

Weiß ohne Titandioxid

Poröse Nanostrukturen als Ersatz für Weißpigmente

Mit einem neuartigen Verfahren lassen sich dünne, weiße Polymeroberflächen auch ohne Weißpigmente herstellen. Dabei wird das Polymer mit winzig kleinen Nanobläschen strukturiert. Foliendicken von einigen 10 µm reichen aus, um eine weiße Oberfläche zu erhalten.

Bei Konsumgütern aller Art wird häufig eine strahlend weiße Oberfläche gewünscht, die Reinheit und Sauberkeit vermitteln soll. Als Weißpigment kommt dafür meist Titandioxid (TiO_2) zum Einsatz. Es wird in vielen Industrien verwendet und verleiht Kunststoffverpackungen, Beschichtungen und Anstrichfarben, aber auch Lebensmitteln, ein deckendes und strahlendes Weiß [1, 2]. Aufgrund steigender Rohstoffkosten, der arbeitsintensiven Gewinnung und der schlechten Kohlendioxidbilanz sowie der kostenintensiven Entsorgung der anfallenden, teilweise schädlichen Nebenprodukte wächst allerdings der Wunsch in der Industrie TiO_2 zu ersetzen. In den letzten Jahren hat sich zudem die Besorgnis verstärkt, dass das Pigment schädlich für Mensch und Umwelt sein könnte. Besonders Partikel im Nanometerbereich werden stark kritisiert [3]. In Frankreich haben diese Bedenken zu einem Verbot von TiO_2 als Lebensmittelzusatz geführt [4]. Zusätzlich könnte sich auf lange Sicht bei TiO_2 eine ähnliche Problematik wie bei Mikroplastik ergeben, da sich chemisch inerte Partikel des Pigments langfristig aus dem einbettenden Medium lösen und in der Umwelt ansammeln könnten.

Natürlich gibt es viele gute Gründe TiO_2 als Weißpigment einzusetzen [2]. Von einigen Autoren und Ingenieuren wird es sogar als alternativlos angesehen (vgl. etwa **Kunststoffe** 7/2019). Es streut Licht aufgrund seiner hohen optischen Brechzahl besonders effektiv, da ein hoher Kontrast zwischen der optischen Dichte der TiO_2 -Partikel und der Matrix (Polymer, Bindemittel, etc.) erreicht wird. Das ermöglicht eine sehr effektive Streuung aller Wellenlängen des sichtbaren Lichts an der Grenzfläche zwischen Medium und TiO_2 -Partikeln, wodurch ein weißer Farbedruck und eine gute Deckkraft entstehen.



Der Käfer *Cyphochilus insulanus* ist nahezu komplett mit weißen Schuppen bedeckt. Die Streuung des Lichts entsteht bei diesen an porösen Strukturen und nicht an Pigmenten © Markus Breig, KIT

Die Natur zeigt allerdings, dass der klassische Ansatz, kleine Partikel mit hoher optischer Dichte als Streuzentren zu nutzen, nicht der einzige Weg ist, Licht effektiv zu streuen. Dort finden sich einige Beispiele für weiße Materialien, bei denen ein anderer Streumechanismus wirkt. Bei Pigmenten wie TiO_2 wird das Licht an den Pigmentpartikeln gestreut. Als Streuzentren können aber auch Luft-Nanobläschen oder poröse Strukturen dienen.

Das in der Biophotonik bekannteste Beispiel für dieses Prinzip ist der Käfer *Cyphochilus insulanus* (**Titelbild**), der aus Südostasien stammt [6, 7]. Seine weiße Farbe dient wahrscheinlich als Tarnung, da er auf einem entsprechend gefärbten Pilz in schattiger Umgebung lebt [8]. Die Oberseite seines Körpers ist fast vollständig mit weißen Schuppen bedeckt, die ungefähr 60 µm breit und 200 µm lang sind. Die Schuppen sind im Inneren porös und bestehen aus einem Netzwerk von faserartigen Strukturen (**Bild 1**). Trotz ihrer geringen Dicke von weniger als 10 µm

streu die Schuppen Licht jeder Wellenlänge nahezu perfekt. Dieser Effekt ist in den letzten Jahren von verschiedenen Gruppen intensiv untersucht worden und diente als Vorlage für die Entwicklung von streuenden Materialien [9–12].

