

Titel

Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhren beim Papierbildungsprozeß

D. Ferse, M. Fiedler

Inhalt

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Zusammenfassung | 2 |
| 2 | Abstract | 4 |
| 3 | Einleitung..... | 6 |
| 4 | Material und Methoden | 8 |
| 5 | Ausgewählte Ergebnisse - Einsatz von Carbon-Nanotubes im Papierbildungsprozeß.. | 9 |
| 6 | Darstellung der Innovationspotentiale und Applikationsmöglichkeiten..... | 15 |

1 Zusammenfassung

| | |
|---------------------------|--|
| Thema | Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhren beim Papierbildungsprozeß. |
| Ziel des Projektes | <p>Im Forschungsprojekt ist die Entwicklung von Papieren geplant, die zusätzlich zu den Standardkomponenten Kohlenstoff-Nanoröhren enthalten. Diese Arbeiten wurden mit dem Ziel durchgeführt, die positiven Eigenschaften der CNT auf das Papier zu übertragen. Da sich Kohlenstoff-Nanoröhren durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine enorme mechanische Belastbarkeit auszeichnen, soll dieser Zusatz insbesondere diese Eigenschaften des Papiers positiv beeinflussen.</p> <p>Hauptaugenmerke der Arbeiten in diesem Projekt liegen insbesondere in der möglichst vollständigen Dispergierung der Nanoröhren, deren Immobilisierung im Papier und der Charakterisierung der resultierenden Eigenschaften.</p> |
| Ergebnisse | <p>Hinsichtlich der Dispergierung und Stabilisierung von Carbon-Nanotubes CNTs können folgende Aussagen gemacht werden:</p> <ul style="list-style-type: none">• Zur Dispergierung der CNTs ist sowohl ein sehr hoher Energieeintrag als auch ein hoher Tenseinsatz notwendig. Unter den untersuchten Dispergieraggregaten war nur der Ultraschalldesintegrator zur Aufspaltung der CNT-Aggregate in der Lage.• Obwohl der direkte Zugang zum ζ-Potential und der Partikelgröße auf Grund der starken Eigenfärbung und geringen Dimensionen nicht möglich war, konnten indirekte Methoden entwickelt werden, um zu diesen notwendigen Ergebnissen zu gelangen.• Die Carbon Nanotubes konnten im Papiere immobilisiert werden, wobei sie sich an der Celluloseoberfläche anlagern.• Die elektrische Leitfähigkeit ist in weiten Grenzen variierbar.• Die mechanischen Eigenschaften können durch den Einsatz der CNT positiv beeinflußt werden. |

Danksagung

Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens VF090035 gewonnen, das im Programm zur "Förderung von industrieller Vorlaufforschung in benachteiligten Regionen" mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über den Projektträger EuroNorm GmbH aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert wurde. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die Unterstützung der Arbeiten.

2 Abstract

| | |
|--------------------------|---|
| Theme | About the use of Carbon-Nanotubes within the paper making process |
| Project objective | <p>During the research project the development of a paper was planned which contains carbon nanotubes additionally to the other standard components. The work was done with the aim to combine the positive properties of CNT and paper. Due to carbon nanotubes are highly conductive and enormous mechanical resistant as well, this addition should affect a positive influence on the paper properties.</p> <p>The mayor interests of this project have been the complete dispersing of the nanotubes, their immobilisation into the paper and the characterisation of the resulting properties.</p> |
| Results | <p>With regards to the dispersing and stabilisation of carbon nanotubes following statements can be made:</p> <ul style="list-style-type: none">• To disperse carbon nanotubes a high application of energy is necessary as well as lots of surfactants. Among the investigated dispersing aggregates only the ultrasonic disintegrator was able to cleave the CNT aggregates.• Due to the extreme dark colour and the dimension of the carbon nanotubes it was not directly possible to measure the ζ-potential and particle size, respectively. However, it was possible to develop indirect methods to achieve all necessary results.• The electrical conductivity is adjustable in wide ranges.• The mechanical properties of the paper could be positive affected by the addition of carbon nanotubes. |
| Processes | <p>The processes pressure screens, pressure filters, heavyweight cleaners and spray filters were tested individually and in combination to determine their pretreatment suitability. The reuse of individual fractions of the separated stock does not show any substantial advantages when compared with the reuse of the entire untreated flotate. The separation of ash and recirculation of long fibres in particular do not give rise to any appreciable advantages.</p> <p>The recirculation of flotates is invariably an economical and technologically meaningful solution compared with the external disposal of flotates. The flotates should be pre-treated using cleaners and pressure screens on a case-to-case basis to increase the concentration of long fibres and to separate out macro stickies. Alternative methods are possible and will be presented below.</p> |

