https://doi.org/10.62753/ctp.2004.05.9.9

Waldemar Kaszuwara[1], **Marcin Leonowicz**[2]
Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Centrum Doskonałości NanoCentre, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

Marcin Rubacha[3], **Piotr Kulpiński**[4], **Bogumił Łaszkiewicz**[5]
Politechnika Łódzka, Katedra Włókien Sztucznych, ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź

Piotr Pawlik[6]
Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Zhongwu Liu[7], **Hawel A. Davies**[8]
Department of Engineering Materials, University of Sheffield, Mappin St., Sheffield SI 35D, UK

KOMPOZYTOWE WŁÓKNA CELULOZOWE O WŁAŚCIWOŚCIACH MAGNETYCZNYCH

Opracowano metodę wytwarzania kompozytowych włókien celulozowych o właściwościach magnetycznych. W procesie wytwarzania włókien kompozytowych wykorzystano N-tlenek-N-metylomorfolinę jako rozpuszczalnik celulozy. Właściwości magnetyczne włókien wywołano przez wprowadzenie do roztworów celulozy materiałów magnetycznie twardych (stop Nd-Fe-B i ferryt baru) oraz magnetycznie miękkich (ferryt manganowo-cynkowy) w postaci proszku. Cząstki proszku były rozłożone równomiernie w całej objętości włókien (rys. 3). Stwierdzono, że taka modyfikacja powoduje obniżenie właściwości mechanicznych włókien (wytrzymałość i moduł Younga) (rys. 4), natomiast koercja otrzymanych materiałów, w postaci włókien o średnicy 30÷50 μm, nie zależy od udziału domieszki (rys. rys. 6 i 9). Remanencja rośnie wraz ze zwiększeniem udziału materiału o właściwościach magnetycznych (rys. rys. 6 i 10). W przypadku domieszki miękkiego ferrytu wartość remanencji stanowi ułamek wartości równy jego udziałowi w kompozycie. W przypadku włókien domieszkowanych proszkiem Nd-Fe-B wartości remanencji były nieco niższe od obliczonych na podstawie jego udziału, prawdopodobnie z powodu reakcji domiesz-ki z rozpuszczalnikiem celulozy.

Słowa kluczowe: włókna celulozowe, kompozyty magnetycznie twarde, kompozyty magnetycznie miękkie

COMPOSITE CELLULOSE FIBRES WITH MAGNETIC PROPERTIES

Processing method of composite ferromagnetic cellulose matrix fibres containing soft magnetic or hard magnetic powder has been developed. Soft and hard magnetic ferrites and Nd-Fe-B alloy have been used as a fibre components. Pure cellulose has been disolved in N-oxide-N-methylomorpholine and mixed with magnetic powders. Particles of powder are randomly and homogeneously distributed in fibres volume (Fig. 3). Tensile strength and Young's modulus decrease with increasing magnetic powder content (Fig. 4). The coercivity of composite fibres is equal to the coercivity of initial powder and does not depend on the powder content (Figs 6, 9). The remanence increases with increasing content of the magnetic material. In the case of soft ferrite, experimental values of the remanence are proportional to the ferrite content (Fig. 6). The remanence values for fibres containing Nd-Fe-B powder are lower then those calculated on the basis on Nd-Fe-B remanence and powder volume fraction (Fig. 10). This difference is probably caused by reaction of Nd-Fe-B powder with cellulose solvent.

