

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien



**Prof. Dr.-Ing.
Udo Wagenknecht**
Tel.: 0351 4658-361
wagenknt@ipfdd.de



**Prof. Dr.
Jens-Uwe Sommer**
Tel.: 0351 4658-750
sommer@ipfdd.de

Neuentwickelte und verbesserte polymere Werkstoffe können ihr Potential nur entfalten, wenn über alle Fertigungsstufen (Aufbereitung, Formgebung, Konfektionierung) durch optimierte Prozessführung die gewünschte Struktur gezielt erzeugt werden kann. Die Arbeiten zum Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und zur gezielten Erzeugung von Strukturen wurden am IPF in den letzten Jahren intensiviert und auf elastomere Werkstoffe ausgeweitet. Das wurde im Februar 2017 mit der Verleihung des „Lifetime Achievement Awards“ der führenden internationalen Reifen-Fachzeitschrift Tire Technology International an Prof. Heinrich gewürdigt. Weitere hochrangige Preise gingen in diesem Jahr mit dem JEC Innovation Award an das Team um Dr. Axel Spickenheuer und mit dem Röchling-Preis des WAK für die beste Dissertation des Jahres auf dem Gebiet neuer hybrider Werkstoffe, Systeme und Prozesstechniken auf Basis von Kunststoffen an Dr. Simone Gäbler (Betreuung Prof. Heinrich).

Aus der großen Anzahl von Publikationen ist insbesondere der Beitrag zum „Handbook of Epoxy Blends“ von Dr. Pionteck erwähnenswert. Das Gesamtwerk wurde unter der Federführung von Dr. Parameswaranpillai von der Cochin University in Indien erstellt, mit dem uns langjährige Zusammenarbeit auf dem Gebiet von Epoxidharzen verbindet.

Weiterhin wurden von Wissenschaftlern des IPF Fachtagungen ausgerichtet, die inhaltlich sehr stark von Arbeiten zur prozessgeführten Strukturbildung bestimmt sind. Besonders hervorgehoben muss dabei die Regional-Konferenz für Europa und Afrika der Polymer Processing Society (Chair: Prof. Wagenknecht, Co-Chairs: Dr. Pötschke, Jun.-Prof. Wießner und Prof. Gehde), die mit 420 Teilnehmern und über 320 Vorträgen in acht Parallelsektionen starke internationale Aufmerksamkeit fand. Fragen der Eigenschaftssteuerung bei der Verarbeitung spielen auch in der Praxis eine zunehmende Rolle. Diese Themen stehen im Mittelpunkt der TECHNOMER in Chemnitz, die sich in den letzten Jahren zur wichtigsten themenoffenen Fachtagung auf diesem Gebiet in Deutschland entwickelt hat (2017 wieder über 400 Teilnehmer, davon 60% aus Industrie und industrienaher Forschung). Das IPF ist seit mittlerweile 15 Jahren Mitorganisator (Prof. Wagenknecht) dieser

Tagung und ist an dieser Entwicklung maßgeblich beteiligt.

Die folgenden Beiträge zu ausgewählten Arbeiten spiegeln die große Bandbreite der behandelten Fragestellungen wider. Dabei wurden vielfach schon seit Jahren aufgebaute Kompetenzen erfolgreich für neue Ideen genutzt. Dies betrifft z.B. die Nutzung der nachhaltigen Elektronenstrahltechnologie für die Verbesserung von textilen Eigenschaften schmelzgesponnener Fäden (IPP 2018, 3378 in press) als auch zur Verbesserung der Lackierbarkeit von SMC-Bauteilen. Zunehmend werden Fragestellungen bearbeitet, bei denen sehr verschiedenartige Werkstoffe vereint ein neues Eigenschaftsbild erzeugen. Ein Beispiel ist die beschriebene chemische Metallisierung von prozessintegriert-strukturierten Formteilerflächen (DE 10 2016 124 434.1 und .2).

Neben den klassischen Verarbeitungsprozessen können auch äußere Stimuli oder innere aktive Prozesse eine Abhängigkeit der Eigenschaften der Materialien von der zeitlichen Entwicklung bewirken. Strukturbildungsprozesse sind dann ein Teil der Materialeigenschaften selbst. Beispiele solcher aktiven Systeme, welche am IPF untersucht werden, sind Polymere, die Azobenze enthalten und durch Lichteinstrahlung dynamisch verändert werden (J. Phys. Chem. B 121, 2017).

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Chemische Metallisierung von Formteilen nach prozessintegrierter Mikrostrukturierung und Funktionalisierung

Jürgen Nagel, Philipp Zimmermann, Oliver Schubert, Simona Schwarz, Kornelia Schlenstedt

Bauteile werden oft aus Designgründen, als Korrosionsschutz, als Schutz vor mechanischer Beanspruchung, für den Einsatz in der Elektronik, z. B. als Moulded Interconnected Device (MID), oder für zusätzliche Funktionen mit Metallschichten ausgestattet. Ein kostengünstiges Verfahren ist die galvanische Abscheidung. Dies erfordert ein den Strom leitendes Bauteil. Kunststoffe müssen deshalb zuvor mit einer metallisch-leitfähigen Schicht ausgestattet werden. Das erfolgt typischerweise durch chemische Abscheidung. Die erste Schicht bestimmt die Adhäsion des nachfolgenden Schichtverbundes. Wegen der geringen Adhäsion von Metallen auf Kunststoffen muss die Kunststoffoberfläche vorbehandelt werden. In der Galvanik wird standardmäßig mit Chromschwefelsäure gebeizt. Dem Beizen ist nur ein Blend aus Acrylnitril, Butadien und Polystyrol (ABS) zugänglich. Das darin zu etwa 10 Vol% enthaltene Butadien wird beim Beizen oxidiert und herausgelöst. Die inneren Oberflächen der entstehenden Mikrokavitäten enthalten noch Reste oxidierteter Verbindungen, die eine chemische Oberflächenmodifizierung bewirken. Daran können zuerst Palladium (Pd)-Nanopartikel als Keime (Katalysatoren) und später metallisches Nickel (Ni) oder Kupfer (Cu) abgeschieden werden. Die Beschränkung auf ABS hat für einige Anwendungen Nachteile. So können weder hochtemperaturbeständige noch transparente (hinterleuchtete) Thermoplaste ohne weiteres mit einer Metallschicht versehen werden.

