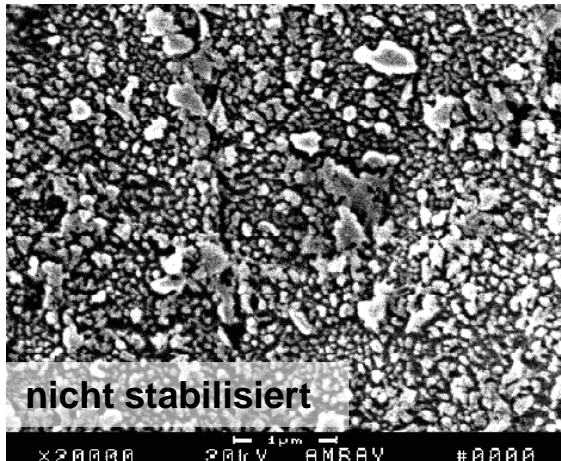


C. Poly(vinylcaprolactam)



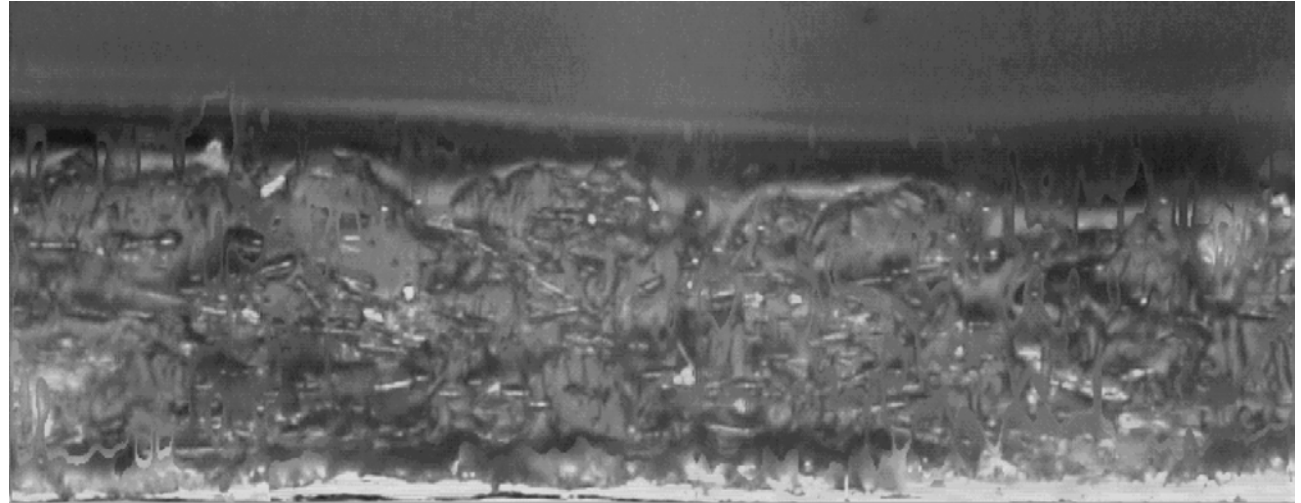
Anwendungsbeispiele aus der Praxis

Stabilisierung von Cu-Phthalocyanin-Pigmenten mit einer LCST- Polymerbehandlung

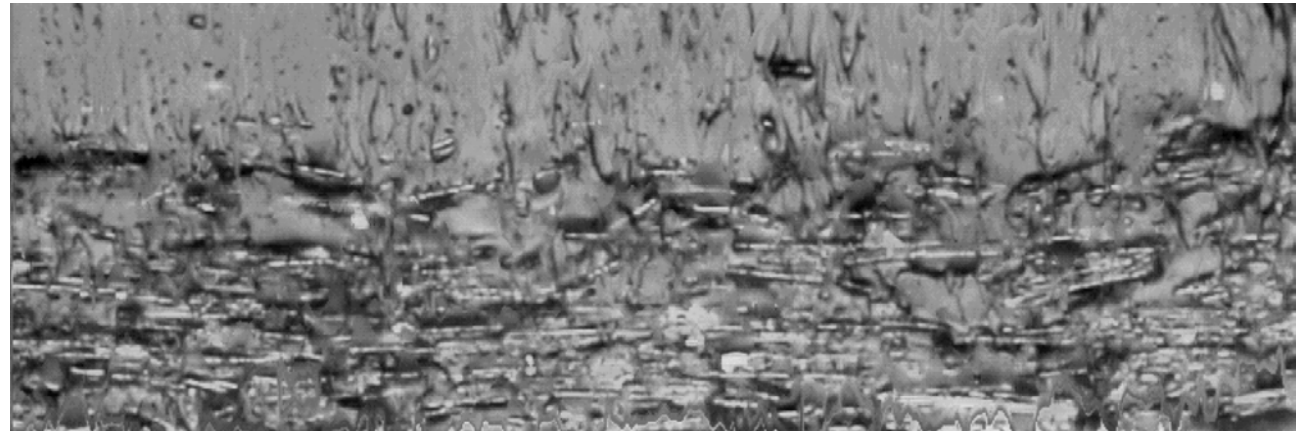