Key words: cellulose fibres, hard magnetic composites, soft magnetic composites

WPROWADZENIE

Celuloza

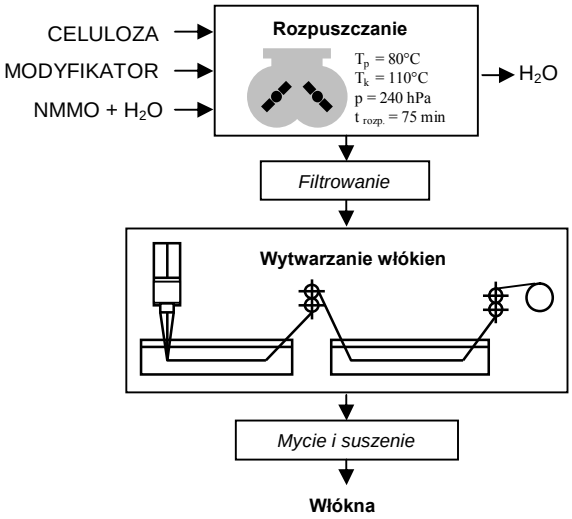
Celuloza jest prostym polimerem naturalnym szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie. Jest głównym składnikiem ścianek komórek roślinnych - stanowi od 50 do 70% drewna. Jest ona również podstawowym składnikiem wielu włókien naturalnych, np. włosków otaczających nasiona bawełny, włókien kokosowych, lnu, konopi, juty i innych. Wiele ważnych produktów handlowych otrzymuje się z celulozy poprzez jej regenerację, tzn. rozpuszczanie i wytrącanie z roztworu. Produkty regeneracji różnią się znacznie od celulozy naturalnej, ponieważ w procesie rozpuszczania i wytrącania zachodzi zmiana struktury celulozy i częściowo degradacja makrocząsteczek. Celuloza regenerowana posiada najczęściej mniejszy udział fazy krystalicznej i może być otrzymywana w postaci takich produktów, jak włókna czy folie.

Wytwarzanie włókien celulozowych

Włókna celulozowe są obecnie otrzymywane przede wszystkim metodą wiskozową. Jest to proces długotrwa-

[1, 3, 4, 6, 7] dr, [2, 5] prof. dr hab., [8] prof.

ły i mało wydajny. Wadą metody wiskozowej jest również silne zanieczyszczenie środowiska dwusiarczkiem węgla, siarkowodorem i dwutlenkiem siarki. Według przewidywań, metoda wiskozowa zostanie w najbliższych latach zastąpiona przez procesy wykorzystujące inne rozpuszczalniki celulozy zdolne do tworzenia znacznie bardziej stężonych roztworów. Taką metodą jest proces, w którym jako rozpuszczalnik wykorzystuje się N-tlenek-N-metylomorfoliny. Przy użyciu tego rozpuszczalnika można uzyskać roztwory zawierające około 25% celulozy (w metodzie wiskozowej wykorzystuje się roztwory około 10%). Zaletą metod opartych na rozpuszczalnikach organicznych jest również możliwość całkowitej automatyzacji procesu i brak gazowych oraz ciekłych produktów przedostających się do atmosfery [1-3].



Rys. 1. Proces wytwarzania modyfikowanych włókien celulozowych
Fig. 1. Processing of modified cellulose fibres

W Katedrze Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej powstała nowoczesna, w pełni zautomatyzowana, instalacja do produkcji celulozy opisaną metodą (rys. 1). Wykorzystany proces oraz przyjęte rozwiązania konstrukcyjne pozwalają na modyfikowanie właściwości wytwarzanych włókien proszkami innych materiałów. Osiągane rezultaty świadczą o tym, że w zależności od rodzaju modyfikatora możliwe jest otrzymywanie włókien celulozowych o różnych właściwościach fizycznych, np.: przewodzących prąd, magnetycznie mięk-kich i twardych oraz mogących znaleźć zastosowanie na różnego rodzaju sensory. Przeprowadzone badania wstępne wykazały ogromne możliwości kształtowania właściwości omawianego materiału. Optymalizacja tych właściwości oraz dobór postaci materiału (np. włókna, tkaniny, maty) musi być poprzedzona określeniem możliwych obszarów zastosowań. Obecnie rozważane są możliwości zastosowania otrzymanych materiałów na ekrany i odzież chroniącą przed polem magnetycznym, separatory, filtry itp.