Hinzu kommt, dass ab dem 21.9.2017 die Verwendung von Cr(VI)-Verbindungen EU-weit einer Zulassungsbeschränkung unterliegt. Der weitere Einsatz erfordert eine Autorisierung der Unternehmen. Diese werden regelmäßig erteilt, da trotz großer Forschungsaktivitäten kein qualitativ und ökonomisch vergleichbares Verfahren existiert. Die befristeten Ausnahme-genehmigungen können jedoch bei Vorliegen eines Ersatzverfahrens widerrufen werden. Der vorgestellte Ansatz der Oberflächenmodifizierung von Thermoplasten sieht die Verwendung von Kern-Schale-Partikeln vor. Ein Opfermaterial bildet den Kern, der von einem funktionellen und reaktiven Polymer umhüllt ist. Die Partikel wurden durch Mischen einer Suspension gefällter Kreide mit Polyethylenimin (PEI) hergestellt. Diese Suspension wurde für die Untersuchungen auf ein Stahlsubstrat appliziert und nach Trocknung mit einem Magnethalter in einer Spritzgießmaschine fixiert. Beim Einspritzen einer Polycarbonat (PC) Schmelze wurden die Partikel teilweise umhüllt. Beim Entformen ging die anfangs auf dem Substrat vorhandene weiße Färbung auf das PC-Teil über. Eine Behandlung mit verdünnter HCl entfernte die Opferpartikel. Es bildete sich eine Formteilerfläche mit Mikrokavitäten, deren innere Oberfläche funktionalisiert ist, ähnlich wie beim Cr(VI)-Verfahren. Die Funktionalisierung erfolgte hier jedoch durch chemische Ankopplung von PEI. Abb. 1 zeigt das Ergebnis schematisch. In Abb. 2 ist eine mikroskopische Aufnahme der so modifizierten Oberfläche zu sehen. Die so hergestellten Teile wurden mit Pd bekeimt. Daran wurde chemisch eine Ni-Schicht abgeschieden. Es zeigte sich, dass die Ni-Oberfläche eine hohe Qualität aufwies und teilweise glänzend war.

Keywords
chemical plating
surface modification
micro structure

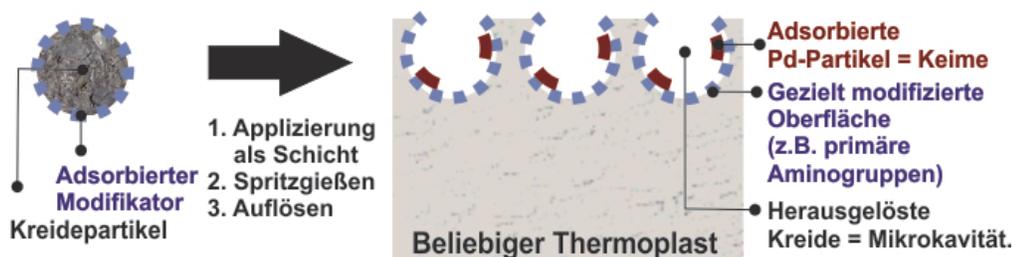


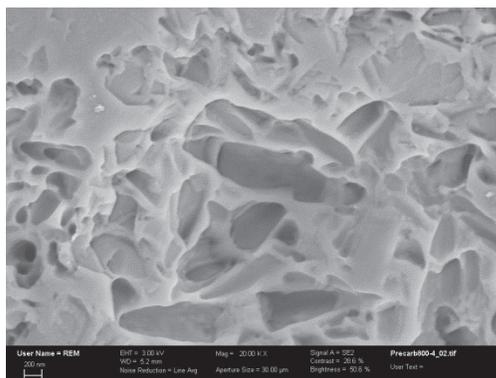
Abb. 1: Oberflächenmodifizierung mit Hilfe von Core-Shell-Partikeln. Das Opferpartikel (Kreide) ist von einer adsorbierter Modifikatorschicht umhüllt. Bei Kontakt mit Polymerschmelze wird es in diese eingebettet. Nach Entfernen des Kerns bleibt eine Mikrokavität mit chemisch modifizierter innerer Oberfläche.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords
sheet molding compounds
low energy electrons
pre-coating electron
treatment technology
near-surface post-
crosslinking
surface functionalization

Abb.2:
REM-Aufnahme einer nach
dem Verfahren modifizierten
Oberfläche

Die Gitterschnittwerte nach Tesabandabzug wiesen durchweg Werte von 0 auf. Als Ursachen für die hohe Adhäsion werden zum einen die mechanische Verankerung der Ni-Schicht in den Mikrokavitäten angesehen. Zum anderen wird PEI reaktiv an der inneren Oberfläche gebunden, das gleichzeitig hohe Wechselwirkungen mit Metallionen eingeht.



Der Vorteil des beschriebenen Verfahrens ist neben der Substitution von Cr(VI), dass durch gezielten Einsatz der Opferpartikel Form und Größe der entstehenden Mikrokavitäten kontrolliert werden können. Das Verfahren ist prinzipiell für jeden Thermoplast geeignet. Dafür müssen in weiteren Arbeiten die spezifischen Reaktionsmöglichkeiten untersucht und ausgenutzt werden. An Lösungen für Polyamid, PEEK, ABS, Polyester und Polypropylen wird gearbeitet. Weiterhin eröffnet die Partikelstruktur die Einbettung von Pd-Keimen, sodass durch höhere Prozessintegration weitere Schritte eingespart werden können. Das Verfahren ist zur Herstellung dekorativer Beschichtungen und für funktionelle flächige Schichten in der Elektronik geeignet. Da die Metallisierung nur an den Stellen erfolgt, an denen die Partikel im Werkzeug appliziert werden, ist auch eine strukturierte Metallisierung möglich, z. B. für Designelemente (hinterleuchtete Anzeigen) oder für Leiterbahnen mit kleinen Strukturgrößen.