Acknowledgement

The research project VF 090035 was funded by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi in the programme for the "Promotion of Research, Development and Innovation in disadvantaged areas" based on the decision of the German Parliament and carried out under the umbrella of Euro-Norm in Berlin. We would like to express our warm gratitude for this support.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

We would also like to express our thank to the involved paper and supplying industry for supporting project performance.

3 Einleitung

Ausgangssituation

Die 1991 entdeckten sogenannten Kohlenstoff-Nanoröhren, ein Allotrop des Kohlenstoffs, wurden seit diesem Zeitpunkt auf Grund seiner interessanten Eigenschaften intensiv untersucht. Zahlreiche Arbeiten beschäftigten sich seither mit der grundlagenorientierten Erforschung dieses Materials. Eine Überführung der Ergebnisse in technisch verwertbare Produkte blieb aber, insbesondere auf Grund des hohen Herstellungspreises, weitgehend aus.

Erst mit der in der letzten Zeit angelaufenen Produktion größerer Mengen dieses Materials und dem damit einhergehenden sinkenden Preis, rücken die Kohlenstoff-Nanoröhren in den Fokus der Anwendung.

Obwohl die Zahl der Patentanmeldungen in Bezug auf Kohlenstoff-Nanoröhren in den letzten fünf Jahren geradezu explodierte, sind noch immer nur wenige Produkte, die dieses Material enthalten, auf dem Markt. Insbesondere werden faserverstärkte Produkte hergestellt, bei denen die herkömmlich eingesetzten Kohlefasern durch die Nanoröhren ersetzt werden, wie z.B. Eishockey-, Baseball-, Tennis- und Golfschläger, Fahrradteile, Surfbretter und Ski. Interessant ist ein von der Firma Schütz produziertes Kunststofffaß mit antistatischer Nanoröhren-Außenschicht zum Schutz vor elektrostatischen Entladungen.

Der Einsatz der Nanoröhren zur teilweisen Substitution der Cellulose in Papier wurde bisher noch nicht diskutiert. Dennoch war zu erwarten, daß der Einsatz der Kohlenstoff-Nanoröhren das Eigenschaftsprofil von Papier, insbesondere hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften, verbessert. Ebenso war zu erwarten, daß dem Papier eine elektrische Leitfähigkeit aufgeprägt werden kann, was eine bedeutende Erweiterung des Einsatzspektrums bewirken würde. Besonders im Bereich antistatischer Verpackungen oder elektromagnetischer Abschirmung sind Anwendungen denkbar. Aber auch eine Anwendung im Bereich der EMI/RFI-Abschirmung, die speziell für Laptops, Mobiltelefone und andere elektronische Geräte notwendig ist, sind mit einem solchen Material zu erzielen

Forschungsziel

Im beantragten Forschungsprojekt ist die Entwicklung von Papieren geplant, die zusätzlich zu den Standardkomponenten Kohlenstoff-Nanoröhren enthalten. Diese Arbeiten werden mit dem Ziel durchgeführt, die positiven Eigenschaften der CNT auf das Papier zu übertragen. Da sich Kohlenstoff-Nanoröhren durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine enorme mechanische Belastbarkeit auszeichnen, soll dieser Zusatz insbesondere diese Eigenschaften des Papiers positiv beeinflussen.

Zur Erreichung der Zielsetzung sind mehrere Zwischenschritte notwendig.