METODYKA BADAŃ

Do modyfikacji celulozy użyto proszków materiałów magnetycznie twardych Nd-Fe-B (proszek handlowy MQP-0 firmy Magnequench zawierający wagowo 33% Nd, 45% Fe, 17% Co), ferrytu baru oraz materiału magnetycznie miękkiego - ferrytu manganowo-cynkowego. Zastosowany proszek magnetycznie twardego ferrytu baru, o składzie $BaFe_{12}O_{19}$, poddany był wcześniej pełnemu procesowi ferrytyzacji oraz mieleniu do wielkości cząstek mniejszej od 0,33 μm i powierzchni właściwej 3,387 m^2/g. Materiał Nd-Fe-B o symbolu MQP-0 produkowany jest przez szybkie chłodzenie ze stanu ciekłego. Jest dostarczany w postaci proszku, którego cząstki mają kształt płatków o grubości około 20 μm i średnicy około 200 μm. Proszek ten przed dodaniem do masy celulozowej był mielony w cieczy ochronnej i przesiewany. Do dalszych badań przeznaczono frakcję proszku o cząstkach mniejszych od 20 μm. Wyjściowy proszek (po mieleniu i frakcjonowaniu) posiadał koercję H_c = = 924 kA/m i remanencję B_r = 0,83 T. Zawartość stosowanych proszków magnetycznie twardych w roztworach przędzalniczych wynosiła od 1,1 do 4,9% (w stosunku do objętości celulozy).

Proszek ferrytu magnetycznie miękkiego uzyskano przez sproszkowanie rdzeni ferrytowych produkowanych przez firmę NEOSID Pemetzrieder GmbH & Co KG z materiału o symbolu handlowym F-887. Proszek ten mielono w wodzie do uzyskania średniej wielkości cząstek 7 μm. Właściwości magnetyczne zastosowanego materiału, według danych producenta, wynoszą przy litej postaci wyrobu: koercja 10 A/m, namagnesowanie nasycenia 490 mT.

Do wytwarzania włókien zastosowano proces, w którym rozpuszczalnikiem celulozy był N-tlenek-N-metylomorfoliny. Szybkość odbioru włókna była równa 54 m/min. Właściwości magnetyczne włókien badano za pomocą magnetometru z drgającą próbką (VSM). Badania strukturalne przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

WYNIKI BADAŃ

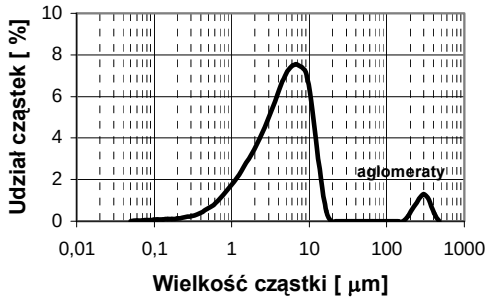
Właściwości magnetyczne kompozytowych włókien celulozowych zależą przede wszystkim od właściwości i udziału domieszki. Remanencja i energia magnetyczna włókien kompozytowych zawierających proszki materiałów magnetycznych powinny zwiększać się w miarę wzrostu udziału modyfikatora. Udział proszku modyfikatora pogarsza jednak właściwości technologiczne masy przędzalniczej i wpływa na właściwości mechaniczne otrzymanych włókien. Dodatki wprowadzone w postaci proszków zwiększają lepkość masy i utrudniają jej przeróbkę. Istnieją ograniczenia wielkości cząstek wprowadzanego proszku. Ze względu na średnice otworów dysz przędzalniczych cząstki proszku (aglomeraty czą-

stek) powinny być mniejsze od około 20 μm. Jednocześnie, w przypadku materiałów magnetycznie twardych, jako dodatek do celulozy może być stosowany jedynie proszek wysokokoercyjny, tzn. taki, którego cząstki stanowią pojedyncze magnesy. Cząstki te muszą więc być polikrystaliczne i posiadać mikrostrukturę umożliwiającą wystąpienie określonego mechanizmu koercji. Z tego powodu najlepszym rozwiązaniem jest stosowanie jako domieszek proszków o ziarnach nanometrycznych.

Kolejnym zjawiskiem ograniczającym możliwości modyfikacji celulozy jest fakt, że niektóre metale (Cu, Ni, Fe) są katalizatorami procesów rozkładu celulozy. Ich obecność może prowadzić do degradacji masy celulozowej.