Beeinflussung der Orientierung und Stratifizierung von Effektpigmenten in Beschichtungen durch LCST-Polymerbehandlung

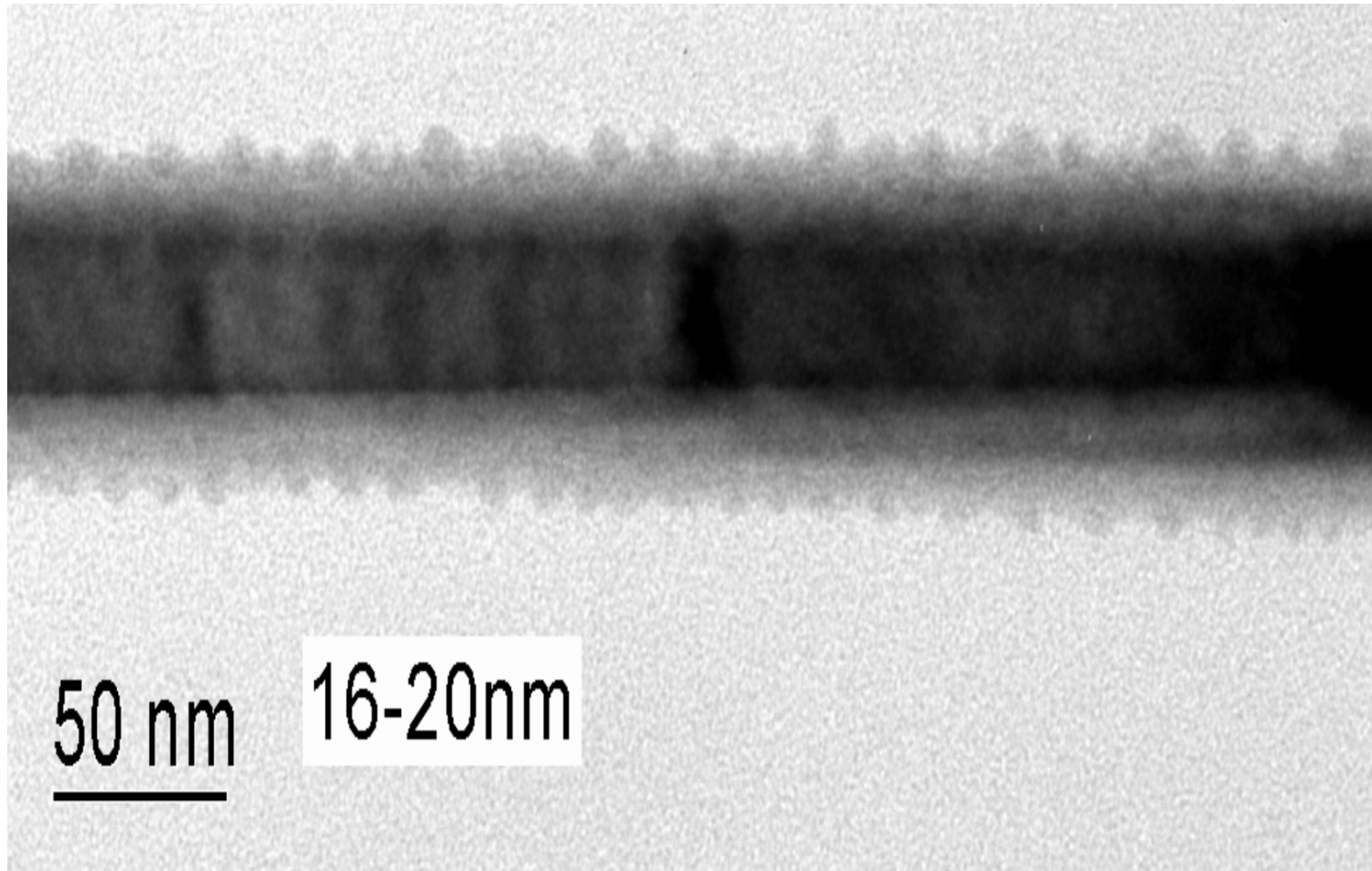
Referenz



**LCST Polymer
behandeltes
Effektpigment**



TEM-Aufnahme eines durch Co-Präzipitation von Nanopartikeln und LCST-Polymeren funktionalisierten plättchenförmigen Pigments

