

Reg.-Nr.: 49VF210015
Kurztitel: Prozess zur Herstellung funktionalisierter Cellulosefolien
Laufzeit: 01.10.2021 – 31.03.2024

<p>Name und Anschrift des Zuwendungsempfängers Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. Breitscheidstr. 97 07407 Rudolstadt</p>
<p>Kurzfassung (Zielstellung, Ergebnisse)</p> <p>Das Ziel des Vorhabens bestand in der Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses für die Herstellung von funktionalisierten Cellulosefolien nach dem Direktlöseverfahren. Das bisher marktdominierende Xanthogenatverfahren ist stark begrenzt in seiner Fähigkeit Zusatzstoffe ins Material einzubringen, wodurch Cellulosefolien bisher keine Möglichkeit hatten, mit funktionalisierten Folien auf Basis petrochemischer Polymere zu konkurrieren.</p> <p>Die Herstellung von Cellulosefolien nach dem Direktlöseverfahren benötigt im Vergleich keine aggressiven Chemikalien. Die tragende Komponente, N-Methylmorpholin-N-Oxid, ist nicht gesundheitsgefährdend und kann im Prozess bis zu 99,5 % zurückgewonnen werden. Da es sich um einen physikalischen Löse- und Fällprozess handelt, können Zusatzstoffe in Lösung und Folie eingearbeitet werden, wodurch man in die Lage versetzt wird den Formkörpern permanente Funktionalitäten zu verleihen.</p> <p>Dazu wurden drei Teilprozesse – I-Folienziehen, II-Waschen und Nachbehandeln, III-Trocknung – separat erarbeitet und am Ende des Projektes zu einem Gesamtprozess zusammengeführt. Die Folie wurde aus einer von einer Zahnradschleuse gespeisten Schlitzdüse extrudiert, durch eine Abziehvorrichtung verstreckt und damit in ihrer Dicke reduziert. Das Lösemittel wurde im Fällbad und einer anschließenden Serie Waschbäder ausgewaschen. Es gelang, im nassen Zustand riss- und faltenfreie Folien zu ziehen. Die Trocknung wurde auf beheizten Walzen durchgeführt.</p> <p>Im Rahmen der Projektarbeiten sollten drei unterschiedliche Additive als funktionale Komponente auf ihre Verarbeitbarkeit zu Cellulosefolien hin untersucht werden:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Leitruß - leitfähig, abschirmend, färbend 2. Phasenwechselmaterial - thermoregulierend, depotbildend 3. Vitamin E - hautpflegend, antioxidativ <p>Der analytische Nachweis über die jeweiligen Funktionen war ebenfalls Gegenstand der Arbeiten im Projekt. Alle drei Typen funktionalisierter Folien konnten hergestellt werden und ihnen wurde nachgewiesen, dass sie nach Abschluss des Prozesses ihre beabsichtigten Eigenschaften aufwiesen.</p>
<p>Veröffentlichungen Jahresbericht 2024, Homepage TITK, weitere angestrebt</p> <p>Patentanmeldungen keine</p>

Rudolstadt, 30.09.2024
 Ort Datum

Dr. Philipp Köhler
 Projektleiter

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


 Rechtsverbindliche Unterschrift

Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis
zu FuE Vorhaben

Reg.-Nr.:	49VF210015
FuE-Einrichtung:	Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Kurztitel:	Prozess zur Herstellung funktionalisierter Cellulosefolien
Laufzeit des Projektes:	vom 01.10.2021 bis 31.03.2024

Dr. Philipp Köhler 03672 379 200

Name und Telefon Projektleiter

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

Firmenstempel

Rudolstadt, 30.09.2024

Ort

Datum

Rechtsverbindliche Unterschrift

Inhalt

1. Hintergrund und Zielstellung des Vorhabens.....	3
2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse	4
2.1. Erweiterung der Anlage.....	4
2.2. Erarbeitung von Lösungsrezepturen	10
2.3. Optimierung des kontinuierlichen Folienherstellungsprozesses	12
2.4. Funktionale Eigenschaften der Folien	15
3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages	21
4. Darstellung der Innovationspotenziale und Applikationsmöglichkeiten	21
5. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen.....	22
Literaturverzeichnis.....	23

1. Hintergrund und Zielstellung des Vorhabens

Folien finden im Alltag überall dort Anwendung, wo der Schutz von Lebensmitteln oder Gütern für deren Transport oder Haltbarkeit notwendig ist. Auch in technischen und medizinischen Bereichen, wie beispielsweise für die Filtertechnik oder dem Wundschutz, werden Folien zur Regulierung von Stoffströmen (Barrierschicht) oder zur Abgabe von Therapeutika (drug delivery) verwendet. Dabei wird zwischen Folien aus Metallen und Kunststoffen unterschieden, wobei der Anteil an Kunststofffolien im Markt eine dominierende Stellung einnimmt. So wird allein im Bereich der Kunststofffolien für das Jahr 2024 ein Absatz von ca. 250 Mrd. US-Dollar erwartet (1). Die Verwendung von Biopolymeren findet seit einiger Zeit ein verstärktes Interesse bei der Substitution erdölbasierter Produkte. Grund hierfür ist das steigende Bewusstsein über die Endlichkeit unserer Rohstoffe, einhergehend mit der Belastung unserer Umwelt durch Abfälle. Marktanalysen für das Jahr 2027 prognostizieren zugleich einen Umsatz für den globalen Cellulose Verpackungsfilm-Markt von über einer Milliarde US-Dollar (2). Dies bestätigt, dass aus dem Trendthema Nachhaltigkeit mittlerweile ein Grundkonsens unserer Gesellschaft geschaffen worden ist. Daher ist bei der Herstellung von Ge- und Verbrauchsgütern, insbesondere für jene mit einer kurzen Nutzdauer, der Einsatz nachwachsender Rohstoffe unverzichtbar. Im Bereich der Folienherstellung stellt die Verwendung von thermoplastischen Polymeren wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid sowie Polyester, unter Zuhilfenahme des Blasformprozesses, des Kalandrierens oder des Gießens den Stand der Technik dar (3).

Das Ziel des Vorhabens bestand in der Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses für die Herstellung von funktionalisierten Cellulosefolien nach dem Direktlöseverfahren. Das bisher marktdominierende Xanthogenatverfahren (Viskose) ist stark begrenzt in seiner Fähigkeit Zusatzstoffe ins Material einzubringen, wodurch Cellulosefolien bisher keine Möglichkeit hatten, mit funktionalisierten Folien auf Basis petrochemischer Polymere zu konkurrieren. Dazu wurden drei Teilprozesse – I-Folienziehen, II-Waschen und Nachbehandeln, III-Trocknung – separat erarbeitet und am Ende des Projektes zu einem Gesamtprozess zusammengeführt. Im Rahmen der Projektarbeiten sollten drei unterschiedliche Additive als funktionale Komponente auf ihre Verarbeitbarkeit zu Cellulosefolien hin untersucht werden:

1. Leitruß - leitfähig, abschirmend, färbend
2. Phasenwechselmaterial - thermoregulierend, depotbildend
3. Vitamin E - hautpflegend, antioxidativ

Der analytische Nachweis über die jeweiligen Funktionen war ebenfalls Gegenstand der Arbeiten im Projekt.

2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

2.1. Erweiterung der Anlage

Im Rahmen des Projekts wurde für den kontinuierlichen Folienziehprozess eine Breitschlitzdüse mit einer Schlitzlänge von 5 cm und einer Schlitzbreite von 250 µm gefertigt (s. Abbildung 1) Damit konnten Folien mit einer Breite von 25–45 mm (nass) und einer Dicke von 30–120 µm (nass) hergestellt werden.

