



Doctoral Thesis

Composites of trimethylammonium-modified nanofibrillated cellulose and layered silicates

Author(s):

Ho, Thi Thu Thao

Publication Date:

2012

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007608517> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH No. 20724

**Composites of trimethylammonium-modified nanofibrillated cellulose and
layered silicates**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

THI THU THAO HO

MSc in Chemistry, Umeå University

10.01.1981

citizen of Vietnam

accepted on the recommendation of

Prof. Paul Smith, examiner

Prof. Walter R. Caseri, co-examiner

Prof. Lars Berglund, co-examiner

Dr. Tanja Zimmermann, co-examiner

2012

Summary

Nanofibrillated cellulose (NFC) is a relatively new renewable material prepared by disintegration of different fiber sources like wood, cotton, root vegetables, and tunicate. It is a material of interest, for instance, in composites, paper and board, adhesives, coatings, sealants, foams, membranes, or in cosmetics and medicinal applications. Due to the increasing demand for environmental friendly and biocompatible products, a combination of NFC and layered silicates (LS) is investigated in this thesis as a new material with optimized permeability and mechanical performance for possible applications as barrier layers in the paper and board industry.

The compatibility between NFC and layered silicates, however, is challenging as nanofibrillated cellulose is negatively charged whereas layered silicates contain anionic layers. These two components repel each other due to their similar charges. To achieve sufficient interactions between NFC and layered silicates, cellulose was first cationized in an etherification reaction with chlorocholine chloride, and subsequently mechanically disintegrated to obtain trimethylammonium-modified nanofibrillated cellulose (TMA-NFC). The existence of ammonium groups in TMA-NFC was confirmed by several characterization methods, such as elemental analysis and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Subsequently, composites of TMA-NFC with various layered silicates were prepared by high-shear homogenization followed by pressure filtration and vacuum hot-pressing. Crystal structures, chemical compositions, cation exchange capacity, specific surface area, density, and morphologies of the layered silicates (i.e. talc, kaolin, montmorillonite, vermiculite, and mica) were studied. In particular, the morphology, water vapor barrier and mechanical properties (E-modulus, tensile strength, strain at break) of the prepared composite films were investigated. Since it has been shown that cellulose changes its crystal structure after treatment with liquid ammonia, NFC/LS composite films were finally exposed to liquid ammonia and subsequently, their mechanical, water vapor permeation and water vapor adsorption properties were studied.

The results showed that electrostatic attraction of cationic cellulose fibrils and anionic silicate layers promotes homogeneous distribution of layered silicates in TMA-NFC networks. This interaction between TMA-NFC and layered silicates was influenced not only by the type of layered silicates, but also by the preparation method of the composites. Specifically, under high-shear forces, the layered silicates' thick stacks were broken down to thinner layers which subsequently attached to cationic cellulose fibrils by ionic interaction. Furthermore, oriented TMA-NFC/LS composite

structures were achieved by application of filtration and hot-pressing processes. In those materials, layered silicates exerted a pronounced influence on the water vapor barrier and mechanical properties; however, there was no common trend reflecting the silicate types. Best water vapor barrier properties were obtained with mica, with its water vapor permeability decreased by a factor of ca. 3 and 30 compared to blank (TMA-) NFC films (or pristine NFC films with mica) and commercially used base paper, respectively. Commonly, it is anticipated that permeability of small molecules through composites is generally reduced according to the "fiber-brick composite" model. However, the results of this thesis refute this view. Finally, water vapor barrier and mechanical properties improved significantly when composites were further treated with liquid ammonia - even for a short time, i.e. 5-10 minutes. These effects appear to originate in the change in crystal structure of cellulose (transformation of *cellulose I* to *cellulose III*) combined with the impact of clay platelets, and especially the ionic interaction between layered silicate platelets and cationic cellulose fibrils. As an example, upon liquid ammonia treatment, TMA-NFC/vermiculite films had a water vapor permeation significantly lower compared to pristine NFC/vermiculite, TMA-NFC, pristine NFC, and commercially used base paper by roughly 3, 4, 9, and 51 times, respectively.

Zusammenfassung

Nanofibrillierte Cellulose (NFC) ist ein relativ neues Material, welches durch Aufschluss verschiedener nachwachsender Fasern aus z.B. Holz, Baumwolle, Wurzelgemüse und Tunikate hergestellt wird. Das Material ist interessant für Anwendungen in Kompositen, Papier und Karton, Klebstoffen, Oberflächenbeschichtungen, Dichtstoffen, Schäumen, Membranen, Kosmetika und der Medizintechnik. Aufgrund der wachsenden Nachfrage nach umweltfreundlichen und biokompatiblen Produkten, wird in dieser Doktorarbeit eine Kombination aus NFC und Schichtsilikaten (LS) als neues Material mit optimierter Permeabilität und mechanischer Leistungsfähigkeit, für mögliche Anwendung als Barrierschicht in der Verpackungsindustrie (Papier- und Karton) untersucht.