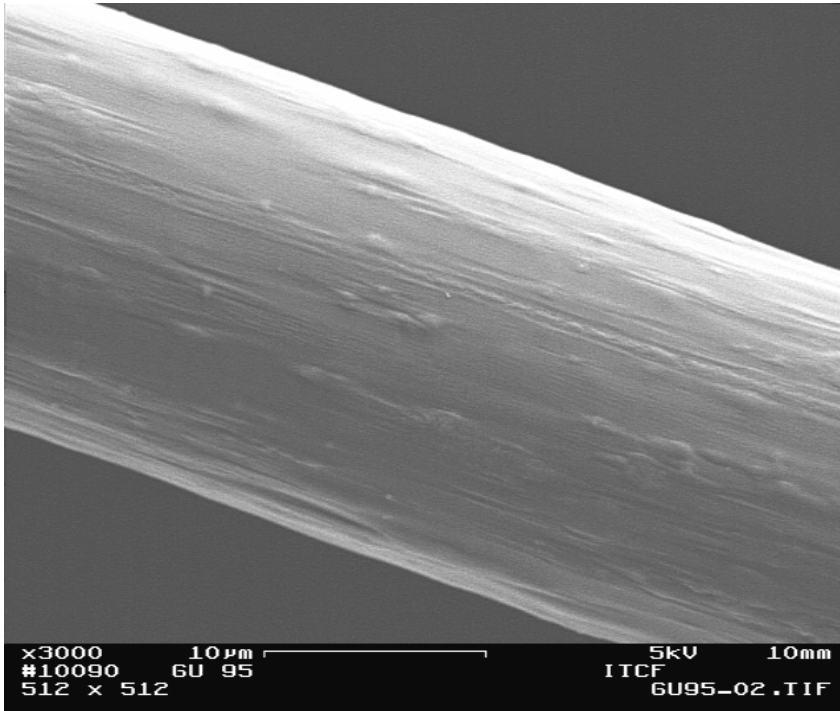


Verwendung von Polymerpräzipitationsverfahren für den Korrosionsschutz in Grundierungen

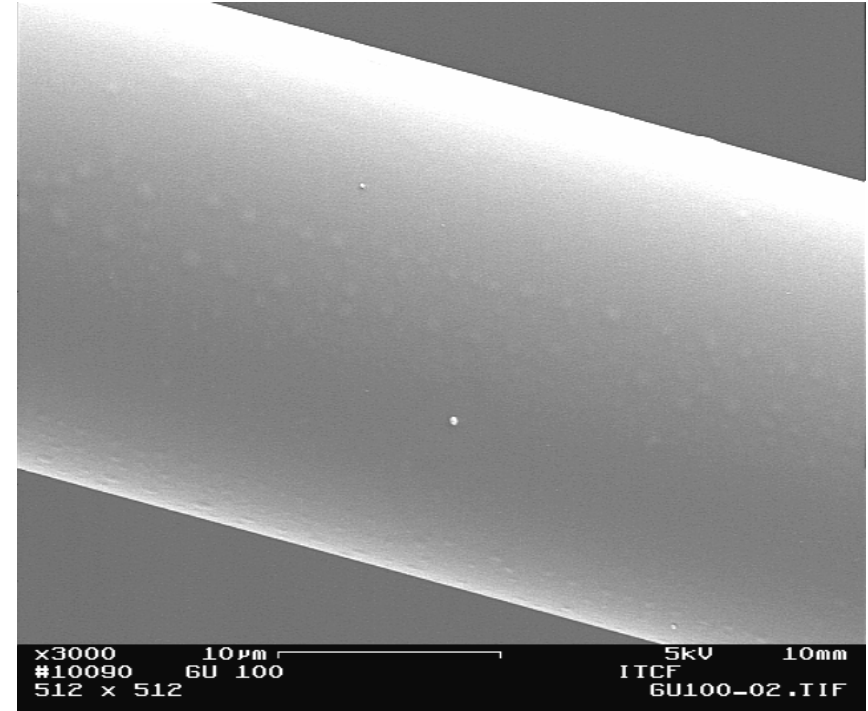
- Für den Korrosionsschutz von Metallen durch Grundierungen ist der Release, sowie der Transport von aktiven Spezies zur Metalloberfläche von großer Bedeutung. Beide Aspekte werden besser mit Abnahme der Partikelgröße und Zunahme der Gesamtoberfläche.
- Eine Polymernachbehandlung der nanoskalischen Korrosionsschutzpigmente erscheint aus folgenden Gründen sinnvoll:
 - ➔ Kontrolle der Releaseeigenschaften und Unterdrückung von erhöhten Pigmentlöslichkeiten durch Polymerverkapselung
 - ➔ Stabilisierung der Korrosionsschutzpigmente gegenüber Flokkulation