Um einen stabilen Folienziehprozess zu gewährleisten wurde mit einem 40 µm Düsenfilter gearbeitet. Die Spinnlösung passierte nach dem Düsenaustritt, ähnlich wie beim Trockennassspinnprozess für Fasern, einen Luftspalt bevor sie das Fällbad erreichte. Um einen konstanten Abzug zu gewährleisten, wurde die Folie über eine separate Abzugseinheit gezogen. Während des gesamten Herstellungsprozesses musste eine ausreichend große Spannung der Folie in Maschinenrichtung sichergestellt werden. Ohne diese Folienspannung kommt es zur Faltenbildung, wodurch sowohl das Auswaschen als auch die Trocknung der Folien beeinträchtigt werden würde. Für die Versuche wurde daher

zwischen Abzugseinheit und Waschstrecke eine Kaskadenmimik realisiert und die Folie entsprechend darüber geführt. Dargestellt ist der gerätetechnische Aufbau für das Folienziehen in Abbildung 2. Vor Projektbeginn hatten die Galetten der Waschmodule eine Breite von 50 mm, davon ca. 5 mm Führungsrand. Sie waren für den Transport von Filamentsträngen ausgelegt und nicht ausreichend für die ebenfalls mit 50 mm Nennbreite gezogenen Folien. Für diese wurde ein geeigneter Satz austauschbarer 100 mm breiter Galetten gefertigt und angebracht, was exemplarisch in Abbildung 3 zu sehen ist.

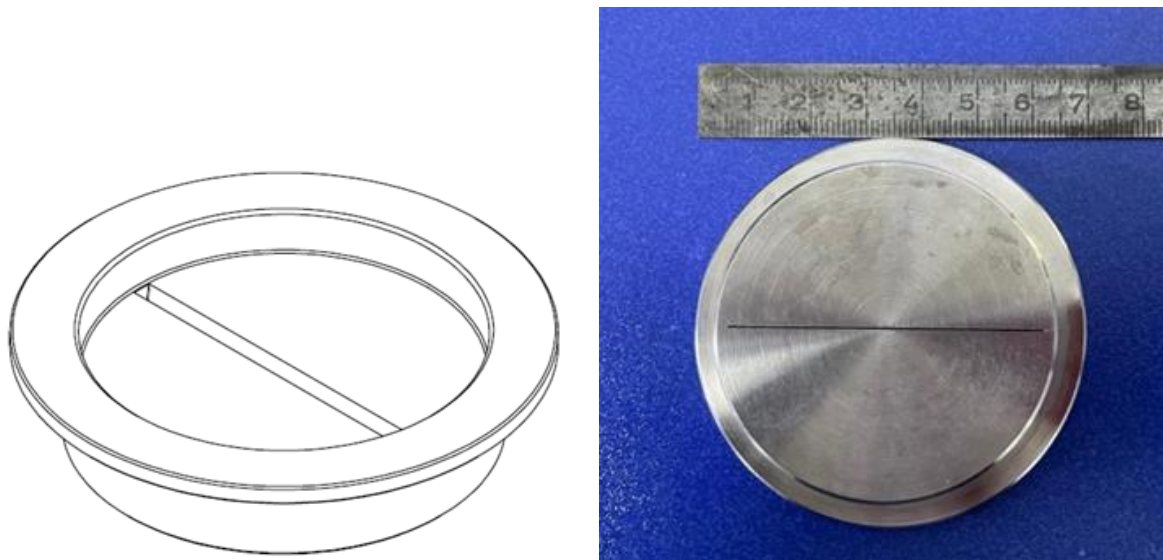


Abbildung 1: Zeichnung (links) des Düsenkörpers mit Breitschlitz für die Folienherstellung und Draufsicht der Außenseite (rechts)

Nachdem alle drei Teilprozesse einzeln entwickelt und optimiert wurden, erfolgte die Zusammenführung zu einer durchgehenden Pilotlinie. Die in Reihe geschaltete Anlage mit allen notwendigen Aggregaten zur Herstellung einer fertigen, getrockneten Folie ist in Abbildung 4 dargestellt. Es wurden Optimierungsversuche zur Verbesserung des Kompletzprozesses durchgeführt. Erst eine Feinjustierung der Folienführung und Abstimmung über die gesamte Linie führten zu reproduzierbaren Ergebnissen. Besonders Augenmerk muss darauf gelegt werden, dass keine Faltenbildung entlang der Prozesskette auftritt. Einmal entstandene Falten lösen sich im fortschreitenden Prozessgeschehen nicht mehr auf und beeinträchtigen die Qualität substantiell. Der Faltenbildung wurde vorgebeugt, indem die Folie in regelmäßigen Abständen über Stäbe geführt wurde, die laterale Spannung erzeugten und damit Falten in ihrer Entstehung wieder glätteten. Alle weiteren Folienversuche wurden mit einer entsprechenden Spannungsmimik durchgeführt (vgl. Abbildung 5).

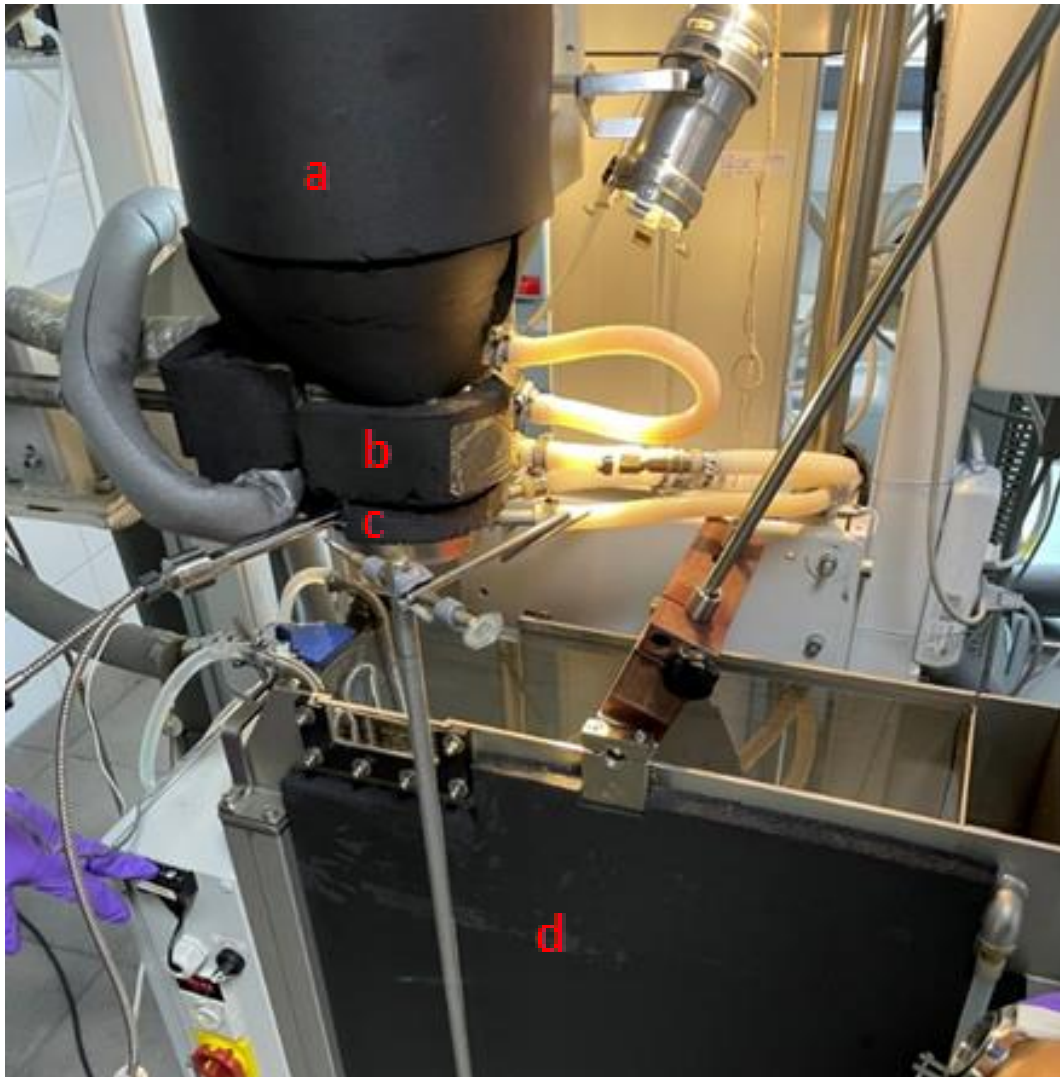


Abbildung 2: Equipment für die kontinuierliche Herstellung von Lyocellfolien mit (a) beheiztem Lösungsbehälter, (b) beheizter Spinnpumpe, (c) beheiztem Düsenpaket, (d) gekühltem Fällbad, (e) Abzugseinheit und (f) improvisierter Kaskadenmimik zum Erhalt der Folienspannung zwischen Abzugs- und Wascheinheit



