

Technologieentwicklung zur nachhaltigen Herstellung hochreiner Chitosan-filamentgarne mit hohem Leistungs- und Funktionsvermögen (CHION)

Kuznik, Irina; Kruppke, Iris; Cherif, Chokri

Institut für Textilmaschinen und Textile Hochleistungswerkstofftechnik, TU Dresden

Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung

Im 21. Jh. wächst die hohe Bereitschaft der Gesellschaft, ökologische, ressourcen- und umweltschonend hergestellte Produkte zu verwenden, stets weiter. Hierbei hat die Textil- und Faserbranche die Chance, durch biobasierte Produkte auf Grundlage von nachwachsenden Rohstoffen, wie Chitin bzw. Chitosan, Entwicklungen voranzutreiben, um dem gesellschaftlichen, nationalen sowie internationalen Bedarf an biobasierten Produkten gerecht zu werden.

Das Biopolymer Chitin und sein Derivat Chitosan sind bereits vielseitig genutzte Rohstoffe in der (Bio-)Medizin und Pharmazie, die jedoch kaum als reines textiles Produkt verfügbar sind. Chitin ist mit $1,5 \cdot 10^5$ t/a das zweithäufigste natürlich vorkommende Biopolymer nach Cellulose [1]. Die halbkristalline Struktur und das stabile Netzwerk aus molekularen Bindungen limitieren jedoch die Löslichkeit von Chitin stark, weshalb vornehmlich das Chitinderivat Chitosan in der Forschung und Materialentwicklung untersucht wird. Die Materialklasse des Chitosans weist hervorragende biologische und antibakterielle Eigenschaften sowie Zellbesiedelbarkeit und Biodegradabilität auf [2, 3]. In den letzten Jahren wurden zwar beträchtliche Forschungsanstrengungen unternommen, um effiziente Chitosanprodukte zu entwickeln, dennoch ist die Verfügbarkeit reiner, langzeitstabiler Chitosanmultifilamentgarne aktuell stark eingeschränkt [4]. Ebenso wird ein robuster, adaptierbarer Prozess zur Erzeugung dieser leistungsstarken Garne dringend benötigt, da heutige Chitosanfilamentgarne hinsichtlich mechanischer Eigenschaften stark limitiert sind. Aufgrund der natürlichen Herkunft und der damit verbundenen Variabilität von Rohmaterialeigenschaften, wie bspw. Deacetylierungsgrad (DA), Molekulargewicht (M_w), etc., bestehen nach wie vor große Herausforderungen, Chitosanmultifilamentgarne mittels der bisher entwickelten säure- und alkalidominierten Herstellungsprozesse zu erzeugen.

Das Ziel des IGF Projektes 21168 BR „Chion“ bestand deshalb darin, Multifilamentgarne aus 100 % Chitosan mit hohem Leistungs- und Funktionsvermögen auf Basis eines robusten Lösungsmittel-nassspinnverfahrens mit ionischen Lösungsmitteln in reproduzierbarer Qualität und mit einstellbaren Eigenschaften zu erzeugen.

Erzielte Ergebnisse

Durch die Nutzung von ionischen Flüssigkeiten (*ionic liquids*, IL) werden erstmalig kostengünstigere Chitosane mit geringeren M_w bzw. niedrigen DA < 90 % dem Lösungsmittel-nassspinnprozess zugänglich gemacht. Ein hoher Anteil an Acetamidgruppen bei Chitosan mit geringem DA führt zu einer Steigerung der intermolekularen Wechselwirkungen, wodurch ein erhöhtes Leistungsvermögen bis zu 28 cN/tex, sowie eine gute textiltechnische Verarbeitung der mittels IL hergestellter Chitosanmultifilamentgarne resultieren. Die komplexe Erforschung der Chitosan-IL-Systeme mit verschiedenen Chitosanqualitäten, M_w sowie DA 60 – 90 % mit imidazolhaltigen IL erfolgte zunächst unter vereinfachten Randbedingungen für Monofilamente. Aus den Ergebnissen wurden wichtige Prozessparameter und aussichtsreiche Chitosan-IL-Kombinationen abgeleitet und der entwickelte Prozess auf den Multifilamentmaßstab übertragen. Eine strukturmechanische Einstellung der Eigenschaften der Chitosanmultifilamente war ein grundlegender Gegenstand der Forschungsarbeiten. Jeder Entwicklungsschritt wurde dabei von systematischen Material- und Prozesscharakterisierungen sowie Analysen begleitet. Systematische Untersuchungen erfolgten zur Löslichkeit von