- Dispergierung der CNT-Bündel
- Untersuchungen zur Kompatibilität der CNTs mit den Papierkomponenten
- Untersuchung der Blattbildung
- Charakterisierung der hergestellten Papiere

Zur erfolgreichen Bearbeitung dieser Schritte sind in hohem Maße Erkenntnisse aus der Grundlagenforschung erforderlich. Sie sind die Basis für eine erfolgreiche Übertragung auf die geplanten praktischen Anwendungen.

4 Material und Methoden

Beispielrezeptur zur Papierherstellung

Zur Herstellung eines CNT-Papiers wurde die nachfolgend als Beispiel wiedergegebene Rezeptur verwendet:

| Teile | FG / % | Eingesetzter Inhaltsstoff |
|-------|--------|---------------------------|
| 83.9 | 1 | Zellstoff |
| 10 | 55.8 | CaCO ₃ |
| 5 | 5 | CNT-Dispersion |
| 1 | 2.9 | Amylofax |
| 0.1 | 16.8 | AKD |

Partikelgrößenbestimmung - PCCS

Die Messung von Partikelgrößen wurde unter anderem mittels PCCS durchgeführt. Die "Photon Crosscorrelation Spectroscopy" (PCCS) ist eine neuartige Technik, die es erlaubt, die Partikelgröße von Suspensionen and Emulsionen zu messen. Messungen sind nur an transparenten bis leicht opaken Systemen möglich. Für die Messungen wurde das Gerät Nanophox der Firma Sympatek eingesetzt.

ζ-Potential-Bestimmung – Feld ESA

Zur gekoppelten Messung von Partikelgröße und ζ-Potential wurde das Feld-ESA der Firma Partikel-Analytik eingesetzt. Es mißt das ζ-Potenzial direkt unter realen Probenbedingungen und ohne Verdünnung bei Konzentrationen von bis zu 60 Volumenprozent. Sogar direkte Messungen von Pasten, Gelen, Zement und anderen schwer meßbaren Materialien sind mit dem Feld ESA möglich.

Sedimentation - Lumifuge

Zur Bestimmung des Absetzverhaltens wurde eine Lumifuge® der Firma LUM eingesetzt. Mit diesem Gerät wird die Sedimentation durch Zentrifugalkräfte beschleunigt, so daß eine Bewertung der Stabilität von Dispersionen ermöglicht wird.

Laborblattbildner

Für die Herstellung der Papiermuster wurde ein Laborblattbildner der Firma Ernst Haage Estant verwendet. Die Herstellung wurde entsprechend DIN EN ISO 5269-2 (DIN 54 358) durchgeführt.

Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der hergestellten Papierproben wurde mittels des GW-INSTEK GDM-8255A Tischmultimeters gemessen. Hierzu wurde die Vier-Punkt-Meßtechnik angewendet.

REM

Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden am JSM 6510 der Firma JEOL durchgeführt. Die Aufnahmen wurden im Rückstreu- oder Sekundärelektronenmodus erzeugt.

5 Ausgewählte Ergebnisse - Einsatz von Carbon-Nanotubes im Papierbildungsprozeß

Einleitung

Nanomaterialien unterscheiden sich von normalen Materialien nicht nur durch ihre Größe sondern auch durch die sich damit ergebenden veränderten Eigenschaftsprofile. Typischerweise werden Teilchen mit einer Größe von etwa 1 – 100 nm als Nanopartikel bezeichnet. Carbon-Nanotubes stechen auf Grund ihrer speziellen Eigenschaften ganz besonders aus der Fülle der Nanomaterialien hervor.

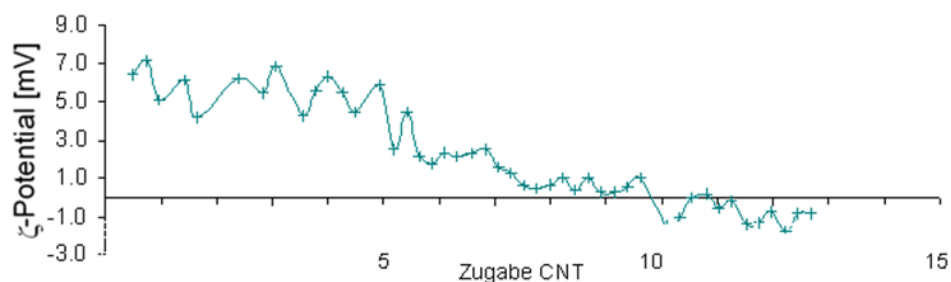
Die folgenden Versuche und Ergebnisse sollen die Möglichkeiten beleuchten, die sich durch den Zusatz von CNTs in eine Papiermatrix ergeben.