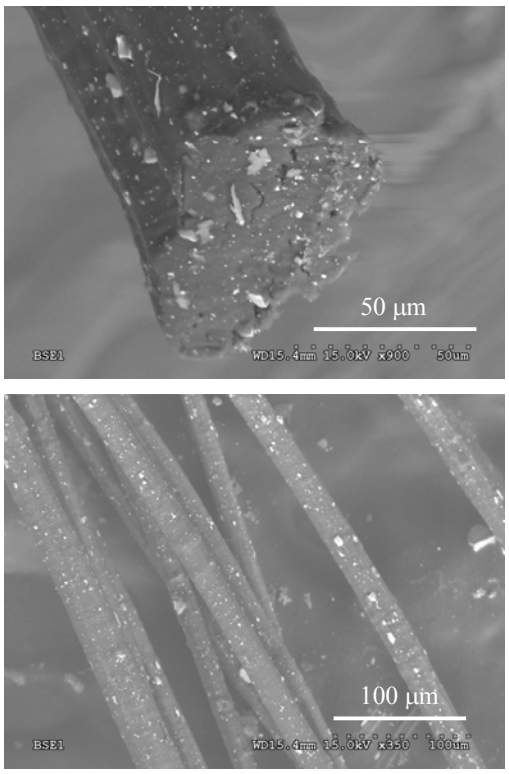
Włókna celulozowe zawierające materiały magnetycznie miękkie

Włókna celulozowe domieszkowano proszkiem magnetycznie miękkiego ferrytu o średniej średnicy cząstek wynoszącej 7 μm i rozkładzie wielkości przedstawionym na rysunku 2. Dodatek proszku wynosił od około 1,5 do 24% objętości. Zastosowanie proszku o cząstkach o średnicy nieprzekraczającej 11 μm umożliwiło uzyskanie ich jednorodnego rozmieszczenia we włóknach o średnicy 30÷50 μm, co zostało potwierdzone badaniami za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (rys. 3). Koercja włókna odpowiada koercji proszku modyfikatora. Domieszka ferrytu powoduje zmniejszenie właściwości mechanicznych włókien. Obserwowano spadek wytrzymałości oraz modułu Younga wraz ze wzrostem jej zawartości (rys. 4). Jest to spowodowane zapewne znacznymi różnicami właściwości komponentów, a zwłaszcza możliwości odkształcenia. Odkształcenie włókna musi prowadzić do powstania pustek na granicy komponentów.

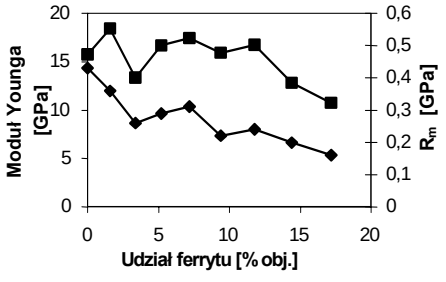


Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek proszku magnetycznie miękkiego ferrytu
Fig. 2. Distribution of soft ferrite particle size

Celuloza jest materiałem diamagnetycznym. Dodatek magnetycznie miękkiego ferrytu radykalnie zmienia właściwości materiału. Przykładowe pętle histerezy włókien kompozytowych zamieszczono na rysunku 5. Remanencja włókien rośnie wraz ze wzrostem udziału domieszki (rys. 6). Teoretycznie remanencja materiału będącego mieszaniną materiału ferromagnetycznego i niemagnetycznego powinna być równa iloczynowi ułamka udziału objętościowego materiału ferromagnetycznego i remanencji tego materiału. Wyniki doświadczalne odpowiadają rezultatom takich obliczeń. Doświadczalnie zmierzone wartości koercji wykazują pewien rozrzut, jednak można stwierdzić, że nie zależą one od udziału komponentu o właściwościach ferromagnetycznych (rys. 6). Koercja zmierzona dla proszku przewyższa o trzy rzędy wielkości koercję litego ferrytu podawaną przez producenta. Powodem tego jest rozdrobnienie materiału do cząstek o wielkościach porównywalnych z wielkością cząstek jednodomenowych. Brak ścian domenowych w cząstce proszku oraz jej odizolowanie magnetyczne sprawia, że przemagnesowanie może nastąpić przez obrót wektora namagnesowania. Rozdrobnienie prowadzi do zmiany mechanizmu koercji i radykalnych zmian tej właściwości. Stosowanie proszku o większych cząstkach mogłoby pozwolić na zmniejszenie koercji materiału, jednak nie jest to możliwe z powodów technologicznych.