Chitosan in IL, Viskositätsstudien, Fasermorphologie sowie -geometrie, chemischen und physikalischen Materialeigenschaften, Kristallinität- und Degradationsverhalten sowie zum Einfluss einer zielgerichteten Verstreckung während des Spinnprozesses auf strukturmechanische Einstellung der textil-physikalischen Eigenschaften. Durch die Integration säure- und temperaturempfindlicher Modellwirkstoffe in die Spinnlösung wurde die Funktionalisierbarkeit der erzeugten Chitosanfilamentgarne nachgewiesen sowie die Bioaktivität und deren Beständigkeit im Koagulationsbad und am Garn erforscht. Im Ergebnis der gezielten Abstimmung der molekularen Eigenschaften des Chitosans und der erarbeiteten Spinnprozessparameter steht somit ein robuster, übertragbarer Lösungsmittelnassspinnprozess zur Erspinnung der Chitosanmultifilamentgarne im Technikumsmaßstab zur Verfügung. Zum Abschluss wurde die textile Verarbeitbarkeit der erzeugten Chitosanmultifilamentgarne in Strick-, Web- und Flechtprozessen untersucht und nachgewiesen.

Untersuchung des Lösungsvermögens von Chitosan in IL sowie Spinnlösungsherstellung

Der erste Schritt der Forschungsarbeiten umfasste die Untersuchung und Bewertung des Lösungsvermögens ionischer Flüssigkeiten (IL) für Chitosan. Mittels systematischer Versuchsdurchführung wurden 19 kommerziell verfügbaren Materialien unterschiedlicher Qualitäten (z.B. medizinisches Chitosan, industrielles Chitosan, etc.), Provenienzen (z.B. Shrimps, Krabben, pilzbasiertes Chitosan), DA (60 – 90 %) sowie M_w charakterisiert und deren Löslichkeit in aussichtsreichen imidazolhaltigen IL grundlegend analysiert und ausgewertet. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass besonders kurzkettige IL in Kombination mit Acetat-Anionen ein hervorragendes Lösungsvermögen für alle untersuchten Chitosane aufweisen (vgl. Abbildung 1), woraus eine Ableitung aussichtsreicher Chitosan-IL-Kombinationen für weitere Prozessentwicklungsschritte folgte.

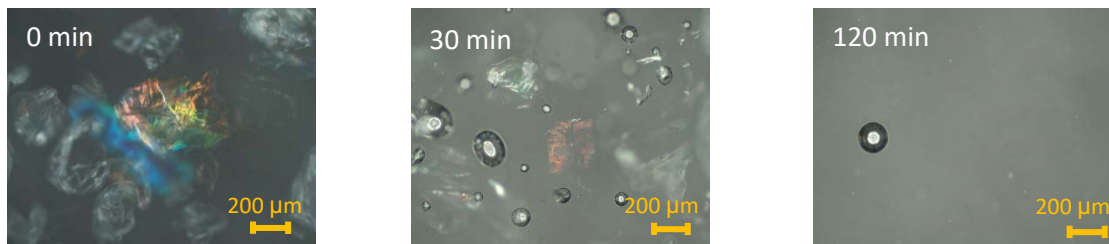


Abbildung 1: Lichtmikroskopische Untersuchung des Lösungsprozesses eines medizinischen Chitosans mit Deacetylierungsgrad von 75 % in IL bei Prozesstemperatur von 80 °C; vollständige Lösung nach 120 min

Die Herstellung der Chitosan-IL-Spinnlösungen erfolgte mittels thermischer Unterstützung in Feststoffkonzentrationen bis zu 8 Gew.-% und wurde von rheologischen Untersuchungen in Abhängigkeit von den Parametern Temperatur und Scherrate begleitet und bewertet. Zur Untersuchung der Stabilität, Prozessierbarkeit sowie Spinnbarkeit der hergestellten homogenen Chitosan-IL-Lösungen wurden diese im Labormaßstab zu Monofilamenten verarbeitet. Umfangreiche Analysen umfassten dabei besonders Untersuchungen der Fadenbildung in Abhängigkeit von verwendeten Rohmaterialien sowie Prozessparametern, wie Feststoffgehalt, Temperatur und Verweilzeit im Koagulationsmedium, sowie des Diffusionsverhaltens und der resultierenden Fasereigenschaften. Die erarbeiteten Grundlagen bildeten dabei eine Basis für die Prozessentwicklung der Multifilamentgarnerspinnung aus IL. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass sich alle untersuchten Chitosan-IL-Kombinationen zu reinen Chitosanfasern verarbeiten lassen, und dienen somit als Nachweis, dass IL ein geeignetes und aussichtsreiches Lösungsmittel zur Herstellung von Chitosanmultifilamentgarnen darstellen.