Das Beispiel des Käfers *Cyphochilus* verdeutlicht sehr gut den Unterschied zwischen natürlich vorkommenden und vom Menschen gemachten Strukturen. Während Ingenieure häufig Lösungen mit Materialien aus vielen verschiedenen chemischen Elementen entwickeln, sind natürliche meist auf ein einziges Grundmaterial beschränkt, das dank einer komplexen dreidimensionalen Form oft faszinierende mechanische, optische oder physikalisch-chemische Eigenschaften aufweist. Die Bionik, die sich damit beschäftigt, die Phänomene der Natur zu verstehen, zu abstrahieren und zu imitieren, um sie technisch nutzbar zu machen, führt daher häufig zu vielversprechenden neuen Ansätzen – die auf anderem Wege vielleicht nie gefunden worden wären.

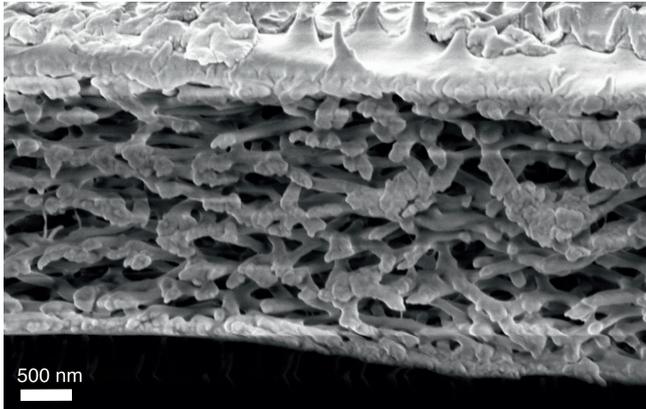


Bild 1. Das Raster-elektronenmikroskopie-Bild zeigt das Innere einer Schuppe des Käfers *Cyphochilus insulanus*. Die poröse Struktur streut Licht so gut, dass eine nur 10 µm dicke Schicht ausreicht, um sie weiß erscheinen zu lassen

© Julia Syurik, KIT

Der bei den Schuppen des Cyphochilus-Käfers beschriebene Effekt lässt sich auch durch das Einbringen von sehr kleinen, luftgefüllten Hohlräumen im Material erzeugen, ähnlich wie es bei Seifenschaum zu beobachten ist. An der Grenzfläche zwischen Pore und dem umgebenden Medium wie einem Polymer wird Licht gestreut. Der hohe Kontrast der optischen Dichten ergibt sich aus der niedrigen optischen Dichte der Luft im Vergleich zum umgebenden Material. Der wesentliche Trick besteht nun darin, diese Blasen so klein zu machen, dass eine Verwendung als Beschichtung möglich wird. Bei einer Verkleinerung der Poren auf einige hundert Nanometer werden alle Wellenlängen des sichtbaren Lichtes effektiv gestreut und selbst dünne Schichten des porösen Materials erscheinen weiß.

Ein Verfahren für die Herstellung derartige Beschichtungen haben Forscher am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelt. Dafür werden Polymere mit Hilfe von superkritischem Kohlendioxid (CO₂) geschäumt (**Bild 3**). Superkritisches CO₂ hat als ungiftiges, inertes und nicht brennbares Gas inzwischen eine große Bedeutung sowohl für das Schäumen als auch für verschiedene Anwendungen z.B. im Bereich der Modifikation und Mischung von Polymeren oder der Produktion von Partikeln erlangt [14]. Das liegt vor allem daran, dass es als Weichmacher für Polymere mit guter CO₂-Löslichkeit wirkt. Bei der Verwendung sinkt die Glasübergangstemperatur dieser Polymere unter Einwirkung von CO₂ deutlich [15]. Aufgrund der damit einhergehenden guten Diffusionseigenschaften wird das Gas »

Die Autoren

M.Sc. Luisa Borgmann arbeitet in ihrer Promotion am KIT seit 2019 an der Weiterentwicklung des Verfahrens.

Dr. Julia Syurik hat das vorgestellte Verfahren in ihrer Zeit am KIT von 2012 bis 2017 entwickelt.

Prof. Dr. Hendrik Hölscher ist seit 2008 Abteilungsleiter für bionische Oberflächen am KIT; hendrik.hoelscher@kit.edu

Dank

Die Autoren bedanken sich bei Gabriele Wiegand und Siegbert Johnsen vom KIT für die aktive und freundliche Unterstützung bei diesem Projekt.

Service

Literatur & Digitalversion

- Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2020-07

English Version

- Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com



Wir treiben es bunt...
...in jeder Form & Farbe!