Die Kompatibilisierung zwischen NFC und Schichtsilikaten ist jedoch eine Herausforderung, da nanofibrillierte Cellulose negativ geladen ist, während Schichtsilikate anionische Schichten enthalten. Diese beiden Materialien stoßen sich aufgrund ihrer gleichen Ladungen ab. Um ausreichende Interaktionen zwischen NFC und Schichtsilikaten zu erzielen, wurde die Cellulose zuerst in einer Veretherungsreaktion mit Chloro-Cholin-Chlorid kationisiert und anschliessend mechanisch aufgeschlossen, um trimethylammonium-modifizierte nanofibrillierte Cellulose (TMA-NFC) zu erhalten. Die Existenz von Ammoniumgruppen in TMA-NFC wurde mit mehreren Charakterisierungsmethoden bestätigt, wie u.a. Elementanalyse und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS). Des Weiteren wurden Komposite aus TMA-NFC und verschiedenen Schichtsilikaten durch Hochdruck-Scher-Homogenisierung und nachfolgende Druckfiltration und Vakuum-Heisspressen hergestellt. Die Kristallstruktur, die chemische Zusammensetzung, die Kation-Austauschkapazität, die spezifische Oberfläche, die Dichte sowie die Morphologie der Schichtsilikate (d.h. Talk, Kaolin, Montmorillonit, Vermiculit und Mica) wurden charakterisiert. Insbesondere wurden dann die Morphologie, die Wasserdampfbarriere- und die mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, E-Modul, Bruchdehnung) der vorbereiteten Komposite untersucht. Da gezeigt wurde, dass Cellulose ihre Kristallstruktur nach Behandlung mit Flüssig-Ammoniak ändert, wurden die NFC/LS Komposite schlussendlich Flüssig-Ammoniak ausgesetzt und daraufhin wiederum deren mechanische Eigenschaften, die Wasserdampfdurchlässigkeit und Wasserdampfadsorption studiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass elektrostatische Anziehung zwischen kationischen Fibrillen und anionischen Silikatschichten eine homogene Verteilung der Schichtsilikate im TMA-NFC Netzwerk

fördern. Diese gegenseitige Interaktion zwischen TMA-NFC und Schichtsilikaten wurde nicht nur durch die Art des eingesetzten Schichtsilikats sondern auch durch die Preparationsmethode der Komposite beeinflusst. Speziell unter hohen Scherkräften wurden die dicken Schichtsilikatstapel in dünnere Schichten heruntergebrochen, die dann in der Folge an die kationischen Cellulosefibrillen durch ionische Interaktion anhafteten. Des Weiteren wurde eine orientierte TMA-NFC/LS Kompositstruktur durch die Anwendung von Filtration- und Heisspressprozessen erreicht. In diesen Materialien hatten die Schichtsilikate einen ausgeprägten Einfluss auf die Wasserdampfbarriere- und mechanischen Eigenschaften, jedoch ohne deutlichen Trend in Bezug auf die verwendeten Silikatarten. Die besten Wasserdampfbarriereigenschaften wurden für eine Mica-Art erzielt, mit einer um den Faktor 3 bzw. 30 verminderten Wasserdampfpermeabilität verglichen mit reinen (TMA-)NFC Filmen (oder reinen NFC-Filmen mit Mica) bzw. kommerziell genutztem Rohpapier. Gewöhnlich wird angenommen, dass die Permeabilität für kleine Moleküle durch Komposite generell reduziert ist gemäss dem "Fiber-brick composite" Modell, jedoch widerlegen die Ergebnisse dieser Arbeit diesen Zusammenhang.

Bemerkenswerterweise verbesserten sich die Wasserdampfbarriere- und mechanischen Eigenschaften signifikant, wenn die Komposite nachträglich mit Flüssig-Ammoniak – sogar nur für die kurze Zeitdauer von 5-10 Minuten – behandelt wurden. Diese Effekte werden durch die Änderung der Kristallstruktur hervorgerufen (Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II) verbunden mit dem Einfluss der Tonpartikel und speziell der ionischen Interaktion zwischen Schichtsilikatplättchen und kationischen Cellulosefibrillen. Zum Beispiel hatten Flüssig-Ammoniak behandelte TMA-NFC/Vermiculit Filme eine signifikant geringere Wasserdampfdurchlässigkeit verglichen mit reinem NFC/Vermiculit, TMA-NFC, reinem NFC und kommerziell genutztem Rohpapier von jeweils annähernd 3, 4, 9 und 51-fach.