Abbildung 3: Eines von fünf Waschmodulen der Nassstrecke mit verbreiterten Galetten für den Folien-transport



Abbildung 4: komplettierte Laborlinie mit (a) Lösungsbehälter, Pumpe und Fällbad, (b) Waschbädern und Glycerinbad, (c) Trocknermodul und (d) Wicklermodul

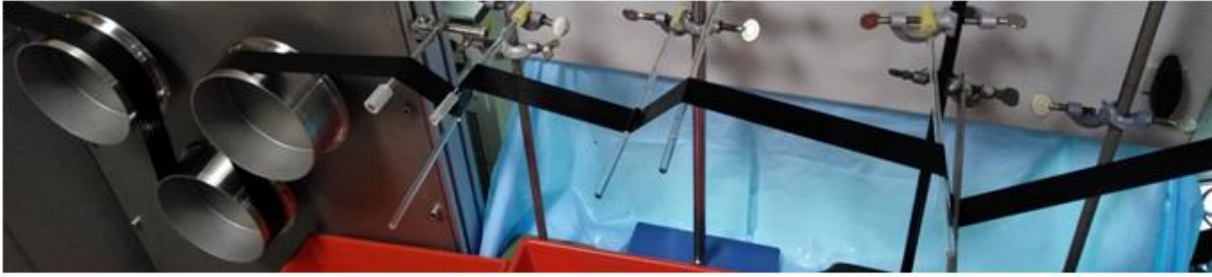


Abbildung 5: Herstellung leitfähiger, mit Ruß gefüllter Folien. Oben: Spannungsmimik zwischen Fällbad und Waschbädern. Mitte: Waschbäder und Folienführung. Unten: Umschlingung der Folien auf Heizgaletten

2.2. Erarbeitung von Lösungsrezepturen

Für die Versuche wurden unterschiedliche Zellstoffqualitäten (ZQ) bezogen, die sich chemisch betrachtet in ihren durchschnittlichen Polymerisationsgraden (degree of polymerisation, DP) unterscheiden:

- ZQ1 mit DP 590
- ZQ2 mit DP 774
- ZQ3 mit DP 657

Die Messung der DP erfolgte dabei nach der Cuoxam-Methode.

Um den Einfluss der jeweiligen DP auf die rheologischen Eigenschaften einer Spinnlösung mit N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) sichtbar zu machen, wurden Lösungen mit gleichen Feststoffkonzentrationen an Zellstoff hergestellt und durch Oszillationsversuche am Rheometer charakterisiert. Gemessen wurde die Nullscherviskosität bei 85 °C, was der Verarbeitungstemperatur der Lösung entspricht.

Die Löseversuche zeigten, dass mit allen Zellstoffqualitäten stabile Spinnlösungen im Konzentrationsbereich 9–12 Ma.-% herstellbar sind. Die verschiedenen DP wirken sich jedoch deutlich auf die jeweiligen Nullscherviskositäten der Spinnlösungen aus, sodass bei ZQ2 und ZQ3 im Vergleich zu ZQ1 mit geringeren Zellstoffkonzentrationen gearbeitet werden muss, um vergleichbare rheologische Eigenschaften zu erhalten. Da unter Industriebedingungen die Menge der pro Zeiteinheit produzierten Folie umso größer ist, je höher die Konzentration der Lösung ist, wurde ZQ1 für alle weiteren Versuche verwendet.

Die hergestellten Lösungen wurden anschließend über eine Handrakerl zu Flachfolien verarbeitet. Dabei zeigte sich, dass die Verarbeitung von Spinnlösungen mit einem Feststoffgehalt > 9 Ma.-% kaum mehr möglich war. Ab Feststoffgehalten > 10 Ma.-% wird durch die resultierenden hohen Viskositäten ein Ausrakeln der Spinnlösung zu Filmen unmöglich. Die Fällung der Filme zu Folien erfolgte in destilliertem Wasser mit einer Verweildauer von fünf Minuten. Um den Einfluss von Weichmachern auf das Schrumpfverhalten und die Funktionalitäten zu evaluieren, wurden die Folien im Anschluss sowohl mit Wasser als auch mit einer Mischung aus Wasser und Glycerin für 12 Stunden nachbehandelt. Die Trocknung der Flachfolien erfolgte in einer Thermopresse, bei Oberflächentemperaturen der Heizplatte von ca. 150 °C und einer Trocknungsdauer von zwei Minuten. Bei der Verwendung eines Nagelrahmens kommt es zu einer unnötig langen Trocknungsdauer von > 12 Stunden, einhergehend mit einem bidirektionalen Flächenschrumpf, der jedoch bei einer

vorangestellten Behandlung mit Glycerinlösung geringer ausfiel als bei den nicht mit Weichmachern behandelten Flachfolien.

Die Additive wurden online durch verschiedene Lieferanten bezogen. Für die Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit wurde das Produkt Printex L der *Fa. Orion Engineered Carbons GmbH*, für die Einstellung thermoregulierender Eigenschaften das Produkt Parafol 18-97 (P18) der *Fa. Sasol Germany GmbH* und als hautpflegende Komponente α -Tocopherylacetat (Vit. E) der *Fa. MP Biomedicals* über VWR ausgewählt. Anorganische Additive wie Printex L können bei der Lösungsherstellung direkt eingearbeitet und zu Formkörpern weiterverarbeitet werden. Lipophile Zusatzstoffe müssen hingegen durch Zugabe von Zusatzstoffen wie Dispergierhilfsmitteln und anorganischen Bindemitteln erst in der flüssigen Phase fein verteilt und anschließend bei der Koagulation der Cellulose im Fällbad physikalisch im Cellulosenetzwerk angebonden werden. Aus diesem Grund wurden pro Additiv initial drei Versuche mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Für Printex L wurden die Einwaagen so gewählt, dass in den späteren Folien die Feststoffkonzentrationen an Leitruß 20 Ma.-%, 30 Ma.-% und 50 Ma.-% betragen. Bei den flüssigen Additiven wurden deren Feststoffkonzentrationen auf 5 Ma.-%, 10 Ma.-% und 15 Ma.-% definiert und entsprechende Versuche durchgeführt.

Die Einarbeitung von Leitruß in eine Cellulosespinnlösung war bis zu 100 Ma.-% bezogen auf Cellulose, oder 50 Ma.-% Feststoffkonzentration möglich. Allerdings ergab sich durch den hochkonzentrierten Einsatz an Leitruß ein deutlicher negativer Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften der Spinnlösung, sodass höhere Konzentrationen für einen Spinnprozess nicht zu empfehlen sind. Die Einarbeitung von P18 und Vit. E in eine Spinnlösung aus Zellstoff und NMMO war ohne weitere Zusatzstoffe nicht möglich, da es aufgrund des lipophilen Charakters der Zusatzstoffe zu Entmischungen bei der Lösungsherstellung kam. Erst durch den Einsatz von Bentoniten als Viskositätsvermittler und Schichtsilikaten als Bindemittel gelang die Herstellung einer homogenen Cellulosespinnlösung. Dabei konnten maximale Konzentrationen der funktionellen Additive von bis zu 90 Ma.-% bezogen auf Cellulose in der Lösung realisiert werden, was einer späteren Feststoffkonzentration in der Folie von ca. 40 Ma.-% entspricht. Einen negativen Einfluss auf das Zersetzungsverhalten der Spinnlösungen konnte unabhängig von der jeweiligen Konzentration bei Printex L nicht festgestellt werden. Bezüglich der Lösungsstabilität von mit Parafol 18 additivierten Cellulosespinnlösungen (Phasenwechselmaterial und Träger für Tocopherylacetat) gab es ebenfalls keine Beeinträchtigung bzw. Einfluss des Paraffins auf den Abbau von NMMO. Die ermittelten Onset-Temperaturen lagen im Normbereich (vgl. Abbildung 6). Unkritische Onset-Temperaturen von reinen Celluloselösungen auf Basis von NMMO befinden sich im Bereich von 155 ± 10 °C. Damit beeinträchtigen die Additive nicht die Stabilität des Lösemittels und damit die Sicherheit des Prozesses.