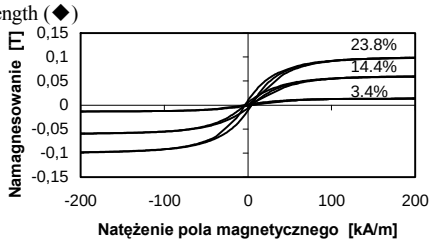


Rys. 3. Mikrostruktura włókien celulozowych zawierających 3,4% obj. ferrytu magnetycznie miękkiego. SEM
Fig. 3. SEM images of composite fibres containing 3.4 vol.% of soft ferrite



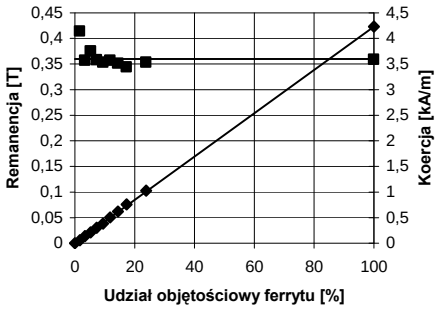
Rys. 4. Zależność modułu Younga (■) i wytrzymałości na rozciąganie R_m (◆) od udziału magnetycznie miękkiego ferrytu

Fig. 4. Effect of soft ferrite content on the Young's modulus (■) and tensile strength (◆)



Rys. 5. Pętle histerezy włókien celulozowych o różnej zawartości magnetycznie miękkiego ferrytu

Fig. 5. Hysteresis loops for fibres containing different amount of soft ferrite

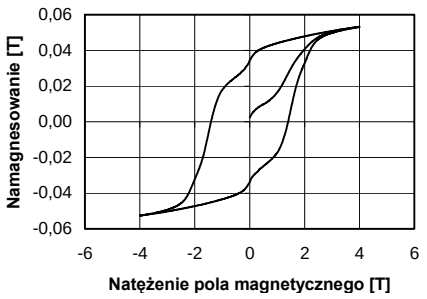


Rys. 6. Wpływ udziału magnetycznie miękkiego ferrytu na koercję (■) i remanencję (◆) włókien

Fig. 6. Effect of soft ferrite content on the coercivity (■) and remanence (◆) of composite fibres

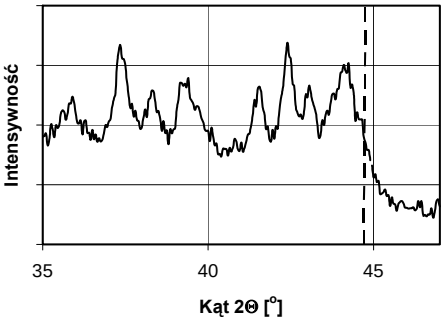
Włókna celulozowe zawierające materiały magnetycznie twarde

Dodatek proszku magnetycznie twardego do włókien celulozowych sprawia, że otrzymany materiał wykazuje duże wartości koercji (rys. 7). Na zarejestrowanych pętlach histerezy, w II ćwiartce, można dostrzec zakres szybkiego spadku namagnesowania dla pól magnetycznych o natężeniu około 0 A/m. Efekt taki jest prawdopodobnie wywołany obecnością dużych wydzieleń fazy magnetycznie miękkiej - Fe. Biorąc pod uwagę skład chemiczny stosowanego proszku Nd-Fe-B, żelazo nie powinno występować jako odrębne duże wydzielenia. Rentgenowska analiza fazowa wykazała jednak, że we włóknach domieszkowanych 4,9% obj. proszku MQP-0 jest podwyższona intensywność sygna-łu w miejscu występowania piku Fe (rys. 8). Sam pik od Fe nie jest widoczny z powodu nakładania się pików od fazy $Nd_2Fe_{14}B$. Obecność wolnego Fe może być wynikiem częściowej reakcji proszku z rozpuszczalnikiem celulozy, N-tlenkiem-N-metylomorfoliny, który jest silnym utleniaczem.