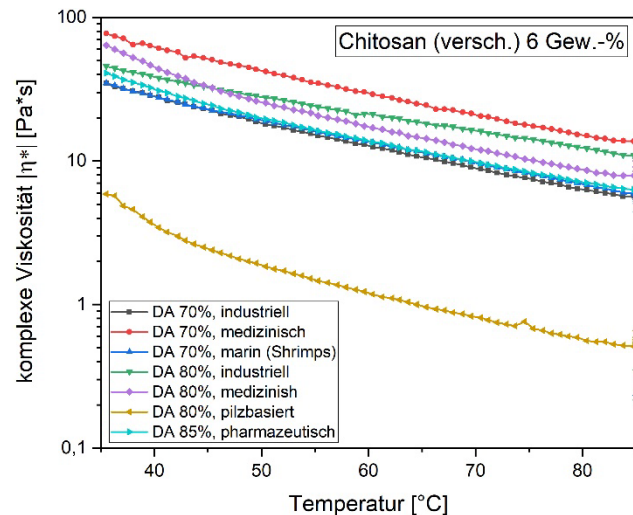


Abbildung 2: Spinnlösungen aus Chitosan und IL (links) und Ergebnisse rheologischer Untersuchungen der Chitosan-IL-Spinnlösungen mit 6 Gew.-% Feststoffkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur und verwendetem Rohmaterial (rechts)

Erspinnung der Chitosanmultifilamentgarne

Im nächsten Schritt der Forschungsarbeiten fand die erfolgreiche Übertragung der im Labor erarbeiteten Grundlagen auf einen Lösungsmittelnassspinnprozess im Technikumsmaßstab statt. Die Erspinnung der Chitosanmultifilamentgarne erfolgte dabei an der Lösungsmittelnassspinnanlage (FOURNÉ MASCHINENBAU GMBH) des ITM. Die Pilot-Spinnanlage ist speziell für FuE-Prozessentwicklungen ausgelegt und ermöglicht u. a. Versuche mit 2 – 60 Liter Spinnlösung.

Für die Spinnversuche wurde die Chitosan-IL-Spinnlösung zunächst filtriert und unter bestimmten temperatur- und druckbedingten Konditionen entgast. Die Multifilamenterspinnung erfolgte mittels unterschiedlicher Spinndüsengeometrien, u.a. 78 Löcher à 90 µm (90 µm/78f) bzw. 24 Löcher à 160 µm (160 µm/12f). Die präparierte, temperierte Spinnlösung wurde in ein Koagulationsbad mit deionisiertem Wasser als Medium extrudiert. Die resultierenden Multifilamentgarne weisen Garnfeinheiten von ca. 50–65 tex sowie Filamentdurchmesser von ca. 30–50 µm in Abhängigkeit von der Düsengeometrie auf. Um maßgeschneiderte Funktionalitäten, wie hohe mechanische Festigkeiten und Kristallinitäten sowie verbesserte Molekülorientierung, zu erzielen, wurde der Einfluss des Faserverzugs während des Spinnprozesses systematisch untersucht und mittels gezielter Versuchsplanung effektive Verzugparameter ausgearbeitet. Die prozessbegleitenden systematischen Untersuchungen umfassten dabei die Charakterisierung der mechanischen und textil-physikalischen Eigenschaften der mittels IL ersponnenen Garne sowie den Vergleich der erzielten Kennwerte mit konventionell hergestellten Chitosangarnen auf Essigsäurebasis (AcOH). Der DA des Rohmaterials spielt dabei eine besonders große Rolle: Ein hoher Anteil an Acetamidgruppen bei Chitosan mit geringem DA (< 90 %) führt zu einer Steigerung der intermolekularen Wechselwirkungen, woraus verbesserte mechanische Eigenschaften resultieren. Die erzielten Ergebnisse weisen eine hohe Funktionalität sowie deutlich verbesserte Festigkeiten der mittels IL ersponnenen Chitosanmultifilamentgarne im Vergleich zu den konventionellen Chitosangarnen (DA 90 %) aus AcOH auf (vgl. Abbildung 3, rechts). Mittels erarbeiteten Verzugparametern lassen sich zudem maßgeschneiderte textil-physikalische Eigenschaften, wie Elastizität oder Festigkeiten, je nach gestellten Anforderungen einstellen.