NEU bei Habich:

- HABISTAT Permanent Antistatika farblos [Flüssig | Pulver | Granulat]
- Bio kompostierbare Farben auch mit Effekt [PLA | PBAT]
- Monofarben zum Selbermischen in allen Darreichungsformen für alle Kunststoffe [auch Bio] und für Silikonanwendungen
- Trendfarben 20|21



HABICH
FARBEN



www.habich.de

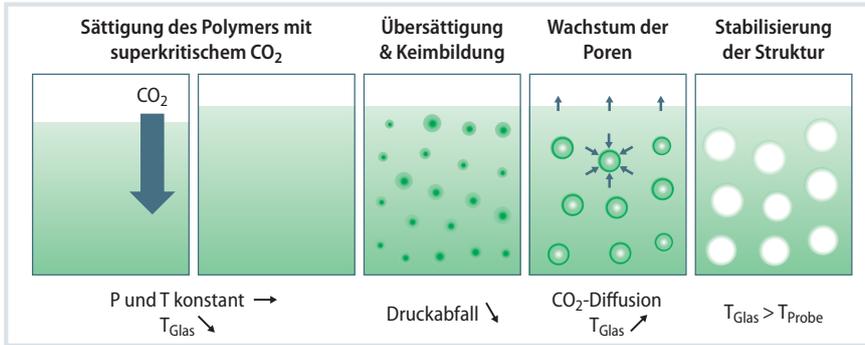


Bild 2. Das Schäumen mit superkritischem CO_2 ermöglicht sehr kleine Nanoporen in Polymeren wie PMMA zu erzeugen. Dadurch wird das eigentlich transparente Material alleine durch die Struktur ohne Zusatz von Pigmenten weiß. Quelle: Luisa Borgmann, KIT; Grafik: © Hanser

häufig im überkritischen Zustand verwendet, also in einem Aggregatzustand, der zwischen Flüssigkeit und Gas liegt. Das ist bei einem Druck von über 73,75 bar und einer Temperatur von über 31 °C der Fall.

Weißer Farbe durch Schäumen

Bei dem am KIT entwickelten Verfahren (**Bild 2**) wird das Polymer zunächst unter konstanten Temperatur- und Druckbedingungen mit CO_2 gesättigt, typischerweise bis die Gaskonzentration in der Probe die Löslichkeitsgrenze erreicht. Während das CO_2 in das Polymer diffundiert, nimmt dessen Glasübergangstemperatur ab. Unter bestimmten Bedingungen liegt diese sogar unterhalb der Raumtemperatur [16]. Das Polymer quillt auf und wird viskos, wenn die Temperatur des Polymers höher ist, als die aktuelle Glasübergangstemperatur.

Im nächsten Schritt wird durch einen plötzlichen Druckabfall eine thermody-

namische Instabilität induziert. Das führt zur Übersättigung des Polymers, dessen Löslichkeit für CO_2 nun wesentlich geringer ist. Als Folge der Übersättigung kommt es zur Keimbildung. Für weiteres Wachstum müssen die Keime eine kritische Größe erreichen. Nun kann das Porenwachstum durch Diffusion von Gasmolekülen aus der Polymermatrix in die neu gebildeten Keime erfolgen.

Während das Gas aus der Polymermatrix in die wachsenden Poren und teils aus dem Material diffundiert, erhöht sich die Glasübergangstemperatur wieder. Die Porenstruktur verfestigt sich, wenn die Glasübergangstemperatur auf die tatsächliche Temperatur der Probe angestiegen ist [17–19]. Durch die Porenstruktur verfärbt sich das Polymer weiß. Über die Prozessparameter sowie durch weitere Modifikationen des Prozesses lassen sich Porengröße und Dichte steuern. Eine erhöhte Temperatur sorgt z.B. für längeres Porenwachstum und somit größere Poren, die Senkung des Drucks verringert die Porendichte.