Kooperation:
Hochschule Zittau-Görlitz, Institut für
Oberflächentechnik

- [1] DE-Patentanmeldung 10 2016 124 434.1
[2] DE-Patentanmeldung 10 2016 124 439.2

Randschichtelektronenbehandlung als effiziente Vorbehandlungstechnologie zur Lackierung von SMC-Bauteilen

Michaela Gedan-Smolka, Carsten Zschech,
Anett Müller, Uwe Gohs

Die unvollständige Vernetzung von Sheet Molding Compounds (SMC) im industriellen Pressprozess sowie deren Nachvernetzung und Ausgasung im Beschichtungsprozess, z. B. von SMC-Class-A-Automobilteilen, sind die beiden Hauptgründe für Lackierprobleme von SMC-Bauteilen. Außerdem sind deren Oberflächeneigenschaften, wie Kontaktwinkel und Oberflächenrauigkeit, stark von den Rezepturbestandteilen, den Pressparametern, dem Grad der thermischen Härtung und dem nachfolgenden Beschichtungsprozess sowie den angewendeten Reinigungs- und Vorbehandlungsmethoden abhängig [1]. Gegenwärtig sind z. B. in der Automobilindustrie noch aufwändige kosten- und energieintensive Prozessschritte (z. B. Padden, In Mold Coating) erforderlich, um die o. g. Probleme im industriellen Beschichtungsprozess von SMC-Class-A-Automobilteilen zu reduzieren bzw. zu vermeiden.

Ein kosteneffizientes, robustes Verfahren war demnach erforderlich, um diese Nachteile zu überwinden sowie die Anforderungen des industriellen Lackierprozesses zu erfüllen. Auf der Basis niederenergetischer Elektronen wurde im Rahmen eines BMBF-VIP-Projektes ein neues Inline-Vorbehandlungsverfahren [2] zur Nachvernetzung und Oberflächenfunktionalisierung von SMC-Bauteilen entwickelt und getestet. Zur Validierung und zum Nachweis der 3D- und Inline-Fähigkeit dieses Verfahrens erfolgte die Kopplung von zwei kompakten niederenergetischen Elektronenemittern unterschiedlicher Bauart (Flächen-/Punktemitter) mit einem Industrieroboter. Mit der Randschichtelektronenbehandlung werden sowohl eine oberflächennahe Nachvernetzung (Abb. 1) als auch parallel eine Oberflächenfunktionalisierung (Abb. 2) dreidimensionaler SMC-Teile in einem Prozessschritt erreicht. Dieser Effekt konnte fast ausnahmslos bei allen 16 im Rahmen des Projektes getesteten SMC-Rezepturen unterschiedlicher Typen und Formulierungen (auch Carbon-SMC) nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass zur Erzielung der erforderlichen Lackqualität Elektronenenergien von mindes-

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

tens 200 keV einzusetzen sind. Wesentliches Bewertungskriterium für die resultierende Lackierqualität war neben dem optischen Erscheinungsbild insbesondere die Lackhaftfestigkeit, die einerseits visuell mittels Gitterschnitt und andererseits über verschiedene anwendungsspezifische Testmethoden bei industriellen Anwendern, z. B. den kombinierten Multisteinschlag-, Dampfstrahl-Multisteinschlagtest (DIN 55996-1), ermittelt wurde. Optimale Bedingungen bei der Randschichtbehandlung mit Elektronen führten in der Regel zu einer deutlichen Verbesserung der Lackhaftfestigkeit auf der Substratoberfläche.

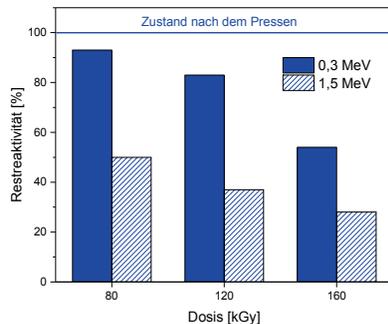


Abb. 1:
Oberflächennahe Nachvernetzung mittels 300 keV und 1,5 MeV Elektronen/ Veränderung der Restreaktivität über DSC-Messungen

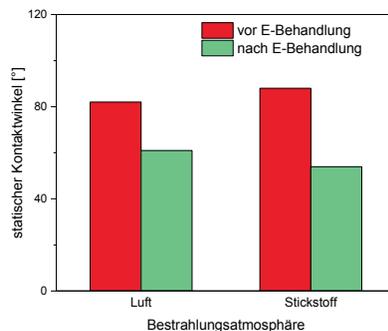


Abb. 2:
Statische Kontaktwinkel vor und nach einer niederenergetischen Elektronenbehandlung (300 keV) von Class a SMC mit 200 kGy in Luft und in Stickstoffatmosphäre

Förderer:

Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF-Validierungsprojekt „In-line Modifizierung dreidimensionaler Kunststoff-Formteile“ (Förderkennzeichen: 03V0404).

Kooperationen:

Polytec Compounds GmbH & Co KG Gochsheim
Karl Wörwag Lack- und Farbenfabrik GmbH & Co KG Stuttgart

- [1] M. Gedan-Smolka, A. Müller, U. Gohs, A. Calvimontes: Progress in Organic Coatings 72 (2011), 159-167.
- [2] M. Gedan-Smolka, A. Müller, U. Gohs: Patentanmeldung WO 2010097276 A1, erteilte Patente/ Stand 12/2017: JP 5 693473, ZL201080009149.6, HK 1163722.
- [3] C. Zschech, M. Pech, M. Gedan-Smolka, U. Gohs: WAK-Zeitschrift (in Begutachtung).