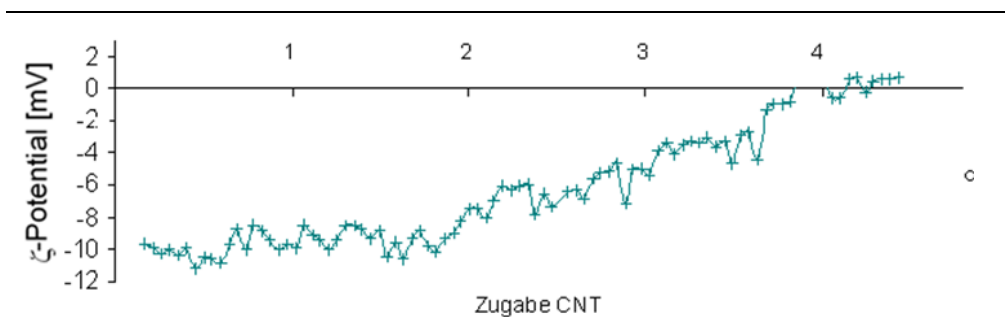
Dispergierung

Bei ihrer Herstellung fallen CNTs i.allg. in Form von Bündeln an (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), die nur sehr schwierig durch Dispergierung vereinzelt werden können. Im AP2 hat sich gezeigt, daß sie nur durch einen enormen Energieeintrag, wie er beispielsweise durch einen Ultraschalldesintegrator hervorgerufen wird, dispergiert werden können. Wie auf Grund von Parallelen zu Graphit zu erwarten, bei dessen Dispergierung sehr viel Dispergieradditive zugesetzt werden muß, war für die Dispergierung der CNTs mit ihren sehr großen Oberflächen viel Dispergieradditiv nötig, um die Fasern zu vereinzeln. Der Einsatz von 100% an „Additiv“ bezogen auf die CNTs war erforderlich.

ζ -Potential

Wie bereits bei der Beschreibung des AP2 angesprochen waren die Nanotubes zu klein, um mittels Ultraschall direkt angeregt zu werden. Aus diesem Grunde wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem man auf indirektem Wege das Zetapotential der CNTs bestimmen kann. Hierzu wurden dispergierte Partikel bekannten ζ -Potentials mit der CNT-Dispersion titriert, wobei die CNT-Partikel bei gegensätzlicher Oberflächenladung auf den vorgelegten Partikeln adsorbieren und dadurch die Oberflächenladungen neutralisieren. Abhängig von ζ -Potential der vorgelegten Dispersion und der zutitrierten Menge konnte das Oberflächenpotential der CNT-Dispersion eingeschätzt werden (Abbildung 1).



Abbildung 1: ζ -Potential-Titrationskurven**Laborblatt-
bildung**

Bei der Herstellung der Papiere wurde auf eine Eukalyptus-Cellulose zurückgegriffen, die am Laborblattbildner mit Zusätzen, wie CaCO_3 und AKD, zu Papier verarbeitet wurde. Dieses Rohpapier wurde außerdem mit variierenden Anteilen an CNT zwischen 1% und 30% hergestellt. Die resultierenden CNT-Papiere wurden zu weiteren Untersuchungen herangezogen. In Abbildung 2 ist ein solches CNT-Papier incl. einer elektronenmikroskopischen Aufnahme wiedergegeben.