Präzipitation von LCST Polymeren auf Fasern am Fraunhofer IPA/Stuttgart und ITCF/Denkendorf

Faser unbehandelt



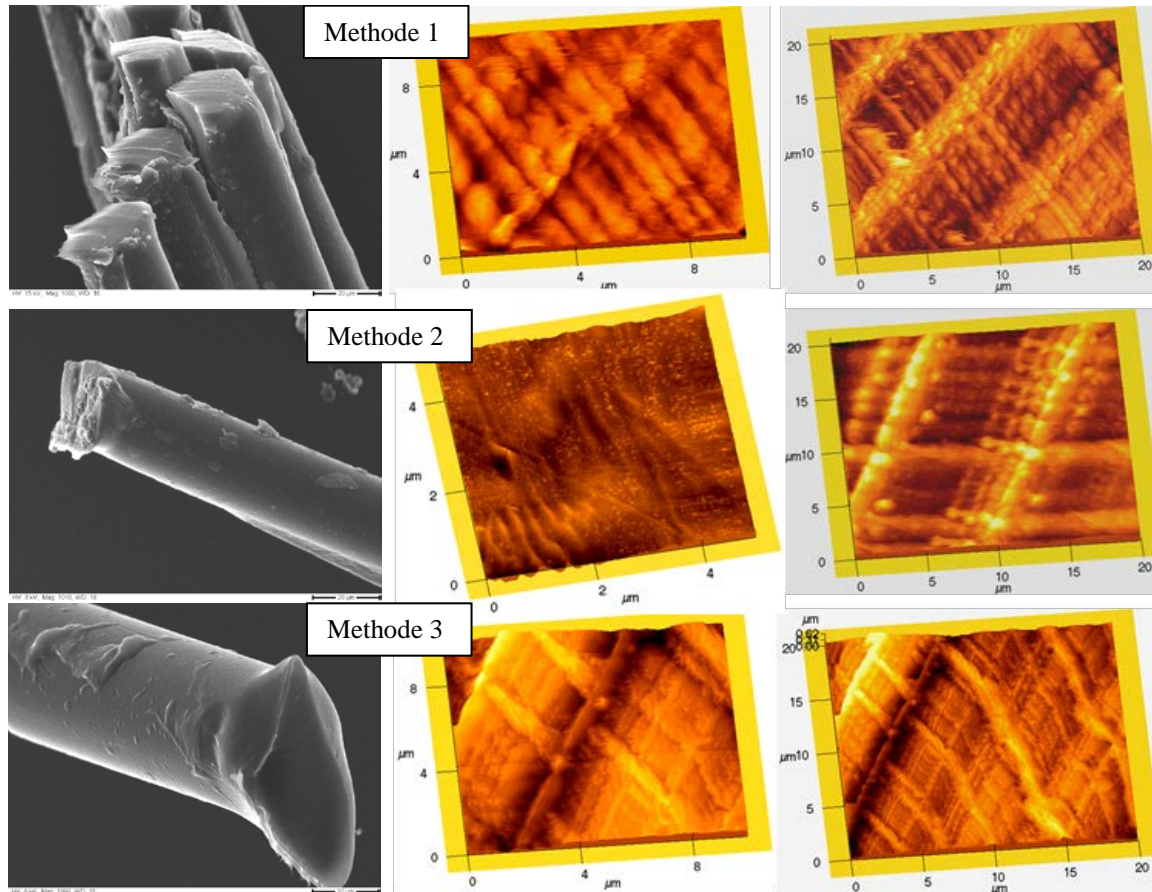
LCST Polymer behandelt



Inline Fibre Finishing at Fibre Extrusion - CORNET-Projekt: "FAFEX"