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords
toughened polypropylene
blend
melt spinning
thermoplastic fibres
hybrid yarn

Einfluss der elektronen-induzierten reaktiven Aufbereitung auf die textilphysikalischen Eigenschaften von Polypropylen und Polypropylen-Blend Multifilamentgarnen

Samer Al Rahhal, Harald Brüning, Uwe Gohs

Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 639 (Teilprojekt A1) wurde mittels elektronen-induzierter reaktiver Aufbereitung (EIRA) von isotaktischem Polypropylen (PP) und Ethylen-Octen-Copolymer (EOC) ein zähmodifiziertes Polypropylen hergestellt und als Folie in Hybridgarn-Textil-Thermoplast (HGTT)-Strukturen konfektionstechnisch integriert, um lokal angepasste Zähigkeitszonen nach der Konsolidierung der textilen Preform zu erhalten. Eine weitere deutliche Vereinfachung bei der Herstellung von HGTT-Strukturen mit speziellen Verbundeigenschaften ergibt sich bei der Verwendung von Hybridgarnen auf der Basis von zähmodifiziertem PP [1,2].

Unter dieser Zielstellung erfolgten in [3] systematische Untersuchungen zur Fadenbildung von zähmodifiziertem PP. Ein PP/EOC-Blend mit 2,5 Massenprozent EOC weist nach einer EIRA mit 6 kGy eine mit dem ursprünglichen Polypropylen vergleichbare Schmelzspinnbarkeit [4] auf und ermöglichte somit die Untersuchung der textilen Eigenschaften von nicht reaktiv und reaktiv aufbereitetem PP und PP/EOC-Blends. Dabei konnte gezeigt werden, dass der E-Modul (E_0) der bei einer geringen Abzugsgeschwindigkeit (500 m/min) hergestellten Multifilamentgarne aus dem mittels EIRA modifiziertem PP und dem PP/EOC-Blend im Vergleich zum originalen PP signifikant erhöht (+75 %) wird. Die feinheitbezogene Höchstzugkraft (f_H) und Höchstzugkraftdehnung (ϵ_H) bleiben im Rahmen der textilphysikalischen Betrachtung auf vergleichbaren Niveaus (Tab. 1).

Bei der Herstellung von Glasfaser-PP-Hybridgarnen mittels der institutseigenen Spinnanlage unter den speziellen Bedingungen geringer Abzugsgeschwindigkeiten dominiert für die relevanten resultierenden Eigenschaften des Hybridgarns der Materialeinfluss gegenüber dem Prozessparameter Abzugsgeschwindigkeit. Damit ergibt sich die Möglichkeit, auf der Basis dieser Hybridgarne endlos glasfaserverstärkte PP-Komposite mit erhöhten mechanischen Eigenschaftsniveaus herzustellen.

Bei höheren Abzugsgeschwindigkeiten (> 2000 m/min) bestimmen hingegen die Prozessparameter wesentlich die textilen Eigenschaften. Alle getesteten PP/EOC-Blends weisen hier einen erhöhten linear-elastischen Bereich (+ ca. 50 %) bei vergleichbaren Werten von E_0 und f_H , jedoch eine deutlich verringerte Höchstzugkraftdehnung auf. Weitere systematische Untersuchungen zum Einfluss von Material- und Prozessparametern auf den Spinnprozess, die Filamenteigenschaften und -morphologie sind erforderlich, um die Polymer-Prozess-Struktur-Eigenschafts-Korrelationen genauer zu identifizieren und den werkstofflichen Effekt der EIRA auch auf Biopolymere, z. B. für die Herstellung resorbierbarer Scaffolds, übertragen zu können.

Probe	E_0 [cN/tex]	f_H [cN/tex]	ϵ_H [%]
PP/0 kGy	105 ± 20	12 ± 2	890 ± 50
PP/6 kGy	170 ± 20	11 ± 2	870 ± 55
PP/EOC/0 kGy	116 ± 30	12 ± 3	690 ± 70
PP/EOC/6 kGy	210 ± 25	11 ± 2	780 ± 60

Tabelle 1: Textile Eigenschaften (E_0 , f_H , ϵ_H) von Multifilamentgarnen bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 500 m/min

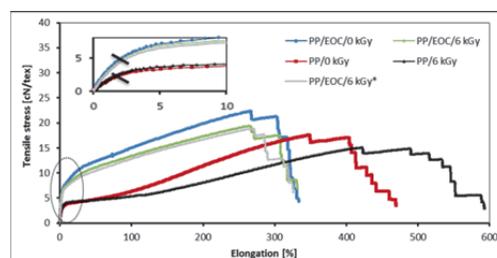


Abb. 1: Feinheitbezogene Kraft (Zugspannung) als Funktion der Dehnung für Multifilamentgarne bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 2000 m/min

Förderer:
Deutsche Forschungsgemeinschaft
Studienwerk der Heinrich-Böll-Stiftung

Kooperation:
Institut für Textilmaschinen und Textile
Hochleistungswerkstofftechnik
der Technischen Universität Dresden

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

- [1] M. Razavi-Aghjeh, H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, C. Zschech, U. Gohs, G. Heinrich: RSC Advances, 2016, 6, 24651-24660.
- [2] U. Gohs, L. Girdauskaite, L. Peitzsch, S. Rothe, C. Zschech, G. Heinrich, H. Rödel: Advanced Engineering Materials 2016, 18(3), 409-416, DOI 10.1002/adem.201500479.
- [3] S. Al Rahhal, H. Brünig, U. Gohs, G. Heinrich: J. Appl. Polym. Sci. 2016, DOI: 10.1002/APP.44011.
- [4] S. Al Rahhal, H. Brünig, U. Gohs, G. Heinrich: Intern. Polymer Processing XXXIII (2018) 1, page 1-6, DOI 10.3139/217.3378.