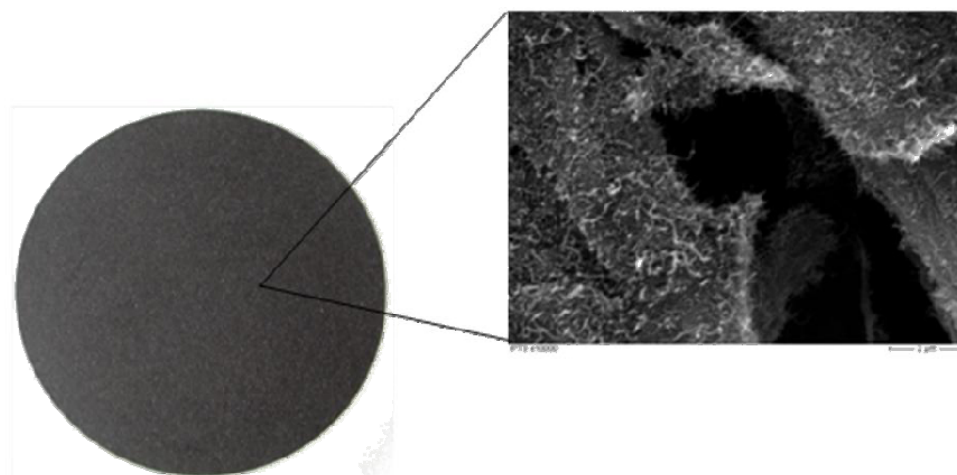


Abbildung 2: Hergestelltes CNT-Papier

**Retentions-
verhalten**

Da die quantitative Bestimmung der CNT in dem bei der Herstellung der Papiere abgenutzten Wasser zu fehlerbehaftet war, wurden thermogravimetrische Messungen an den Papieren selbst durchgeführt. In Abbildung 3 sind die thermogravimetrischen Messungen im Diagramm dargestellt. Im ersten Temperaturschritt bei 330°C wird nur die Cellulose verbrannt. Das zurückbleibende Gemisch besteht aus CaCO₃ und CNT, wobei sich die Nanotubes bei 550°C zersetzen und das CaCO₃ erst bei 750°C CO₂ verliert. Damit war gewährleistet, daß alle Komponenten einzeln und gezielt zersetzt werden können und damit einer quantitativen Analyse zugänglich sind.

Die resultierenden Retentionsmessungen an den hergestellten CNT-Papieren sind in Abbildung 4 wiedergegeben. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß nur etwa ein Drittel der eingesetzten CNT-Menge retendiert wird. Diese gering erscheinende Menge ist dennoch bemerkenswert, wenn man sich die Dimensionsunterschiede zwischen Cellulose und CNT, die um Zehnerpotenzen auseinander liegen, betrachtet.