Wie effektiv Licht an den Nanoporen gestreut wird, zeigen die optischen Spektren in **Bild 3**. Für diese Beispiele wurden dünne PMMA-Filme mit verschiedenen genau definierten Schichtdicken auf ein Glassubstrat aufgebracht und mit optimierten Parametern durch superkritisches CO_2 geschäumt. Danach wurden die Filme optisch analysiert. Die Reflexion dieser Folien im sichtbaren Bereich ist nahezu konstant und steigt mit der Dicke des geschäumten PMMA an. Schon eine effektive Schichtdicke von 9 μm genügt, um eine Reflexion von ca. 60 % zu erzielen. Mit steigender Schichtdicke erhöht sich der Effekt und bei einer Dicke von 79 μm werden mehr als 90 % des einfallenden Lichtes reflektiert. Das Bild im Graphen zeigt die mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) aufgenommene innere Struktur der Folie mit einer effektiven Schicht von 9 μm . Die Poren haben Durchmesser von einigen 100 nm und verteilen sich unregelmäßig im PMMA.

Der rechte Graph in **Bild 3** vergleicht die Streuung der geschäumten PMMA-Folien mit Papier, sogenanntem „Photonischem Glas“ und dem Cyphochilus-Käfer. Dazu wird die Transmission des Lichts als Funktion der inversen Materialdicke aufgetragen. Dieses sogenannte „optische Ohmsche Gesetz“ gibt einen Anhaltspunkt über die mittlere freie Weglänge des Lichts und ermöglicht dadurch einen einfachen Vergleich zwischen verschiedenen Materialien [7, 11]. Bei dieser Auftragung hat die Kurve für weißes Papier die größte Steigung, während die Kurve für Photonisches Glas wesentlich flacher verläuft. Die Schuppen des weißen Käfers sind Spitzenreiter in Bezug auf die Effekti-

Bild 3. Der linke Graph zeigt die Reflexion in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Im REM-Bild ist die Struktur einer 10 μm dicken, geschäumten PMMA-Folie zu sehen. Der rechte Graph vergleicht die geschäumten PMMA-Folien mit anderen weißen Materialien

Quelle: Julia Syurik, KIT; Grafik: © Hanser

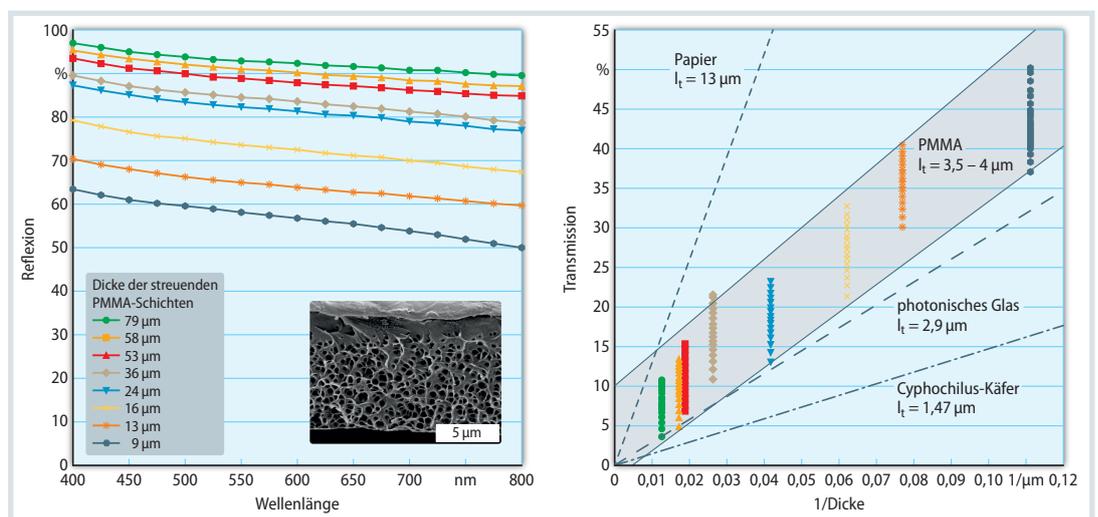
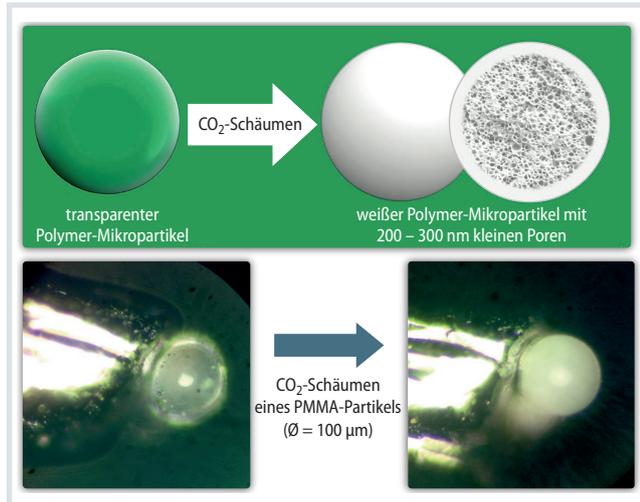