Interphases in cementitious matrix: Effect of fibers, sizings, and loading rates

Christina Scheffler, Enrico Wölfel, Edith Mäder

In order to improve concrete's performance during impact loading, fibrous reinforcement is used which enhances the fracture toughness of concrete. Traditionally, steel fibers are added to concrete to improve the energy absorption capacity at high strain rates by enhancing the post-fracture stress-transfer capability; however, in the last few years polymer fibers, such as polyethylene and poly(vinyl alcohol) (PVA) fibers [1], have been widely used to handle matrix cracks of different origins. Since stress is transferred from the cementitious matrix to the fiber through the interphase, a detailed understanding of the complex mechanism of fiber/matrix interaction is a precondition for the improvement of the mechanical behavior of concrete composites under impact [2].

Micromechanical single fiber pull-out tests are an established way to characterize the interphase. In the test, a single fiber embedded in a matrix to a certain length is pulled out and the force-displacement curve is recorded. In this work, alkali-resistant (AR) glass fibers were modified with two different model sizings, one based on a PP film former and the other one on a styrene-butadiene film former, with the purpose to build up interphases having either 'weak' or 'strong' behavior and to reveal the mechanisms of crack initiation and friction as functions of fracture surface roughness (Tab. 1). Furthermore, the fundamental effects of interphases in AR glass fiber/cementitious matrix composites were studied using the unsized state of the fiber surface in comparison of quasi-static and impact loading during pull-out [3]. The results reveal that the use of model sizings leads to fiber pull-out for PP-sizing (Fig. 1a) and a mixture of pulled out and broken fibers in the case of 'strong' sizing (Fig. 1b), which enables us to control interfacial crack localization. Hence, by controlling the crack localization and friction it will be possible to adjust the pull-out behavior of fiber reinforced concretes composites and therefore the ratio of pulled out to broken fibers, which is essential for the energy dissipation composites failure by impact loading.

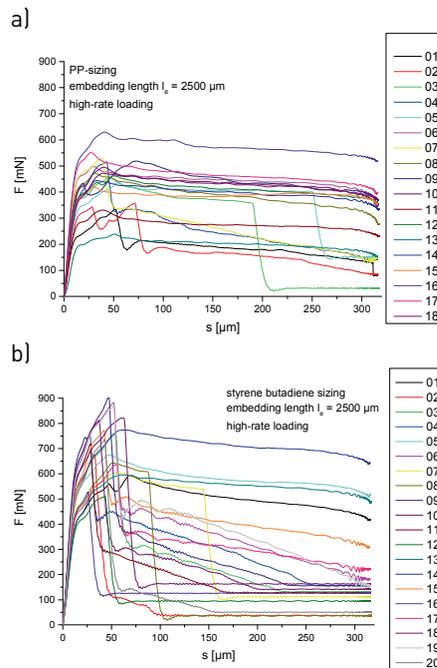
Keywords
glass fibers
PVA fibers
sizing
interfacial strength
loading rate

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Table 1:
Interfacial and frictional properties in AR glass-concrete matrix systems; *qs stands for quasi-static pull-out test, and hr for high-rate test

Fiber surface treatment	Test*	No. of specimens	Local IFSS, MPa	Critical energy release rate, J/m ²	Interfacial frictional stress, MPa
SB-sizing	qs	45	29.1 ± 11.0	0.53 ± 0.73	7.5 ± 2.1
	hr	71	91.8 ± 20.0	10.65 ± 5.09	6.8 ± 3.1
PP-sizing	qs	59	30.9 ± 7.5	0.94 ± 0.54	3.7 ± 1.5
	hr	92	75.7 ± 17.2	7.59 ± 3.70	3.5 ± 1.2

Fig. 1:
Force-displacement curves of single fiber pull-out tests at high rate loading; a) AR glass fiber modified with 'weak' PP-sizing and b) with 'strong' styrene-butadiene-sizing in cementitious matrix



Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft,
Graduiertenkolleg 2250/1 "Mineral-bonded
composites for enhanced structural impact
safety"

Cooperation:
Technische Universität Dresden (Fakultät
Bauingenieurwesen, Fakultät Maschinen-
wesen, Fakultät Umweltwissenschaften,
Fakultät Wirtschaftswissenschaften)
Dr. S. Zhandarov, "V. A. Bely" Metal-Polymer
Research Institute, National Academy of
Sciences of Belarus

- [1] C. Scheffler, S. Zhandarov, W. Jenschke, E. Mäder: J. Adhes. Sci. Technol. 27 (2013) 385-402.
- [2] V. C. Li, T. Hashida: J. Mater. Sci. Lett.. 12 (1993) 898-901.
- [3] C. Scheffler, S. Zhandarov, E. Mäder: Compos. Sci. Technol. 84 (2017) 19-27.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Neuartige Textilfasern mit kontrollierter Repellent-Freisetzungsrates zur Malaria prophylaxe

Andreas Leuteritz, Harald Brüning

Eine Vielzahl von Krankheiten wird durch blut-saugende Insekten übertragen. In Europa treten vor allem die durch Zecken übertragene Borreliose und Frühsommer-Meningoenzephalitis(FSME) auf, in jüngster Zeit aber auch vermehrt West-Nil-Fieber oder Sindbis-Fieber, übertragen durch die Tigermücke. Eine der häufigsten und gefährlichsten derartigen Erkrankungen ist Malaria, welche durch Stechmücken, z. B. durch Anopheles Gambia übertragen wird. Nach WHO-Angaben versterben jährlich mehr als 600.000 Menschen an Malaria, wobei es sich bei etwa 400.000 Fällen um Kinder aus den tropischen Zonen Afrikas handelt. Die bisher eingesetzten Schutzmaßnahmen, wie mit Insektiziden behandelte (Schlaf-) Netze (Long Lasting Insecticidal Nets, LLINs) sowie das Behandeln der Wohnraumwände mit Insektiziden (indoor residual spraying, IRS) zeigen bereits eine hohe Wirksamkeit. Allerdings hat sich aber auch das Verhalten der blutsaugenden Mücken dadurch verändert: Sie ernähren sich heute vorwiegend in den Abend- und frühen Morgenstunden, wenn Menschen außerhalb ihres Wohngebäudes aktiv sind.