Rys. 7. Pętla histerezy włókien zawierających 4,9% obj. proszku MQP-0

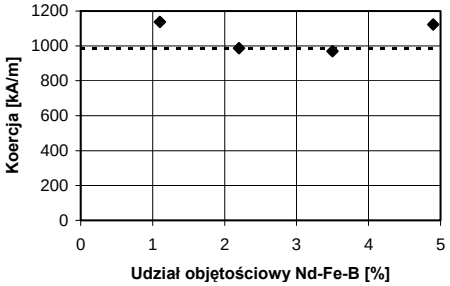
Fig. 7. Hysteresis loop of cellulose fibres containing 4.9 vol.% of MQP-0 powder



Rys. 8. Rentgenowska analiza fazowa włókien celulozowych domieszkowanych proszkiem Nd-Fe-B. Linią przerywana zaznaczono położenie piku Fe

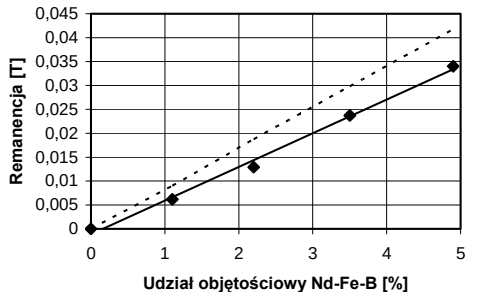
Fig. 8. X-ray analysis of cellulose fibre doped 4.9 vol.% of Nd-Fe-B powder. Dashed line marks location of Fe reflex

Przeprowadzone pomiary magnetyczne pozwoliły na określenie wpływu zawartości domieszki na właściwości otrzymanych włókien. Udział materiału magnetycznie twardego nie ma wpływu na koercję włókien (rys. 9). Właściwość ta utrzymuje się na takim samym poziomie jak w proszku wyjściowym. Właściwością silnie zależną od zawartości modyfikatora jest remanencja. Objętość proszku magnetycznie twardego, zawartego w mierzonej próbce, determinuje tę właściwość materiału.



Rys. 9. Wpływ udziału proszku Nd-Fe-B na koercję domieszkowanych włókien celulozy. Linią przerywana zaznaczono koercję materiału wyjściowego

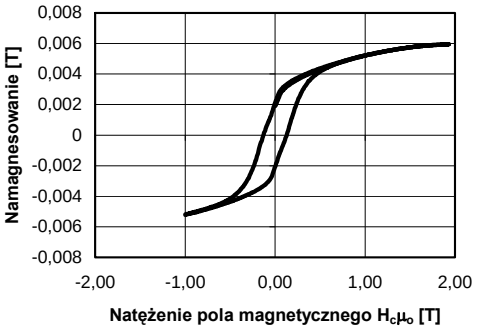
Fig. 9. Effect of Nd-Fe-B powder content on the coercivity. Dashed line marks coercivity of initial powder



Rys. 10. Wpływ udziału proszku Nd-Fe-B na remanencję domieszkowanych włókien celulozy. Wartości doświadczalne - linia ciągła, wartości teoretyczne - linia przerywana

Fig. 10. Effect of Nd-Fe-B powder content on the remanence. Experimental results - continuos line, theoretical values - dashed line

Remanencja włókien rośnie wraz ze wzrostem udziału proszku Nd-Fe-B (rys. 10). Zależność teoretyczna remanencji od udziału domieszki (linia przerywana na rys.10) leży ponad zależnością doświadczalną, rozbieżność rośnie wraz ze wzrostem udziału modyfikatora. Może to być spowodowane wieloma czynnikami, jednak najbardziej prawdopodobny jest rozkład fazy magnetycznie twardej na skutek reakcji z rozpuszczalnikiem celulozy.