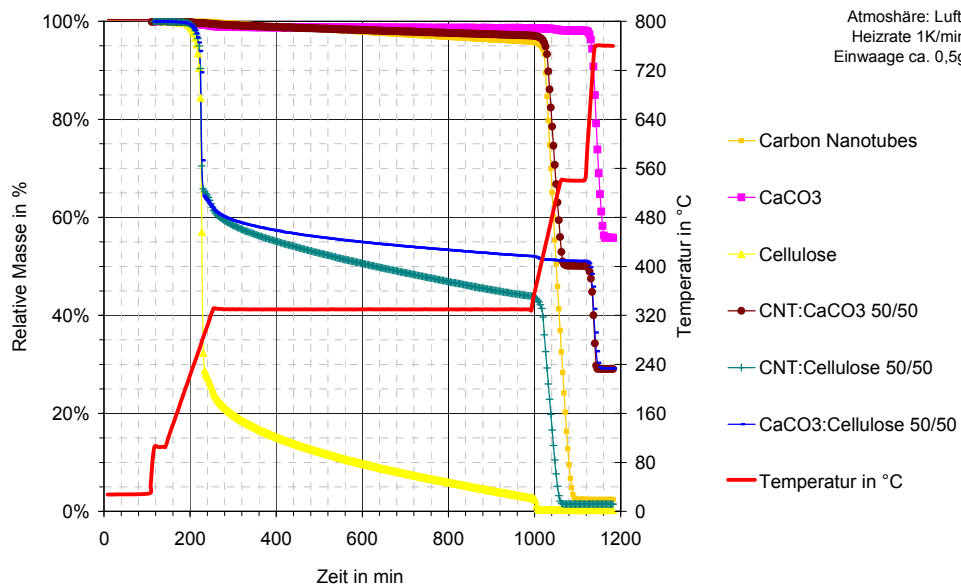


Abbildung 3: Thermogravimetrie an den Inhaltsstoffen der CNT-Papiere

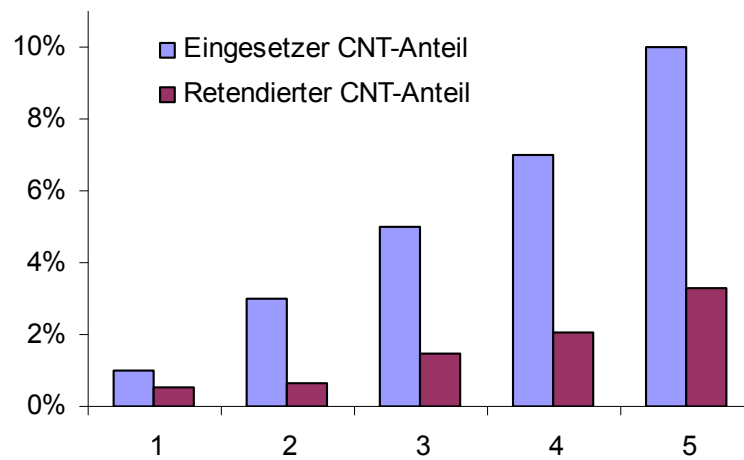


Abbildung 4: Unterschied zwischen eingesetztem und retendiertem Anteil an CNT.

Farbmessung/ Opazität

Die hergestellten CNT-Papiere wiesen keine Transparenz auf. Eine Opazität war aus diesem Grunde nicht meßbar. Deutlich war aber die Zunahme der Farbtiefe mit steigendem CNT-Gehalt zu erkennen. Als Anhaltspunkt wurde die Farbe der Papiere gemessen und der L-Wert des L*a*b Farbraums gegen die eingesetzte CNT-Menge aufgetragen (Abbildung 5).

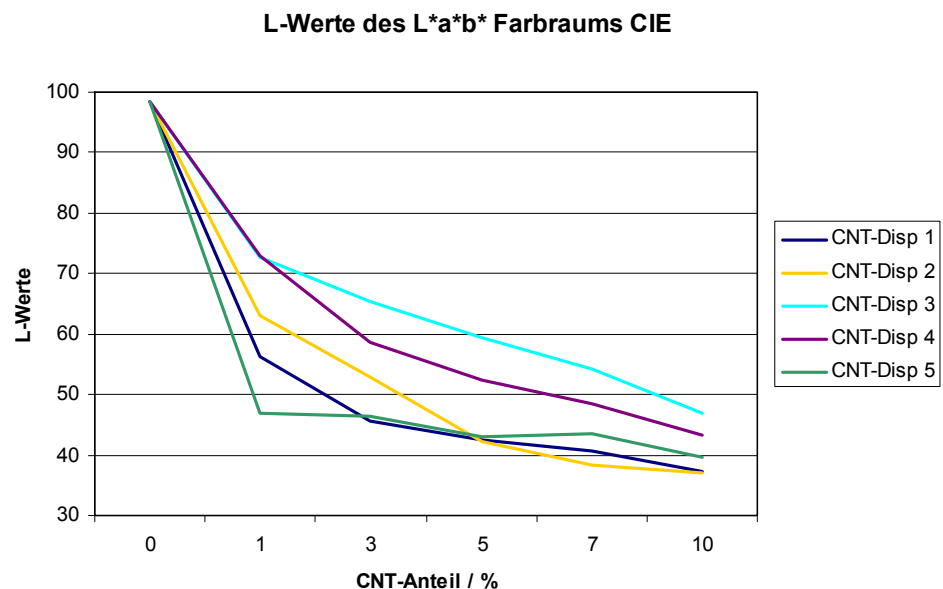


Abbildung 5: Zunahme der Farbtiefe mit steigendem CNT-Gehalt.

Leitfähigkeitsmessungen

Die elektrische Leitfähigkeit stellt ein Hauptcharakteristikum der hergestellten Papiere dar. Zu deren Bestimmung wurde planmäßig das Tischmultimeter GW-INSTEK GDM-8255A angeschafft und zur Messung genutzt. Für die Messung wurde die sogenannte Vier-Punkt-Methode (Abbildung 6) angewendet.