Es gibt zwar Repellents wie N,N-Diethyl-3-methylbenzamid (DEET, z. B. Nobite) und Icaridin (Autan tropical), die das Niederlassen der Mücken auf der Haut verhindern. Doch in tropischen Regionen müssen derartige Mittel infolge Schweiß und Resorption durch die Haut wiederholt aufgetragen werden, um ausrei-

chend Schutz zu gewährleisten. Die verhältnismäßig hohen Kosten verhindern außerdem ihren breiten Einsatz. Eine Verbesserung des Schutzes kann daher in der Erhöhung der Effektivität der Repellents bestehen. Da etwa 93 % der Stiche im Fußbereich stattfinden, sollte deshalb auch ein lokaler Schutz wirksam sein. So entstand die Idee, gezielt einzelne Kleidungsstücke oder Schmuckbänder mit derartigen Repellents auszustatten. Das gemeinsame Forschungsziel bei der Kooperation zwischen der Universität Pretoria (Dr. Mthokozisi Sibanda und Prof. Walter Focke) sowie dem IPF bestand deshalb in der Entwicklung eines sehr kostengünstigen Werkstoffs, der in der Lage ist, über einen langen Zeitraum ein solches Repellent kontrolliert abzugeben. Ausgehend von den Ergebnissen der Arbeiten Dr. Sibandas zur Adsorption von Insektiziden in Polyolefin-Copolymeren wurde gemeinsam mit ihm und Prof. Focke zunächst mit Hilfe der IPF-Kolbenspinnanlage ein Kern-Mantel-Faden entwickelt, welcher im Kern ein Konzentrat von DEET in Ethylen-Vinylacetat Copolymeren enthielt. Die Mantelhülle besteht aus Polyethylen und stellt eine Membran dar, durch welche das DEET nur langsam herausdiffundiert. In dieser Konfiguration konnten bei verschiedenen Spinnengeschwindigkeiten Monofilamente mit unterschiedlichen Durchmessern und mit verschiedenen DEET-Konzentrationen hergestellt werden (Abb. 1).

DEET gehört trotz des geringen Dampfdruckes von 0,23 Pa zu den räumlich wirkenden Repellents, muss also als Dampf in unmittelbarer Umgebung vorliegen. Das auf der Oberfläche verdampfende DEET muss dabei ständig durch die Diffusion nachgeliefert werden. Mittels

Keywords
functional polymers
fiber spinning
malaria prophylaxis

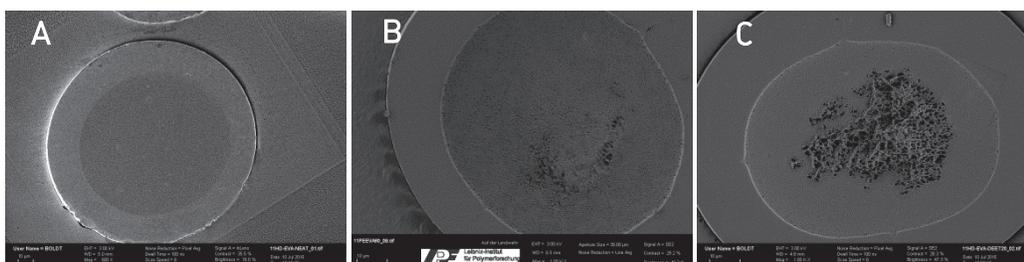


Abb. 1:
Monofilamente aus der Kolbenspinnanlage mit Kern-Mantel Struktur:
a) ohne DEET
b) 10 % DEET im Kern
c) 20 % DEET im Kern

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Raman-Mikroskopie konnte in der Mantelkomponente der Filamente ein deutlicher DEET-Gradient nachgewiesen werden, was die Diffusion vom Konzentrat durch die Polyethylen-Membran belegt. Daraufhin wurde mit der Bikomponenten-Extrusionsspinnanlage schließlich ein Kern-Mantel-Multifilament unter industrienahen Spinnbedingungen hergestellt. Um einen stabilen Prozess zu gewährleisten, wurde hier ein Verhältnis von 60 % Mantel und 40 % Kern, welcher 17 % DEET enthielt, verwendet. Für die textile Weiterverarbeitung wurden anschließend mehrere Multifilamente zu einem textilen Garn von 278 dtex f 66 Garnfeinheit kombiniert und mit Hilfe einer Strickmaschine zu Handschuhen und Socken verarbeitet (Abb. 2).

Abb. 2:
Demonstratorsocke aus
Kern-Mantel Garnen mit
DEET



Die Effektivität dieser Schutztextilien wurde mittels des von der WHO vorgeschlagenen Foot-in-Cage-Tests überprüft. Hierbei werden in einer Box mehr als 200 gemischtgeschlechtlichen *Anopheles Arabiensis*, welche 96 h vor dem Versuch nicht gefüttert wurden, unter kontrollierten Bedingungen Körperstellen mit behandelten als auch unbehandelten Socken bzw. Handschuhen angeboten. Die Anzahl der landenden/saugenden Insekten wird 5 Minuten lang gezählt. Die Schutzeffektivität p erhält man durch Vergleich der Anzahl C der Landungen/Stiche der (unbehandelten) Positivkontrolle mit der Anzahl S der Landungen/Stiche der ausgerüsteten (Schutz-) Bekleidung entsprechend $p = (C - S) / C \times 100\%$. (Ein Schutz von 100% bedeutet also: keine Landung/kein Stich bei der Schutzbekleidung.)

Derartige Tests wurden über einen Zeitraum von insgesamt 9 Monaten durchgeführt. Zwischen den einzelnen Tests wurden die Proben unter kontrollierten Bedingungen bei 23 °C offen gelagert. Ein nahezu vollständiger Schutz (> 95%!) wurde bis zu etwa 20 Wochen erreicht. Danach sinkt die Schutzwirkung ab. Ein ähnlicher Test wurde auch für die Waschfestigkeit verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass die unter definierten Bedingungen gewaschenen Proben bereits einen Tag danach wieder einen nahezu vollständigen Schutz bewirken. Dies gelingt sogar bis zum 20. Waschzyklus, bevor die Schutzwirkung abfällt.