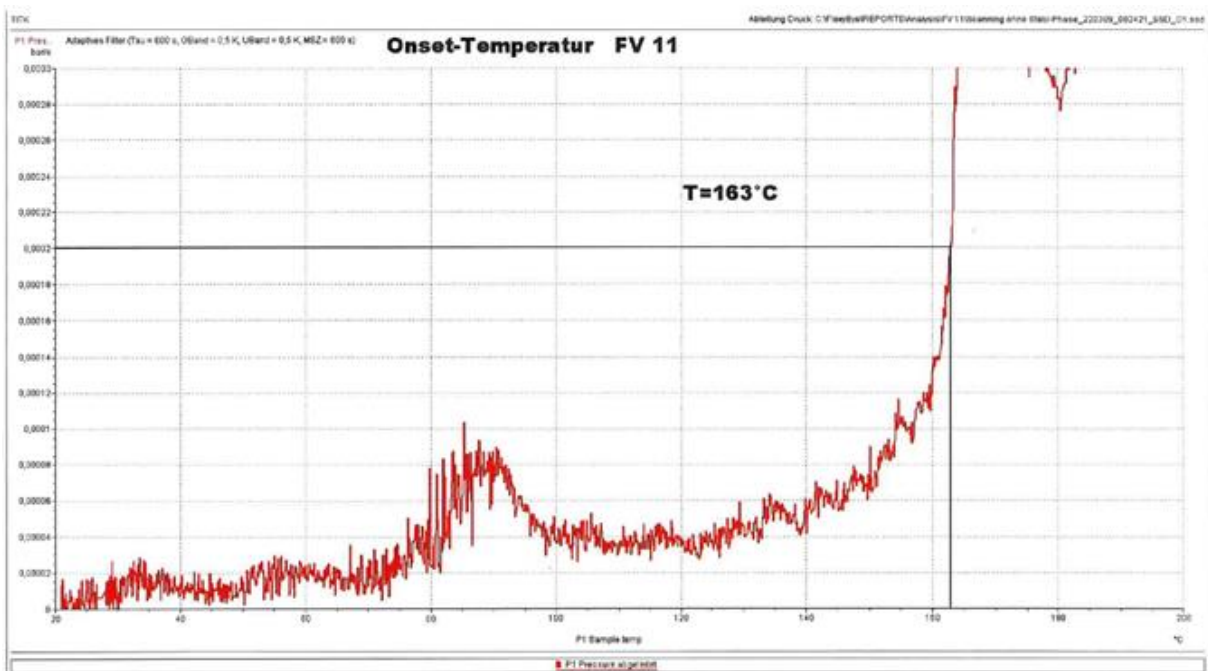
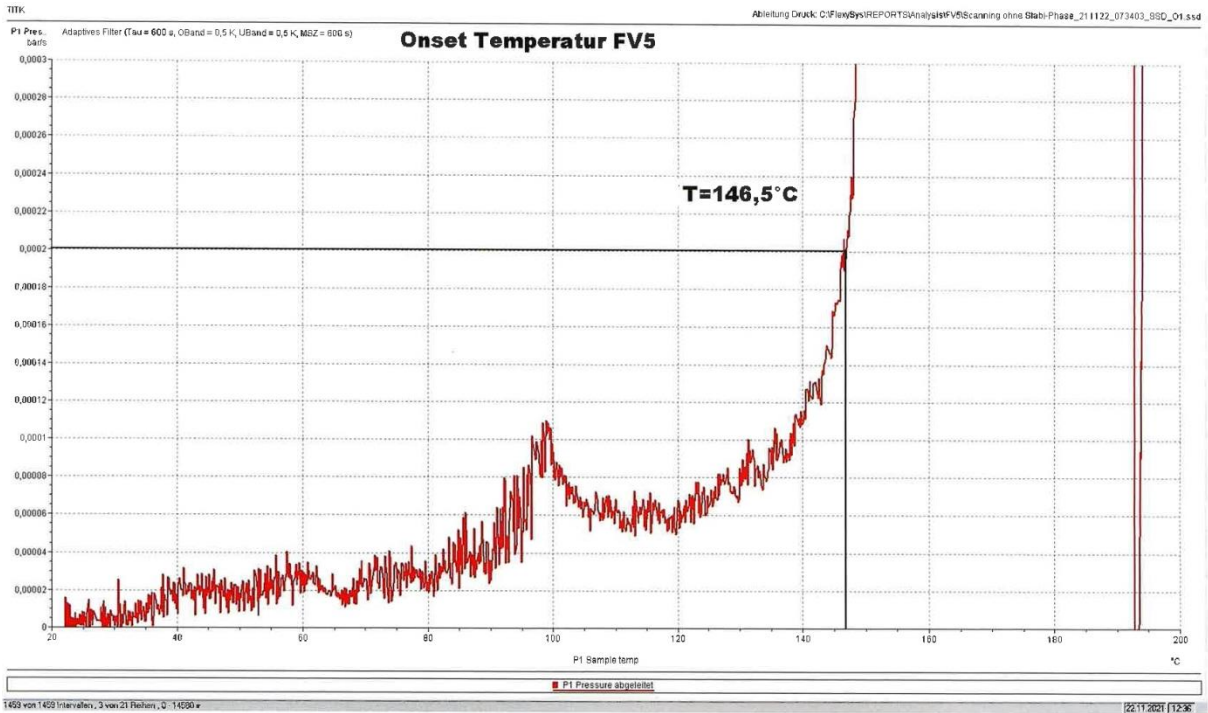


Abbildung 6: Ermittlung der onset-Temperaturen. Oben an der NMMO-Spinnlösung mit 50 % Leitruß Printex L, unten an der NMMO-Spinnlösung mit 18,75 % Parafol 18

2.3. Optimierung des kontinuierlichen Folienherstellungsprozesses

Das Auswaschen der Folie auf der Nassstrecke erfolgte bei Waschbadtemperaturen von zunächst 80 °C. Eine Reduzierung der Wassertemperatur auf 50 °C zeigte jedoch die gleiche Wirksamkeit hinsichtlich des Auslaugens des Lösemittels. Ebenso konnte eine ausreichende Weichmachung mit Glycerin bei Prozessgeschwindigkeiten von bis zu 14 m·min⁻¹ sichergestellt werden.

Auf dem Walzentrockner wurden verschiedene Kombinationen von Galettentemperatur und Abzugsgeschwindigkeit untersucht. Aufgrund der geringen Dicken der Folien sind moderate Oberflächentemperaturen von 90 °C ausreichend. Die spiralförmig verlaufenden Vertiefungen in der Galettenoberfläche, welche initial zur Aufspreizung der Folie gedacht waren, wirkten ebenfalls als Leitgräben für Wasserdampf, der sonst unter der Folie verbleiben und damit den Kontakt zwischen Folie und Galettenoberfläche unterbrechen würde. Bei der Trocknung der Folien kommt es zu einem Schrumpf in allen drei Dimensionen. Dabei kann der Längsschrumpf (Schrumpf in Maschinenrichtung) durch entsprechende Zugkräfte bei der Trocknung weitgehend kompensiert werden. Eine komplette Kompensierung erwies sich als nicht möglich; es trat stets ein Minimum an Längsschrumpf auf. Werden alle Galetten mit gleicher Geschwindigkeit betrieben, wird die Folie somit effektiv unter Dehnung gestellt, was Faltenbildung in Querrichtung und Risse zur Folge hat. Querschrumpf (Schrumpf in der Folienbreite) lag im Bereich 7–13 %, wohingegen der Schrumpf in der Folienstärke zwischen 62–75 % lag.

Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels Zugprüfung nach DIN EN ISO 527-3 gemessen. Die ermittelten Werte der ersten Lyocellfolien ohne und mit Glycerin als Weichmacher sind gegenübergestellt in Tabelle 1.