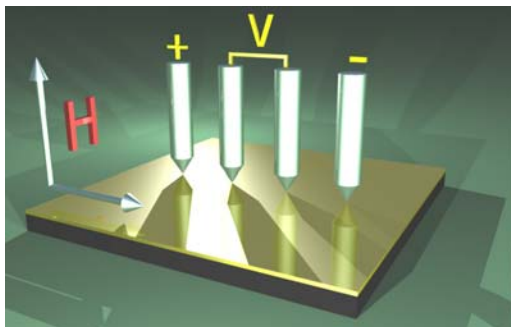


Abbildung 6: Meßprinzip der Vier-Punkt-Methode

Wie in Abbildung 7 zu erkennen ist, konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen sinkendem Widerstand bei ansteigender, eingesetzter CNT-Menge nachgewiesen werden. Ersichtlich wird auch, daß erst oberhalb der eine Perkulationsgrenze von 5% eine signifikante Erniedrigung des Widerstandes erzeugt wird.

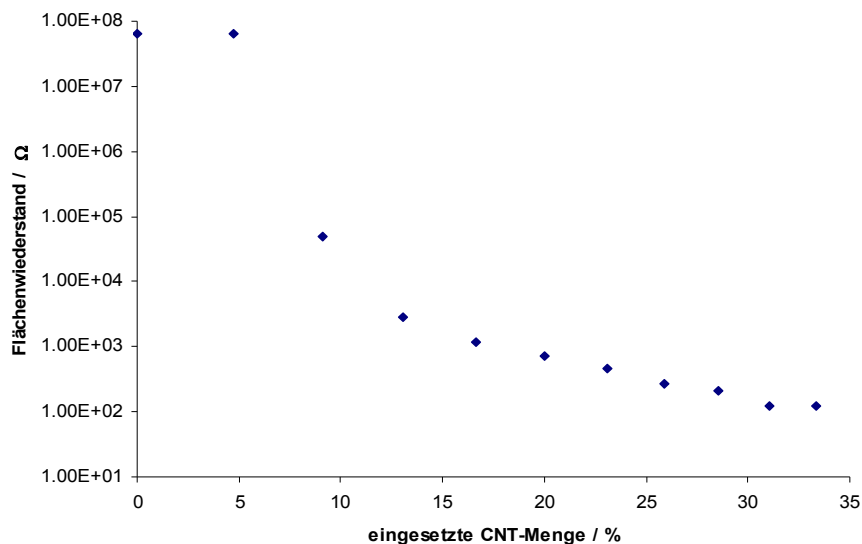


Abbildung 7: Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit mit der CNT-Konzentration

Mechanische Eigenschaften

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden Zug-Spannungsmessungen durchgeführt. Wie in Abbildung 8 dargestellt, wird die mechanische Stabilität der Papiermuster durch den CNT-Zusatz um 90% erhöht.

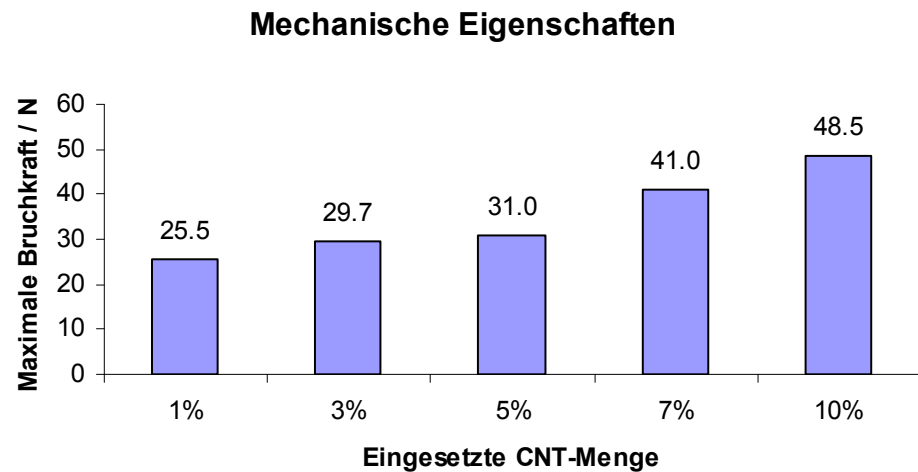


Abbildung 8: Entwicklung der maximalen Bruchkraft mit steigender CNT-Konzentration