Kooperationen:

Dr. M. Sibanda, Prof. W. Focke, University of Pretoria, Department of Chemical Engineering, Institute for Sustainable Malaria Control and Institute of Applied Materials
F. Wiczorek, Dr.-Ing. W. Trümper, Technische Universität Dresden, Institut für Textilmaschinen und Textile Hochleistungswerkstofftechnik

- [1] M. Sibanda, W. Focke, L. Braack, A. Leuteritz, H. Brünig, N. H. A. Tran, F. Wiczorek, W. Trümper: „Bicomponent filaments for controlled release of volatile mosquito repellents,“ *Materials Science and Engineering: C*, eingereicht.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Microstructural evolution of *isotactic*-polypropylene during creep: An *in-situ* study by synchrotron small angle X-ray scattering

Baobao Chang, Konrad Schneider, Gert Heinrich

Polypropylene (PP) is a type of thermoplastic which is used in a wide variety of areas including packaging, textiles, laboratory equipment, automotive components, etc. According to a survey by Ceresana, the global market for PP was about 55 million tons in 2013 [1]. Considering its ever-increasing range of applications in our daily life and in the engineering field, it is of great significance to evaluate the microstructure response under mechanical load. Unlike to uniaxial drawing, compression and impact tests, creep test serves as an effective method for the long-term life time assessment of polymer materials. It is widely accepted that the crystalline structure and morphology of *i*PP has a significant effect on its creep behavior. Sliding of tie chains and their detachment from lamellar blocks play a key role in the time-dependent response of *i*PP. The mobility of chain-segment in the amorphous phase influences the creep deformation of β -*i*PP. The increase of crystallinity, the presence of subsidiary lamellae in the amorphous region, and the integration of preexisting lamellar structure would enhance the creep resistance of *i*PP. Despite the fact that considerable attentions have been applied, the microstructure evolution of *i*PP during creep is not yet well understood. In this study, the microstructural evolution of *i*PP during creep is characterized by *in-situ* synchrotron small angle X-ray scattering (SAXS) measurements. SAXS is employed because of its non-destructive feature and powerful detection ability for the microstructure with a size ranging from several nanometers to several hundred nanometers. [2, 3]

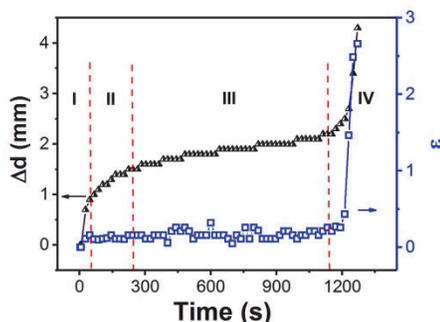
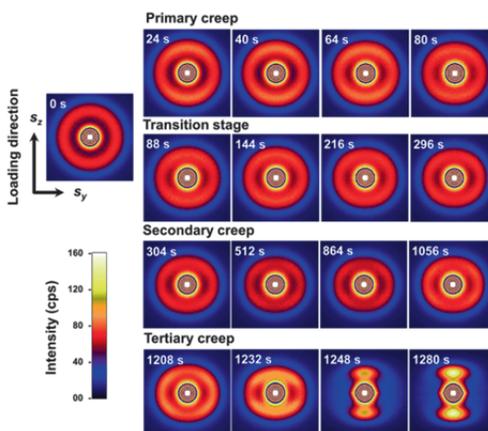


Fig. 1. (a) Creep curve of *i*PP under constant stress (8 Mpa) at 120 °C. The black triangle is displacement (Δd) and the blue square is true strain (ϵ).

During primary creep, the long period in loading direction (L_{\parallel}) increases with time, whereas the long period perpendicular to loading direction (L_{\perp}) decreases slightly. During secondary creep, strain increases linearly with time. L_{\parallel} and L_{\perp} shows the same tendency with strain. The increase of the long period is caused by lamellae thickening, which is a kind of cooperative motion of polymer chains with their neighbors at the lamellae surface. Moreover, the growth rate of L_{\parallel} is larger than that of L_{\perp} , indicating that the orientation of molecular chains along loading direction decreases the energy barrier of the cooperative motion.



Keywords
creep
in-situ-small angle X-ray scattering
isotactic-polypropylene
microstructure evolution

Fig. 2: Representative 2D-SAXS patterns in different states of creep, the size of the pattern is $\pm 0.0525 \text{ nm}^{-1} \times \pm 0.0525 \text{ nm}^{-1}$. The scale refers to the number of counted photons during the exposure time of 0.5 s. According to the much higher intensity in the center of the pattern each color change stands here for a repeated application of the scale.

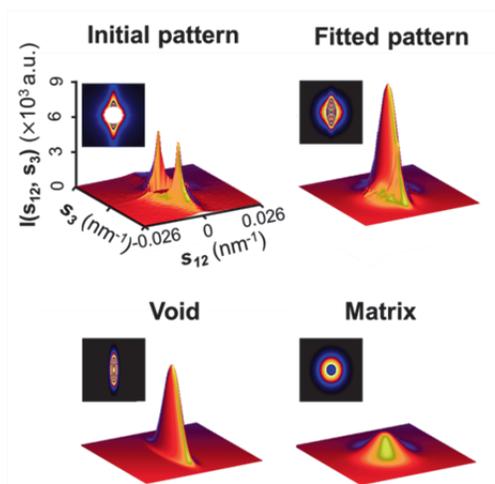
During tertiary creep, the lamellae were tilted, rotated, and then disaggregated. In addition, a streak in equator direction can be found. The appearance of the streak indicates the formation of the fibrillar structure after yielding, which is aligned along the loading direction. However, only a very limited part of the streak can be observed and the signal in

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords
light-responsive materials
azobenzene
MD simulations
density functional theory
photoisomerization

Fig. 3
Modelling of a scattering pattern by the sum of the signals of the fibrillar structure and the matrix according to Guinier's approximation. The size of the pattern is $\pm 0.026 \text{ nm}^{-1} \times \pm 0.026 \text{ nm}^{-1}$.

the center region of the pattern is covered by beamstop. To get full information about the streak, the scattering intensity in the blanked region must be extrapolated and fitted using the sum of two 2D-Gaussian functions. The raw pattern and the reconstructed one are given in Fig. 3. One can see that the extrapolation and fitting works well.