Tabelle 1: Mittelwerte der Maximalreißkraft σ_m und der Dehnung bei Maximalkraft ϵ_m der durch händisches Rakeln hergestellten Lyocellfolien

	Lyocellfolie ohne Präparation		Lyocellfolie mit Präpara- tion mit Glycerin	
	σ_m / MPa	ϵ_m / %	σ_m / MPa	ϵ_m / %
Mittelwert	76,5	12	63,5	14
Standardabweichung	11,30	1	7,43	1
Varianz / %	14,80	6,1	11,69	6,95

Die von Hand gerakelten, mit Glycerin weichgemachten Folien weisen im Vergleich zu den unpräparierten eine um 17 % geringere Festigkeit auf. Die Dehnung fällt hingegen um ca. 17 % höher aus. Verglichen mit den Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Cellophanfolien liegen die mechanischen Eigenschaften der Lyocellfolien noch deutlich darunter. Die Vermutung, dass noch Optimierungsreserven bei der Verstreckung im Luftspalt existieren, wurde in nachfolgenden Versuchen mit mechanischem Abzug bestätigt (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Mittelwerte der Maximalreißkraft σ_m und der Dehnung bei Maximalkraft ϵ_m der maschinell gezogenen Lyocellfolien, mit Glycerin präpariert

	σ_m / MPa	ϵ_m / %
Mittelwert	173	8,1
Standardabweichung	14,7	1,46

Die Zugfestigkeit maschinell gezogener Folien übertrifft die Werte handgerakelter Folien um mehr als 270 %, jedoch liegen die Werte für die Reißdehnung der gezogenen Folien mehr als 60 % unter denen von gerakelten Folien. Es ist eine allgemeine Regel der Werkstofftechnik, dass Zugfestigkeit und Reißdehnung negativ korrelieren. Die Zugfestigkeit übersteigt jene von Cellophan, PE, PP, PVC, PET und Reinaluminium, also aller gängigen Verpackungsfolien; die Bruchdehnung fällt im Vergleich jedoch geringer aus (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3: Zugfestigkeit und Bruchdehnung konkurrierender Folienmaterialien

	Cellophan (4)	PE-LD (5)	PP (6)	PVC (rein) (7)	PET (8)	Aluminium (9)
σ_m / MPa	120	13	36	19	150	95
ϵ_m / %	22	630	8	136	79	2

Maschinell gezogene Folien mit einem Feststoffgehalt von 50 Ma.-% Leitruß wurden ebenfalls auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 4 dargestellt. Die hohe Beladung mit Ruß verringert die Maximalreißkraft σ_m um mehr als 50 %. Dennoch liegen die mechanischen Eigenschaften der leitfähigen Folie nicht unter denen der Konkurrenzfolien.

Tabelle 4: Mittelwerte der Maximalreißkraft σ_m und Dehnung bei Maximalkraft ϵ_m von mit Ruß gefüllten Lyocellfolien. Alle Proben wurden durch Glycerinlösung gezogen und nach Trocknung getestet

	Längs zur Zugrichtung		Quer zur Zugrichtung	
	σ_m / MPa	ϵ_m / %	σ_m / MPa	ϵ_m / %
Mittelwert	75	10	13,6	14
Standardabweichung	16,5	2	2,74	2

Bemerkenswert ist die Schrumpfung der Folien während der Trocknung. Solche, die mit Leitruß gefüllt sind, bleiben glatter und ziehen sich weniger in der Breite zusammen. Der Ruß wirkt im Nebeneffekt formstabilisierend auf Cellulosefolien, da es zusätzliche Trockensubstanz einbringt ohne die Viskosität der Lösung drastisch zu erhöhen. Zugleich macht es die Folien jedoch anfälliger gegenüber Rissen, so dass die Prozessgeschwindigkeit reduziert werden musste, um destruktiv wirkende mecha-

nische Belastung zu vermeiden. Die Herstellung einer mit Leitruß gefüllten Lyocellfolie an den einzelnen Teilprozessen ist dargestellt in Abbildung 5.

Im Projektantrag wurden konkrete Zielwerte für die mechanischen Kennwerte angegeben. Diese, und die jeweils besten tatsächlich erzielten Ergebnisse, sind gegenübergestellt in Tabelle 5. Insbesondere die Werte aus dem Zugversuch quer zur Herstellungs-Zugrichtung fielen gering aus. Wahrscheinliche Ursache sind die entlang der Zugrichtung verlaufenden Falten in den Folien, die bisher nicht verhindert werden konnten. Sie stellen Schwachpunkte für Mikrorisse dar. Ähnlich wie Cellophan verhält sich die Lyocellfolie mechanisch stark in der Fläche aber schwach an Anrissen.

Tabelle 5: Vergleich der zum Projektziel gesetzten und tatsächlich erreichten mechanischen Kennwerte. Angegeben sind jeweils Bestwerte, die an unterschiedlichen Folien gemessen wurden

	Längs zur Zugrichtung		Quer zur Zugrichtung	
	Ziel	erreicht	Ziel	erreicht
Reißdehnung ϵ_m in %	18	12 ± 6	55	14 ± 2
Zugfestigkeit σ_m in MPa	120	173 ± 15	55	13,6 ± 2,7

2.4. Funktionale Eigenschaften der Folien

Um die Folien aus reiner Cellulose auf ihre Porosität zu testen, wurden Intrusionsversuche mit Quecksilber nach ISO 15901-1 durchgeführt. Die dazugehörige Intrusionskurve ist in Abbildung 7 dargestellt. Bis zu einem Enddruck von 207 MPa wurde kein Intrusionspunkt festgestellt, was auf ein Fehlen einer offenen Porosität hindeutet. Eine allmähliche Verdichtung des Materials trat ebenfalls nicht ein, sodass die geschlossene Porosität im einstelligen Prozentbereich liegen muss. Damit ist Diffusion die einzige Möglichkeit eines möglichen Stofftransports von der einen auf die andere Seite der Folie.

Zwar bringt jede funktionalisierte Folie Herausforderungen während des Zieh- Wasch- und Trockenprozesses mit sich, jedoch konnte gezeigt werden, dass die Funktionen den Herstellungsprozess überdauern.

Es kann sicher gesagt werden, dass die gesamte Rußbelastung der Lösung in den Folien verblieben ist, da keine schwarzen Verfärbungen von Bädern oder Oberflächen auftraten.

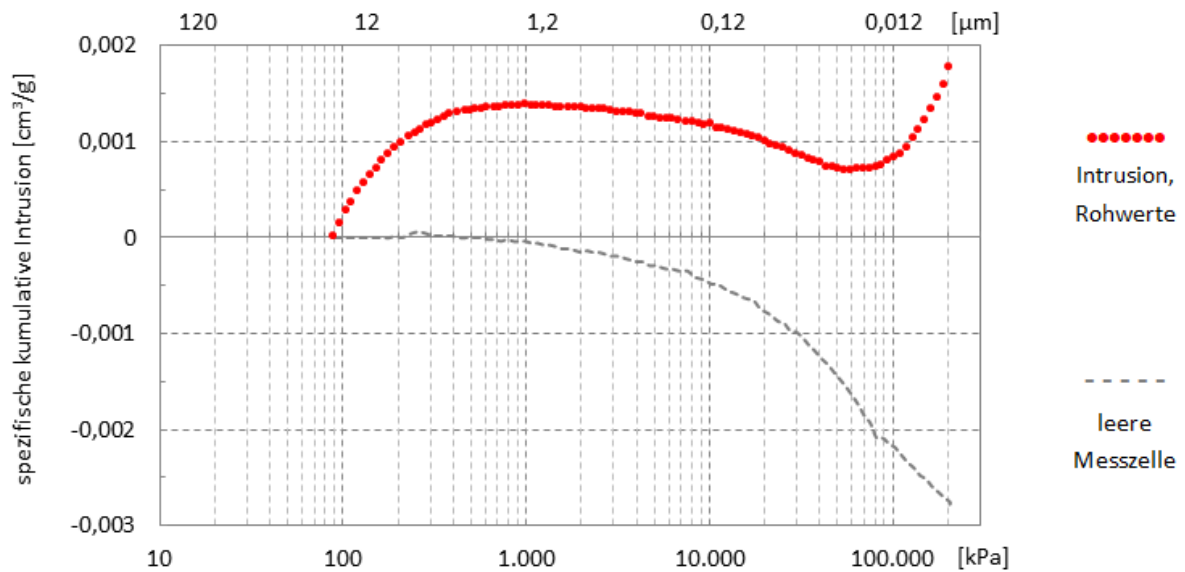


Abbildung 7: Intrusionskurve aus Quecksilberporosimetrie von reinen Cellulosefolien, spezifische kumulative Intrusion [cm³/g] über Druck [kPa]

Für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der mit Leitruß additvierten Cellulosefolien wurden die spezifischen elektrischen Durchgangswiderstände aus den gemessenen Werten der Folie nach Formel 1 berechnet:

$$\text{Formel 1: } \rho_D = \frac{R \cdot b \cdot d}{l}, \text{ in } [\Omega \cdot \text{cm}]$$

R= elektrischer Widerstand [Ω]

l= definierte Folienlänge L (hier 10 cm)

b = Folienbreite [cm]

d = Foliendicke [cm]

Die elektrischen Widerstände wurden mit dem Widerstandsmessgerät *Milli-TO3* (vgl. Abbildung 8) und bei einer Raumtemperatur von 21 °C und einer relativen Feuchte von 45 % für 60 s gemessen. Die Ergebnisse aus den Berechnungen der spezifischen elektrischen Durchgangswiderstände als Funktion der Additivkonzentration sind dargestellt in Abbildung 9.