- Ein wesentliches Ziel des Projekts war die Modifizierung und auch die Funktionalisierung von Textilfaseroberflächen mit Polymeren schon während der Faserherstellung.
- Durch diese Verfahrensweise sollte eine Modifizierung der Textilfaseroberfläche unter Einsparung der bisher üblichen, der eigentlichen Faserherstellung nachgeordneten Verfahrensschritte, erreicht werden.
- LCST-Polymere mit unterschiedlicher chemischer Architektur wurden auf Polyesterfasern während der Filamentgarnherstellung im Schmelzspinnprozess appliziert.
- Der Einfluss verschiedener, variabler Spinnparameter wurde ausgelotet und mit den gebildeten Strukturen auf der Filamentoberfläche sowie den resultierenden Garn- und Anwendungseigenschaften in Beziehung gesetzt.

FAFEX - Gegenüberstellung von REM-/AFM-Charakterisierungen

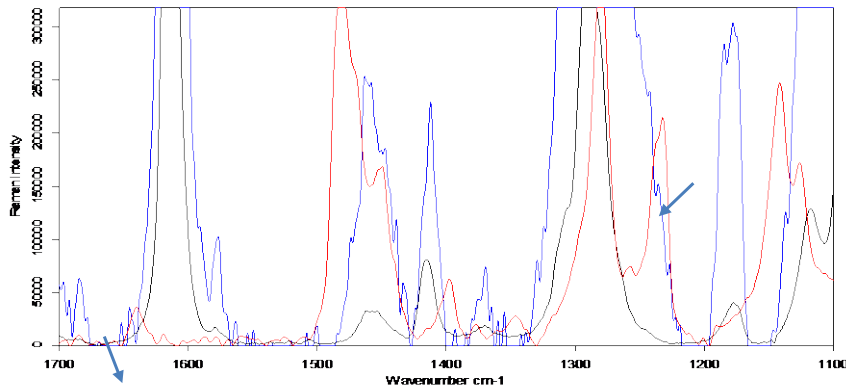


Methode 1:
LCST-Verfahren mit radikalischer Vernetzung und Trocknung bei höherer Temperatur.

Methode 2:
Ähnlich einer konventionellen Beschichtung. Es sind kaum LCST-Effekte möglich, da das Wasser vor Temperaturanwendung verdunstet wird.

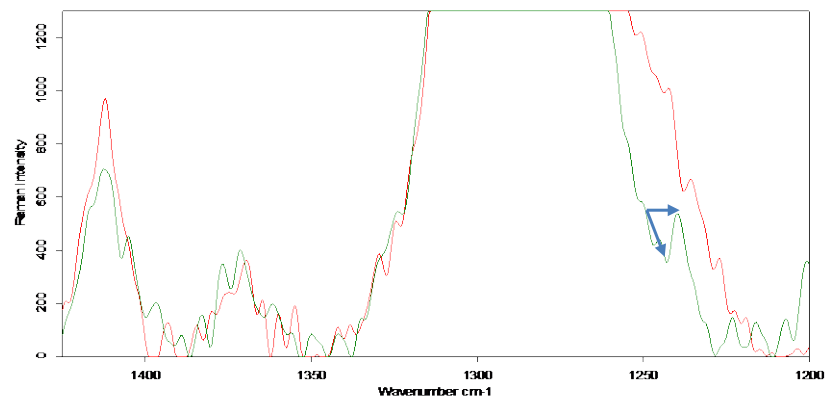
Methode 3:
LCST-Verfahren mit radikalischer Vernetzung ohne Trocknung bei höherer Temperatur.