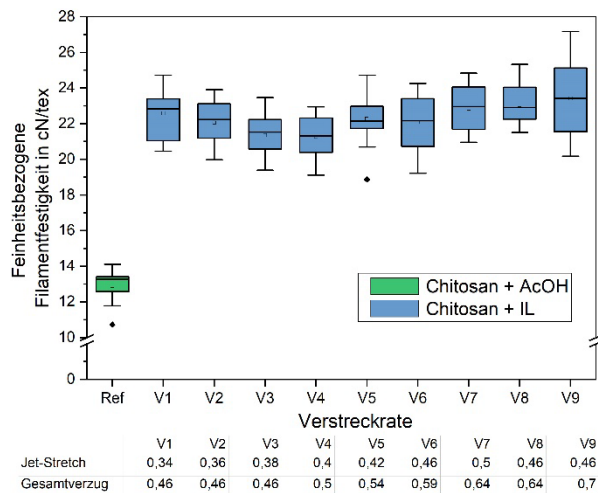
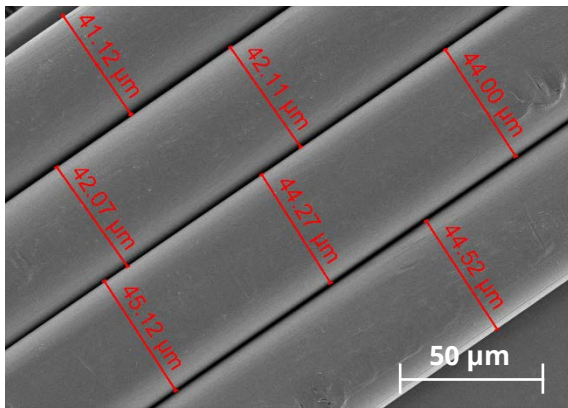


Abbildung 3: REM-Aufnahmen des Chitosanmultifilamentgarns aus IL (links) und feinheitsbezogene Filamentfestigkeiten in cN/tex der Chitosanmultifilamentgarne aus IL in Abhängigkeit von der Verstreckrate (rechts)

Textiltechnische Umsetzung der Chitosanmultifilamentgarne

Im letzten Schritt der Projektbearbeitung folgte die erfolgreiche textiltechnische Verarbeitung der Chitosanmultifilamentgarne aus IL zu Strick- und Webmustern sowie Geflechtem (vgl. Abbildung 4). Die technische Verarbeitung von konventionellen Chitosangarnen auf Textilmaschinen stellte aufgrund unzureichender mechanischer Festigkeit und Knotenreisskräften bisher immer eine Herausforderung dar. Eine störungsfreie Verarbeitung in Web-, Strick- oder Flechtprozessen ohne eine spezielle Garnvorbereitung bzw. Maschinenanpassungen konnte bisher für konventionelle Chitosanmultifilamentgarne nicht umgesetzt werden. Die mittels IL hergestellten Chitosanmultifilamentgarne bieten dagegen die notwendige mechanische Stabilität sowie Flexibilität, um in konventionellen textilen Prozessen auf industriellen Textilmaschinen zu Strick-, Web- oder Flechtstrukturen verarbeitet zu werden. Durch eine zusätzliche Garnfunktionalisierung, wie bspw. Schlichteauftrag, wird die Verarbeitbarkeit des Materials sowie die Qualität des Fertigproduktes noch zusätzlich verbessert.