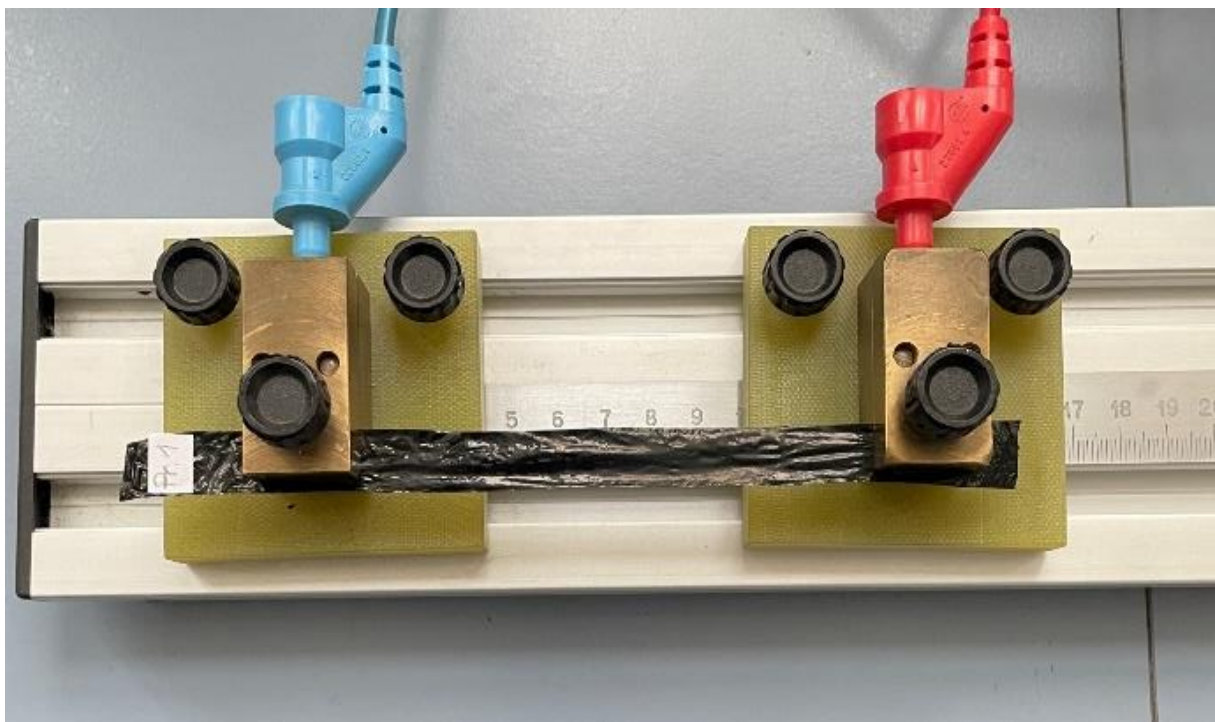
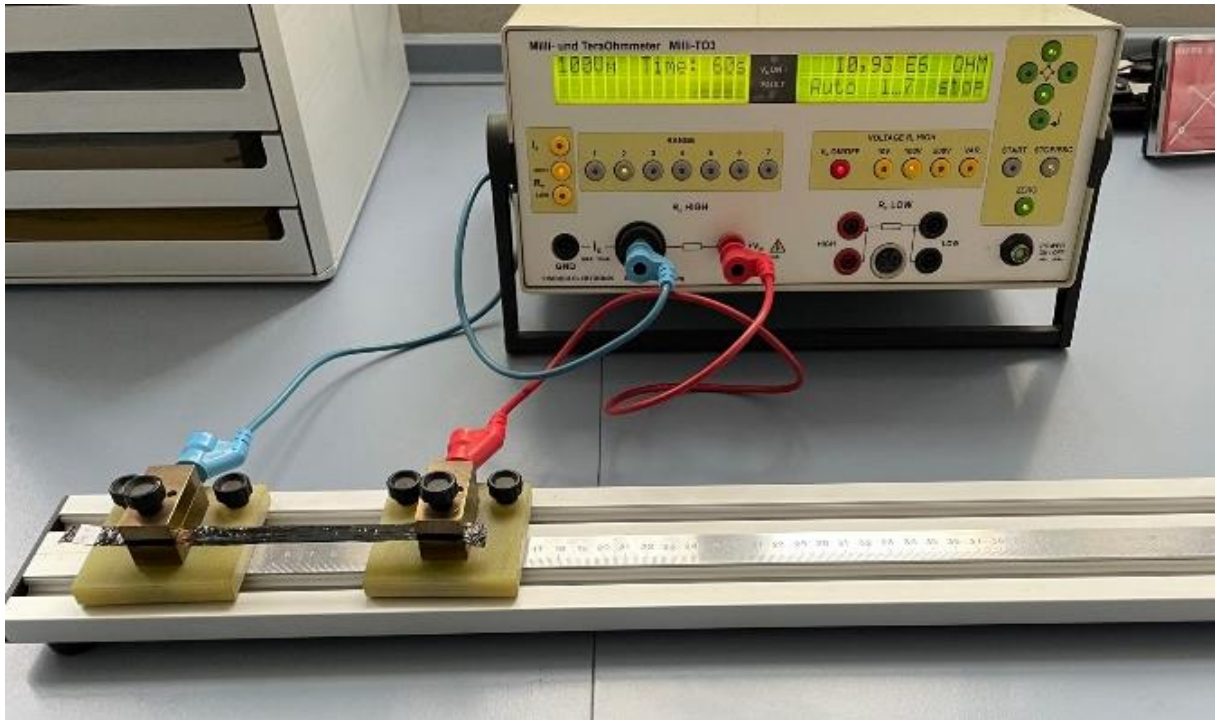


Abbildung 8: Messgerät Milli-TO3 und zwei sich im definierten Abstand befindlichen Elektroden zur Messung des Durchgangswiderstands

Mit steigender Rußkonzentration ist ein gleichzeitiger Abfall des spezifischen elektrischen Durchgangswiderstands in der Cellulosefolie feststellbar. Der Vergleich zwischen einer Probe mit und ohne Weichmacher zeigt, dass der Einsatz von Weichmachern zu einer relativen Erhöhung der spezifischen elektrischen Durchgangswiderstände und somit zur Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit führt.

Dieser Effekt wird durch das Auseinanderdrücken der Celluloseketten und der einzelnen Additivpartikeln durch das Weichmachermolekül hervorgerufen. Ab einer Feststoffkonzentration von 50 Ma.-% kann der Abfall der Leitfähigkeit durch die Quellwirkung des Weichmachers durch die höhere Anzahl an leitfähigen Partikeln in der Cellulosematrix kompensiert werden.