6 Darstellung der Innovationspotentiale und Applikationsmöglichkeiten

Innovation – Nutzung von CNTs im Bereich Papier

Das Interesse an nanoskalisch modifizierten Produkten ist in den letzten Jahren enorm gestiegen. Insbesondere die gesteigerte Produktion und damit die gestiegene Verfügbarkeit von Kohlenstoff-Nanoröhren führte zu einem Aufschwung bei der Nutzung von CNTs. Allerdings wurden Carbon-Nanotubes bisher noch nicht in die Papierherstellung integriert. Auf Grund des Eigenschaftsprofils dieser Materialien ist jedoch eine Vielzahl neuartiger, innovativer Produkte sowohl im Bereich der Spezialpapiere als auch auf den Gebieten der Energiespeicherung oder Elektronik bis hin zur Sensorik und Aktorik vorstellbar.

Da die Bandbreite der angebotenen Carbon-Nanotubes in der Zukunft steigen wird, ist davon auszugehen, daß Eigenschaftsveränderungen der damit hergestellten Papiere noch differenzierter eingestellt und damit speziell auf verschiedenen Anwendungen maßgeschneidert werden können.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Bedeutung, Anwendungspotential, Anwendungsbereiche in der mittelständischen Wirtschaft

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Bedeutung

Anhand der gewonnenen Ergebnisse wurden wertvolle Daten hinsichtlich der Anwendbarkeit von CNTs in Papier gewonnen. Es wurden detaillierte Erkenntnisse zur Dispergierbarkeit von CNTs erhalten, die dabei helfen, auch andere nanoskalige Pigmente erfolgreich zu dispergieren und zu stabilisieren.

Die Implementierung von CNTs im Papier ist für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten interessant, da allein der geringe notwendige, wirksame Anteil kombiniert mit der großtechnischen Papierherstellungstechnologie deutliche wirtschaftliche Vorteile gegenüber reinen Bucky-Papern, wie sie beispielsweise am Fraunhofer-Institut bearbeitet werden, bietet. Allerdings werden sich solche Materialien auf absehbare Zeit nur im Bereich der Spezialpapiere etablieren, so daß speziell Klein- und Mittelständige Unternehmen von dieser Entwicklung profitieren werden.

Anwendungspotential

Funktionale Papiere sind für die Optimierung bestehender und die Entwicklung neuer Produkte von hoher Bedeutung, die weit über die Papierbranche hinausreichen. So sind diese Entwicklung beispielsweise auch für die Textil-, Elektro- oder Elektronikbereiche interessant. Insbesondere flexibel reagierende kleine und mittelständische Unternehmen können die Ergebnisse für sich nutzen, um z.B. neue Produkte zu entwickeln, ihr Produktfolio zu erweitern, bestehende Produkte zu optimieren, ihre Wettbewerbsfähigkeit durch Kostenoptimierung zu stärken oder neue Absatzmärkte für Nanopartikel zu erschließen.

**Anwendungsber
eiche in der
mittelständische
n Wirtschaft**

Durch die genaue Ermittlung und Beschreibung der Grundmechanismen zur Herstellung von CNT-Papieren können die Ergebnisse von folgenden Industriebranchen genutzt werden:

- Papierindustrie: Herstellung neuer funktionaler Spezialpapiere.
 - Chemische Industrie: Herstellung und Modifizierung von CNTs, Dispergiermitteln und anderen speziellen Additiven.
 - Verpackungsindustrie: Antistatische Verpackungen
 - Elektro-, Elektronik- und Energie-Branche: gedruckte Elektronik, Energiespeicher
-

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Manuela Fiedler

Tel. 03529 / 551-620
manuele.fiedler@ptspaper.de

Dr. Dirk Ferse

Tel. 03529 / 551-683
dirk.ferse@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Pirnaer Straße 37
01809 Heidenau
Tel. 03529 / 551-60
Fax 03529 / 551-899

e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de