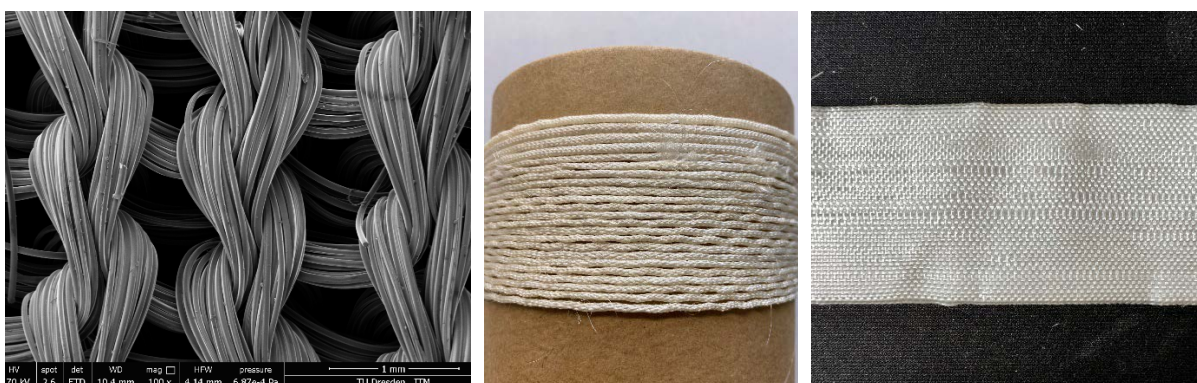


Abbildung 4: Beispiele für textiltechnische Umsetzung der Chitosanmultifilamentgarne aus IL: REM Aufnahmen vom Chitosangestrick (links), Flechtprozess mit Chitosanmultifilamentgarn (Mitte) und Mischgewebe aus Chitosan (Schussfaser) und PES (Kettfaser) (rechts)

Zusammenfassung

Das IGF Projekt 21168 BR „CHION“ umfasst eine Technologieentwicklung zur Herstellung von Chitosanmultifilamentgarnen, die ein Maßschneidern der Garneigenschaften hinsichtlich ihres Leis-

tungs- und Funktionsvermögens in allen Prozessstufen ermöglicht. Dabei werden die Materialkosten, das Einsatzfeld sowie die im Multifilamentgarn erreichbaren Funktionalitäten zunächst durch die Rohmaterialauswahl definiert. Durch die Nutzung von ionischen Flüssigkeiten sind erstmalig kostengünstigere Chitosane in verschiedenen Qualitäten sowie Deacetylierungsgraden < 90 % für einen Lösungsmittelnassspinnprozess einsetzbar, die bisher mit konventionellen Spinnprozessen nicht verarbeitbar waren. Aus den erzielten und ausführlich ausgewerteten Projektergebnissen wurden notwendige Prozessparameter für die erfolgreiche Übertragung der erarbeiteten Grundlagen auf einen Technikumsmaßstab sowie dazugehörige Prozessentwicklung für die Erspinnung vom Chitosanmultifilamentgarn mit hohem Leistungsvermögen und Festigkeiten bis zu 28 cN/tex auf einer Pilot-Lösungsmittelnassspinnanlage abgeleitet und umgesetzt. Zum Nachweis der textilen Verarbeitbarkeit der erzeugten Multifilamentgarne aus 100 % Chitosan erfolgte eine erfolgreiche Umsetzung textiltechnischer Demonstratoren in konventionellen textilen Web-, Strick- oder Flechtprozessen auf industrieüblichen Textilmaschinen.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 21168 BR der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Wir danken den genannten Institutionen für die Bereitstellung der finanziellen Mittel. Darüber hinaus möchten wir den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für ihre Unterstützung während der Projektbearbeitung danken.

Literatur

- [1] *Shamshina, J. L.*: Chitin in ionic liquids: historical insights into the polymer's dissolution and isolation. A review. *Green Chem* 21(2019)15, pp. 3974–3993.
- [2] *Wang, W.-T.; Zhu, J.; Wang, X.-L. et. al.*: Dissolution Behavior of Chitin in Ionic Liquids. In: *Journal of Macromolecular Science, Part B* 49 (2010), S. 528-541.
- [3] *Pillai, C.K.S.; Paul, W.; Sharma, C. P.*: Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. In: *Progress in Polymer Science* 34(7) (2009), S. 641-678.
- [4] *Li, J.; Tian, X.; Hua, T.; Fu, J.; Koo, M.; Chan, W.; Poon, T.*: Chitosan Natural Polymer Material for Improving Antibacterial Properties of Textiles. *ACS Applied Bio Materials* 2021 4 (5), pp. 4014-4038. DOI: 10.1021/acsabm.1c00078