Maschinell gezogene Folien weisen geringere Durchgangswiderstände auf als von Hand gerakelte (vgl. Tabelle 6). Wieder wird die verbesserte Perkolation von Rußpartikeln vermutet. Beim Rakeln wird ein Reservoir an Lösung vor der Rakel her geschoben und als durch Haftung an der Unterlage fixierter Film abgeschieden, wonach die Formgebung abgeschlossen ist. Beim Ziehen hingegen wird aus dem Reservoir in der Düse ein kurzzeitig frei hängender Film extrudiert, welcher durch die Kraft der Abzugsvorrichtung weiter in die Länge gezogen wird. Die Dicke des Films verringert sich, sodass die Rußpartikel dichter zusammenrücken und eine größere Zahl Berührungspunkte untereinander finden. Dabei neigen Rußpartikel als dreidimensionale Objekte dazu, sich so zu orientieren, dass sie den geringsten Widerstand der Strömung erfahren. Letztere ist in diesem Fall die Längendehnung der viskosen Masse; die Orientierung mit dem geringsten Strömungswiderstand ist in der Regel diejenige mit dem geringsten Querschnitt. Es wird daher vermutet, dass die Rußpartikel sich anisotrop mit der Dehnungsrichtung anordnen, was der Leitfähigkeit besonders in dieser Richtung förderlich ist. Der im Projekt erreichte Bestwert von $1,82 \cdot 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ liegt in der Größenordnung von Halbleitermaterialien und liegt damit im Bereich der Leitfähigkeit von reinem, amorphem Graphit (10).

Tabelle 6: Vergleich des spezifischen elektrischen Durchgangswiderstands ρ_D von gerakelten und gezogenen Folien mit unterschiedlicher Rußbeladung und Dicke, alle mit Glycerin behandelt

Typ	Rußgehalt %	Dicke μm	Durchgangswiderstand ρ_D $\Omega \cdot \text{cm}$
Gerakelt	20	80	$8,94 \cdot 10^8$
	30	80	$3,66 \cdot 10^6$
	50	80	$4,21 \cdot 10^0$
Gezogen	50	170	$3,83 \cdot 10^0$
	50	30	$1,82 \cdot 10^0$

Verlauf des spezifischen elektrischen Durchgangswiderstands ρ_D in Cellulosefolien in Abhängigkeit an verwendeten Leitruß

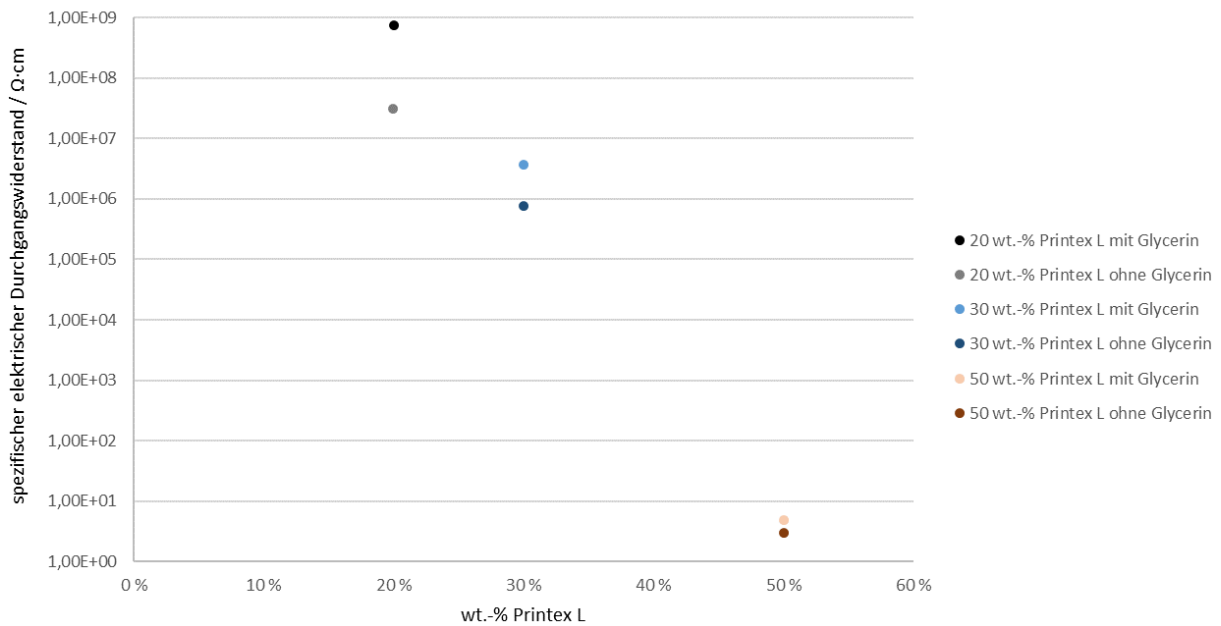


Abbildung 9: Darstellung der spezifischen elektrischen Durchgangswiderstände von Cellulosefolien in Abhängigkeit der Konzentration an Leitruß in den Folien und des Einsatzes eines nachträglich eingebrachten Weichmachers

Um die Wärmespeicherkapazität der Lyocellfolien mit Phasenwechselmaterial als funktionelle Komponente zu bewerten wurde die dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind graphisch in Abbildung 10 dargestellt. Dabei fällt auf, dass es nur einen sehr geringen Einfluss des Glycerins auf die Schmelzenthalpie des PCM in der Folie gibt. So wurde in der zweiten Aufheizung bei der Folie ohne Glycerin eine Enthalpie von $27,67 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ und bei der Folie mit Glycerin $25,94 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ gemessen. Dies entspricht etwa 12 % der Schmelzenthalpie von reinem Parafol 18 (Schmelzenthalpie von ca. $230 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$). Ausgehend von 18,75 Ma.-% Parafol 18 und eines gleich hohen Anteils an silikatischer Stabilisierung in der Lyocellfolie werden ca. 64 % der maximal möglichen Wärmespeicherkapazität erreicht.

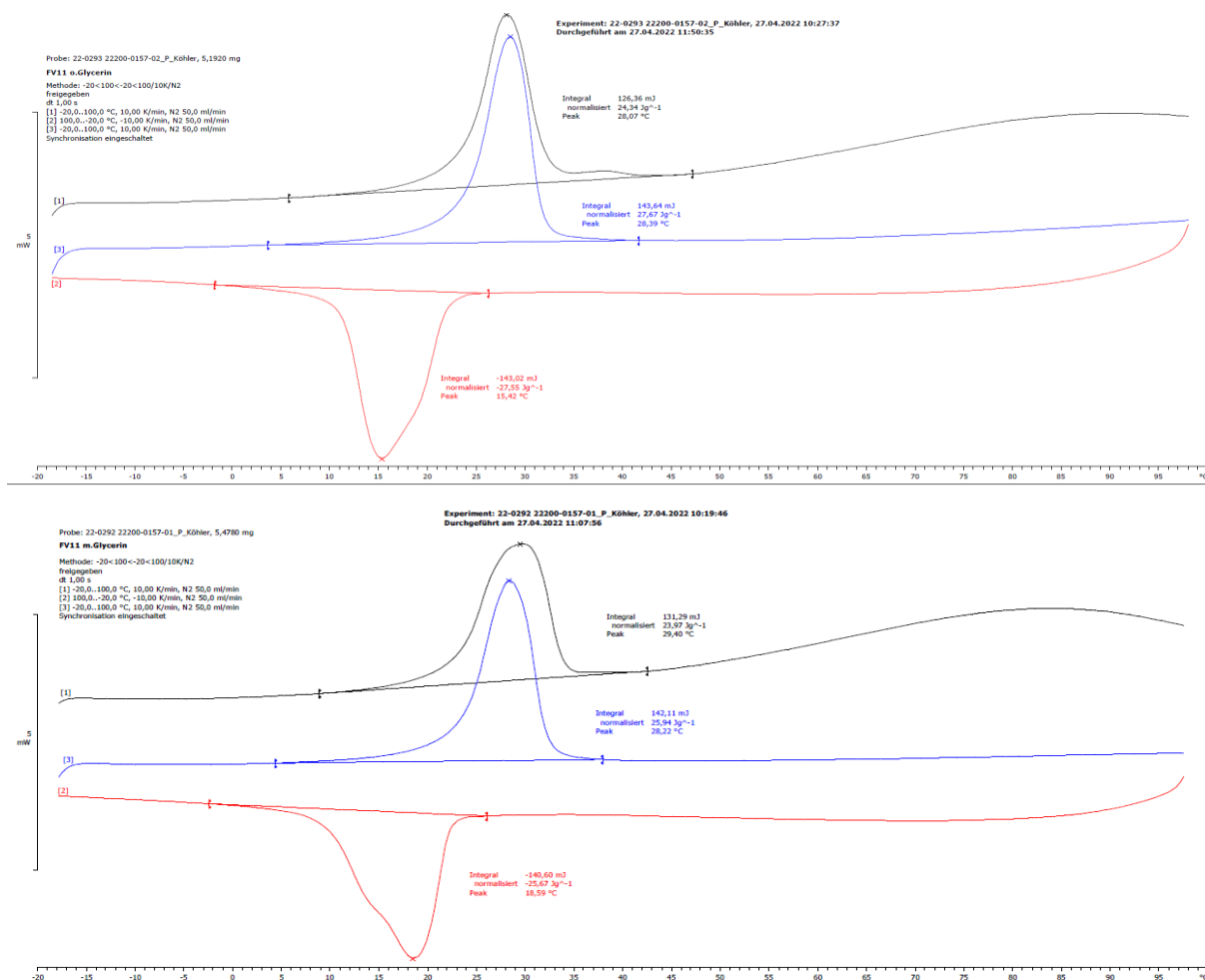


Abbildung 10: Darstellung der DSC-Thermogramme mit 1. und 2. Aufheizung und einer Abkühlung dazwischen; Messung der Folie mit 18 % Parafol 18 ohne Glycerin (oben) und mit Glycerin (unten)