FAFEX - Raman Untersuchungen zur Permanenz der im Inline Prozess mit LCST-Polymer beschichteten Textilfasern



D:\Pigment\MWG\afex\2012\EO-PO-EO-4-mAcryld_a.0	EO-PO-EO-4-mAcryld_a	Fafex	10.05.2012
D:\Pigment\MWG\afex\PET Faser.0	PET Faser	PET Faser unbeschädigt	19.12.2011
D:\Pigment\MWG\afex\2012\729_PET_V_a.0	729_PET_V_a	729 PET R120 1% Polydisp. V 70°C	21.05.2012

Seite 1 von 1



D:\Pigment\MWG\afex\2012\729_PET_V_gew.a.1	729_PET_V_gew.a	729 PET R120 1% Polydisp. V 70°C - gewachsen	23.05.2012
D:\Pigment\MWG\afex\2012\729_PET_V_a.0	729_PET_V_a	729 PET R120 1% Polydisp. V 70°C	21.05.2012

Seite 1 von 1

- Gegenüberstellung von Raman-Spektren eines Gestrückes, einer nicht modifizierten PET-Faser (schwarzes Spektrum), einer bei 70°C Abzugsgaletten Temperatur mit LCST-Polymer modifizierten PET-Faser (blaues Spektrum) und des unvernetzten LCST-Polymeren (rotes Spektrum).

- Detailvergleich der Raman-Spektren eines Gestrückes einer bei 70°C Abzugsgaletten-Temperatur modifizierten PET-Faser, unbelastet (rotes Spektrum) und mit Propanol belastet (grünes Spektrum)

FAFEX - Zusammenfassung wesentlicher Ergebnisse

- Unter Verwendung von LCST-Polymeren konnte eine Belegung, sowie Funktionalisierung der Textilfaseroberfläche mit Nanopartikeln im „Inline Fiber Finishing Prozess“ durchgeführt werden kann.
- Es konnten Textileigenschaften verbessert werden, indem z.B. die elektrostatische Aufladbarkeit zurückgedrängt werden konnte.
- Durch Optimierung der Temperaturcharakteristik im Prozess, Veränderung von Blockstrukturen und Änderung der Monomereinheiten bei den Polymeren konnten homogene Beschichtungen mit LCST-Polymeren im Inline Fiber Finishing Prozess erreicht werden.
- Die Permanenz der LCST-Polymermodifizierung auf den erhaltenen Textilien bei sukzessiven Waschvorgängen erwies sich als nicht ausreichend, um den Prozess in die Textilherstellung zu integrieren.
- Aufgrund des bezüglich Temperatur und zeitlich stark limitierten Applikationsfensters sind zur Verbesserung der Permanenz hochfunktionale und hochreaktive LCST-Polymere erforderlich.

Zusammenfassung 1/2

- Durch Präzipitation von Polymeren auf Oberflächen lässt sich deren Benetzungsverhalten positiv beeinflussen. Die Stabilität von Partikeln, insbesondere Nanopartikeln, gegenüber Flokkulation kann dadurch jeweils zielgerichtet für den jeweiligen Verwendungszweck optimiert werden.
- Polymerpräzipitationsverfahren eignen sich vorzüglich zum Verkapseln von Partikeln um beispielsweise das Releaseverhalten aktiver Spezies (Korrosionsschutzpigmente) zu optimieren oder auch generell um die Löslichkeit der Partikel bei Einwirken bestimmter Flüssigkeiten zurückzudrängen.
- Polymerpräzipitationsverfahren erweitern sinnvoll die Möglichkeiten zur gezielten Einstellung der Oberflächeneigenschaften von Partikeln und Fasern.
- Es lassen sich unter Verwendung von Polymerpräzipitationsverfahren Funktionalisierungen von Partikeln und Fasern, beispielsweise mit Nanopartikeln, erreichen.

Zusammenfassung 2/2

- Die unter Verwendung von Polymerpräzipitationsverfahren modifizierten Partikel und Fasern weisen nach der Belegung im allgemeinen eine vergleichsweise hohe Reinheit auf. Dieser Aspekt wird vor allem bei besonders feinteiligen Partikeln (insbesondere Nanopartikeln) wichtig, da die Reinigung hier besonders aufwändig bzw. schwierig ist.
- Polymerpräzipitationsverfahren lassen sich problemlos und in direkter Weise mit üblichen Silanisierungsverfahren kombinieren, so dass umfangreiche Möglichkeiten für die Oberflächengestaltung von Partikeln und Fasern bestehen.
- Auch wirtschaftlich attraktive Inline-Applikationsverfahren, integriert in die Textilproduktion, sind prinzipiell bei der Verwendung von LCST-Polymerpräzipitationsverfahren möglich, wenn die Permanenz durch die Verwendung von hochfunktionalen und hochreaktiven LCST-Polymeren verbessert wird.

Danke für Ihre Aufmerksamkeit...



Gefördert durch das



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