Rys. 11. Pętla histerezy włókien celulozy zawierających 3,4% obj. magnetycznie twardego ferrytu

Fig. 11. Hysteresis loop of fibre containing of 3.4 vol.% of hard ferrite

Na rysunku 11 przedstawiono pętlę histerezy włókien celulozy zawierających 3,4% obj. ferrytu baru. Właściwości otrzymanego materiału to: koercja jH_c = = 103 kA/m, remanencja B_r = 2,1 mT. W odróżnieniu od stopu Nd-Fe-B ferryt baru nie może wchodzić w reakcję z rozpuszczalnikiem celulozy. Stwierdzono, że remanencja jest równa ilorazowi remanencji zastosowanego proszku magnetycznie twardego i jego udziału we włóknie. Koercja włókna odpowiada koercji proszku modyfikatora.

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych prac uzyskano kompozytowe włókna celulozowe o właściwościach magnetycznie miękkich i magnetycznie twardych na takim poziomie, że umożliwiają podjęcie prób zastosowania otrzymanych materiałów. Określono możliwości poprawy właściwości uzyskanych włókien. Podwyższenie remanencji można osiągnąć przez wprowadzenie większej ilości materiału ferromagnetycznego do włókien. Możliwość ta jest jednak ograniczona z powodów technologicznych, ponieważ cząstki stałe wprowadzone do roztworu pogarszają właściwości masy przędzalniczej. Pogarszają one również właściwości mechaniczne otrzymanych włókien. Wydaje się, że udział objętościowy na poziomie 25% obj. stanowi granicę możliwości wprowadzania materiału domieszki. Możliwe jest również zastosowanie materiałów ferromagnetycznych o większej remanencji. W przypadku materiałów magnetycznie miękkich mogą być to amorficzne lub nanokrystaliczne stopy Fe-Si-B. Ograniczeniem mogą okazać się właściwości tych stopów, prowadzące do katalizy reakcji rozkładu celulozy. Z tego samego powodu nie jest możliwe stosowanie proszków pierwiastków ferromagnetycznych Fe i Co. W przypadku materiałów o właściwościach magnetycznie miękkich problemem jest uzyskanie proszku o dostatecznie małej koercji. Dla stopów Fe-Si-B podobnie jak dla ferrytów charakterystyczne jest zwiększenie tej właściwości wraz z rozdrob- nieniem materiału. Stosowanie proszków o większych cząstkach jest ograniczone średnicą dysz przędzalniczych.

W celu uzyskania dużych właściwości magnetycznie twardych najbardziej odpowiednie byłoby stosowanie stopów na osnowie pierwiastków ziem rzadkich. W tym przypadku przeszkodę stanowi duża reaktywność tych materiałów.

Przeprowadzone dotychczas badania pozwalają na stwierdzenie, że istnieje możliwość produkcji kompozytowych włókien celulozowych o właściwościach magnetycznych. Prace nad optymalizacją metody i otrzymywanych materiałów doprowadzą zapewne do dalszej poprawy ich właściwości. Badania takie powinny jednak zostać poprzedzone określeniem obszarów zastosowań i ustaleniem optymalnych parametrów materiału.

Praca została sfinansowana z grantu Komitetu Badań Naukowych nr 4T08E07724 oraz ze środków European Office of Aerospace Research and Development (grant nr 8655-03-1-3042).

LITERATURA

[1] Łaszkiewicz B., Wytwarzanie włókien celulozowych bez udziału dwusiarczku węgla, A.C.G.M LODART S.A., Łódź 1997.

[2] Łaszkiewicz B., Micro- and nano-cellulosic fibres, Mol. Cryst. Liq. 2000, 353, 271.

[3] Łaszkiewicz B., Structural transformation of cellulose in NMMO solution, Proc. 5th Inter. Conf. on Polymer Sci. & Technology, Luxor-Aswan 1999, 109.

Recenzent
Bogumił Węgliński