Aus den mit Tocopherylacetat (Provitamin E) beladenen Folien wurde mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktion der tatsächliche Anteil in der Folie bestimmt. Von den bei der Lösungsherstellung eingebrachten 15 Ma.-% Tocopherylacetat wurden noch 12,4 Ma.-% bzw. 0,19 Ma.-% Tocopherol wiedergefunden (vgl. Tabelle 7). Die Umwandlung zum Tocopherol resultiert aus einer während des Prozesses stattfindenden Deacetylierung.

Tabelle 7: Verbleibender Gehalt an nutzbaren Tocopherolen in gezogenen, gewaschenen und getrockneten Folien

	Tocopherylacetat	Tocopherol
	%	%
Mittelwert	12,4	0,19
Standardabweichung	0,8	0,007

3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages

Die Aufgaben, welche im Antrag formuliert sind, wurden vollumfänglich abgearbeitet. Die dabei erzielten Ergebnisse grenzen sich vom bestehenden Stand der Forschung ab und bieten gleichzeitig die Grundlage für weiterführende Untersuchungen zur kontinuierlichen Herstellung funktionalisierter Folien und Membranen mit Blick auf eine Maßstabsvergrößerung.

Es wurden erfolgreich Lösungsrezepturen für drei unterschiedliche Funktionalisierungen ausgearbeitet und diese anschließend auf einer kontinuierlich arbeitenden Anlage zu Folienstreifen gezogen. Diese konnten rissfrei von Lösemittel frei gewaschen und anschließend getrocknet werden. Allen drei Typen funktionalisierter Folien wurde nachgewiesen, dass sie nach Abschluss des Prozesses ihre beabsichtigten Eigenschaften aufwiesen. Damit konnten die im Antrag genannten Ziele vollständig erfüllt werden.

4. Darstellung der Innovationspotenziale und Applikationsmöglichkeiten

Der Markt cellulosischer Folien wird bisher von Cellophan beherrscht. Dieses wird im Xanthogenatverfahren hergestellt, bei dem Natronlauge, Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff eingesetzt werden. Die Einarbeitung von Zusatzstoffen ist schwierig, da diese entweder durch die eingesetzten Chemikalien angegriffen werden oder die chemische Reaktion stören können. Die Herstellung von Cellulosefolien nach dem Lyocellverfahren benötigt im Vergleich keine aggressiven Chemikalien. Die tragende Komponente, N-Methylmorpholin-N-Oxid, ist nicht gesundheitsgefährdend und kann im Prozess bis zu 99,5 % zurückgewonnen werden. Da es sich um einen physikalischen Löse- und Fällprozess handelt, können Zusatzstoffe in Lösung und Folie eingearbeitet werden, wodurch man in die Lage versetzt wird den Formkörpern permanente Funktionalitäten zu verleihen und damit an Bedarfe neuer Märkte im Bereich der Folien und Membranen adressieren kann.

Nachdem in diesem Projekt die Grundlagen der Technologie erarbeitet wurden, werden sich weitere Arbeiten auf zweierlei Forschungsobjekte konzentrieren können.

Zum einen besteht bei der Prozessgestaltung weiteres Entwicklungspotential, da insbesondere das bereits zum Antrag des Projekts erwartete Problem der Folienschrumpfung nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte. Knittrige Folien stellen für die meisten Anwendungen ein Ausschlusskriterium dar. Dieses Problem könnte Anlagentechnisch gelöst werden, jedoch ist eine Verbesserung des

bestehenden Prozesses, sowohl für die Forschungseinrichtung als auch den späteren Anwender, der Anschaffung einer weiteren Spezialanlage vorzuziehen.

Zum anderen bietet sich die Entwicklung weiterer Typen funktionalisierter Folien an. Am TITK wurden bereits eine Vielzahl weiterer funktionaler Additive in Lyocellfasern eingebracht als in diesem Projekt untersucht wurden. Es liegt nahe, diese ebenfalls in Folien einzubringen, beispielsweise insektenabstoßende Mittel, antimikrobielle Wirkstoffe oder piezoelektrische Keramik. Die Applikationsmöglichkeiten der Technologie sind abhängig von den Eigenschaften der hergestellten Folien.

5. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen

Die Vorstellung von Projektergebnissen erfolgte im Rahmen der Jahrestagung des wissenschaftlichen Beirates des TITK im Jahr 2024 sowie in einer Vielzahl allgemeiner Vorträge über die Trocken- / Nassverformungskompetenz von nativen Polymeren vor verschiedenen Firmen. Geplant ist die Vorstellung der Arbeitsergebnisse auf der Homepage sowie im Jahresbericht 2024 des TITK. Eine wissenschaftliche Veröffentlichung in einem Open Access Fachjournal, z.B. *Springer Cellulose* oder *Elsevier Journal of Membrane Science* wird angestrebt. Weitere Vortrags- und Posterpräsentationen im Rahmen kommender nationaler oder internationaler Tagungen und Messen wie GFC in Dornbirn oder Cellulose Fibre Conference Köln sind angestrebt.

Literaturverzeichnis

1. **Welt.** Marktstudie Kunststofffolien. [Online] Ceresana, 04 2017.
<https://www.ceresana.com/de/marktstudien/verpackung/kunststoff-folien-welt/ceresana-marktstudie-kunststoff-folien-welt.html>.
2. Global Cellulose Film Packaging Market Overview. [Online]
<https://www.researchnester.com/reports/cellulose-film-packaging-market/761>.
3. **Nentwig, Joachim.** *Kunststoff-Folien : Herstellung, Eigenschaften, Anwendung.* ISBN 978-3-446-40390-1. München : Carl Hanser Verlag, 2006.
4. **Leppänen, Ilona, et al., et al.** Enzymatic Degradation and Pilot-Scale Composting of Cellulose-Based Films with Different Chemical Structures. *Journal of Polymers and the Environment.* 2020, Bd. 28.
5. **Szlachetka, Olga, et al., et al.** Low-density polyethylene (LDPE) building films – Tensile properties and surface morphology. *Journal of Building Engineering.* 2021, Bd. 44.
6. **Shimadzu Deutschland GmbH.** Tensile Strength of Polypropylene. [Online] [Zitat vom: 09. 09 2024.] <https://www.shimadzu.de/industries/engineering-materials/film/polypropylene/index.html>.
7. **Patil, Sangram Shamrao und Jena, Hara Mohan.** Performance assessment of polyvinyl chloride films plasticized with Citrullus lanatus seed oil based novel plasticizer. *Polymer Testing.* 2021, Bd. 101.
8. **Shimadzu Deutschland GmbH.** Tensile Testing for PET Films. [Online] [Zitat vom: 09. 09 2024.] <https://www.shimadzu.eu/industries/engineering-materials/film/pet/index.html>.
9. **ALUJET GmbH.** Technisches Datenblatt Aluminiumfolie. [Online] [Zitat vom: 09. 09 2024.] https://www.alujet.de/cms/upload/Downloads_Technische-Daten/ALUJET_GmbH_Aluminiumfolie_technische_Daten.pdf.
10. **Serway, Raymond A.** *Principles of Physics.* Fort Worth : Saunders College Pub., 1998. 978-0-03-020457-9.