Bild 4. Das Verfahren eignet sich auch um PMMA-Partikel zu schäumen. Diese sollen zukünftig auf ihre Verwendbarkeit als Pigmente getestet werden

Quelle: Luisa Borgmann, KIT;
Grafik: © Hanser



vität der Streuung und die entsprechende Kurve ist sehr flach, da die mittlere freie Weglänge der Lichtstreuung nur ca. 1,47 µm beträgt. Die geschäumten PMMA-Folien sind bei dieser Darstellung also etwas schlechter als Photonisches Glas aber wesentlich besser als weißes Papier. Für das menschliche Auge erscheint bereits eine Folie von nur 10 µm Dicke weiß.

Geeignet für PMMA, TPU und PLA

Mit dem vorgestellten Verfahren lässt sich der Einsatz von potenziell umwelt- und gesundheitsbelastenden Pigmenten umgehen, indem man poröse Polymerstrukturen erzeugt, die eine vergleichbar hohe Streuung erzeugen. Wie die Bläschen von Badeschaum sorgt auch bei diesen die Struktur für eine Streuung des Lichts, die das Material weiß wirken lässt. Die Technik ist kostengünstig und eignet sich neben PMMA auch für verschiedene Thermoplaste, wie z.B. Thermoplastische Polyurethane (TPU) und biologisch abbaubares Polylactide (PLA).

Die dünnen Polymerfolien sind sehr flexibel und leicht. Obwohl die Nanostrukturierung die Elastizitätseigenschaften des Materials ändert, sind die Folien mechanisch so stabil [20], dass sie sich thermoformen lassen und als Beschichtung auf unterschiedliche Oberflächen aufgebracht werden können [11].

Das Schäumen mit superkritischem CO₂ hinterlässt keine Reste von Lösungsmitteln, da die Erzeugung der Porenstruktur rein physikalisch erfolgt. Großes Potenzial besteht deshalb bei Anwendungen, in denen Lösungsmittelreste zu vermeiden und TiO₂-Alternativen gefragt

sind, beispielsweise bei Lebensmittel- und Kosmetikverpackungen. Die zunehmende Nachfrage nach effizientem Recycling von Produkten ist ein weiterer Vorteil, da das Einbringen von Poren sehr viel einfacher rückgängig gemacht werden kann, als das Einbetten von Partikeln. Erhitzt man das Polymer entsprechend, verschwinden die Nanoblasen rückstandsfrei. Das ist auch lokal möglich und er-

laubt die Folien an bestimmten Stellen wieder transparent werden zu lassen.

Da viele Konsumgüter von Verpackungen bis hin zu Möbeloberflächen aus Polymeren bestehen oder mit Polymerfolien beschichtet sind, deren Weiß auf TiO₂-Zugabe beruht, ergibt sich ein breites Anwendungsspektrum für die geschäumten Folien. Außerdem wächst die Bereitschaft, TiO₂-Partikel zu ersetzen. Von Endverbrauchern wird das gewünscht und bei vielen Produkten sind zukünftig weitere gesetzliche Vorgaben zur Verwendung von TiO₂ zu erwarten.

Das geschäumte Material stellt allerdings keinen 1:1-Austausch für TiO₂ oder andere Weißpigmente dar. Es erfordert neue Ansätze das geschäumte Polymer als Folie aufzubringen. Anstatt komplette Polymerbeschichtungen oder Folien zu verwenden, könnten geschäumte Partikel in eine Kunststoffmatrix eingebracht werden. Dass sich auch Partikel schäumen lassen, zeigt Bild 4. Ein transparenter Partikel aus PMMA erscheint nach dem Schäumen weiß. Mit dieser Technik lassen sich auch Materialien weißen, die nicht direkt geschäumt werden können. ■

KOMPETENZ IN TECHNISCHEN POLYOLEFINEN

- > Produktspektrum auf Basis von PP, PE, TPE, TPV und deren Polymerblends
- > Qualitativ hochwertige Kunststoff-Compounds
- > Entwicklung innovativer Modifikationen für anspruchsvolle Anwendungsgebiete
- > Schnelle Lieferung flexibler Kleinmengen

HEROPLAS GmbH | Industriezentrum 11 | 32139 Spenge | heroplas.com