The length of the fibrillar structure along ($L_{f\parallel}$) and perpendicular to ($L_{f\perp}$) loading direction are given in Table 1. It can be found that $L_{f\parallel}$ increases from 365 nm to 497 nm and $L_{f\perp}$ keeps at 102 nm.

Table 1:
The length of the fibrillar structure along ($L_{f\parallel}$) and perpendicular ($L_{f\perp}$) to the loading direction under the assumption that the fibrillar structure is perfectly oriented.

	Creep time (s)					
	1240	1248	1256	1264	1272	1280
$L_{f\parallel}$ (nm)	365.1	416.3	435.0	474.1	483.6	498.8
$L_{f\perp}$ (nm)	283.1	319.3	332.2	356.9	362.9	372.4

Acknowledgements:

The authors are grateful to DESY for beamtime within the project I-20140478. Baobao Chang is grateful for the Grant by China Scholarship Council. Many thanks to Prof. Stribeck at University of Hamburg for helpful discussions about the Ruland' Streak method.

- [1] www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polypropylene/ (2014).
- [2] B. Chang, K. Schneider, G. Heinrich: *Macromol. Mater. Eng.* 302 (2017), 1700152(1-9).
- [3] B. Chang, K. Schneider, G. Heinrich: *Macromol. Mater. Eng.* 302 (2017), 1.

Responsive azobenzene materials in focus of all-atom simulations: The properties altered by light

Markus Koch, Olga Guskova

Photochromic compounds strongly respond to light, which may change various of their characteristics such as geometrical shape, thermal stability as well as electronic and optical properties. Often these molecules, when irradiated by light, can undergo a reversible isomerization process, giving rise to at least two photoisomers.

One of the many examples of photoresponsive materials is azobenzene (azo). This molecule exists either as a flat shaped, stable trans isomer or as a non-planar cis isomer [1]. Azobenzene isomerizes from trans to cis by irradiation with UV light, and backwards under blue visible light or due to thermal effects.

A much more complex system emerges when multiple azo groups are closely connected. Such is the case for the star-shaped molecule we have investigated [2], consisting of a planar linker in the center with three attached arms, each containing one azo group (Fig. 1).

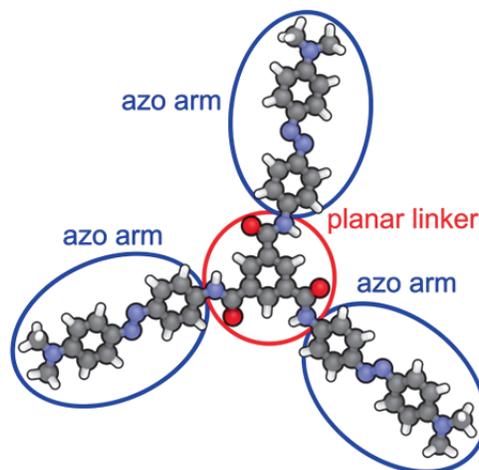


Fig. 1:
Three arm azo star with benzene-1,3,5-tricarboxamide (BTA) linker. Adapted from Ref. [2].

Most importantly, this multiphotochromic azo star has a greater range of photoisomers, depending on how many arms are in the trans or cis state: We differentiate between all-trans, all-cis and mixed states, see Fig. 2.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

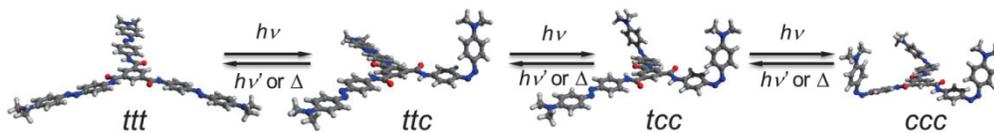


Fig. 2:
The four photoisomers of azo star are denoted as ttt (all-trans), ccc (all-cis), ttc and tcc (mixed).

Using computational techniques such as density functional theory (DFT) and fully-atomistic molecular dynamics (MD) simulations, their structural and physical properties can be identified and compared.

In the three arm azo star, the all-trans state is the most stable state, as more cis arms increase the energy. Optical properties such as the absorption spectra closely resemble the results for classical azobenzene, but with increased intensity of the absorption bands. Taking a closer look at the redistribution of electron density within the molecule during an excitation, it was observed for the first time that the central core is causing an active coupling between the azo arms.

Another important research objective was to determine how the solubility of the molecule depends on its isomerization state. Using DFT calculations and two variants of the polarizable continuum model for implicit solvents [3, 4] the solvation free energy was computed.

For comparison, we additionally performed all-atom MD simulations of the photoisomers with explicitly present water. This technique offers the advantage, that solvent movement and fluctuations of the molecular conformation are possible. For the calculation of the solvation free energy in MD, the method of thermodynamic integration was applied.

Finally, both methods provide evidence that all isomers are soluble in the tested solvents (water, DMSO, chloroform), i.e. have negative solvation free energies. Furthermore, we have firstly been able to demonstrate the general trend that the solvophilicity is increased for isomers with a higher number of cis azo groups, see Fig. 3. This result corresponds to other findings about structural properties: isomers with more azobenzene in the cis state have a smaller accessible volume and surface for solvent molecules. Moreover, as found by MD simulations, water molecules tend to be located closer to the cis azo bonds. Lastly, the dipole moment is larger for isomers with multiple cis-arms.

Our data can explain experimental results on the self-assembly of the star-shaped molecules [5]. It has been reported that columnar aggregates of all-trans azo stars are disrupted under UV light irradiation, i.e. when the molecular arms undergo a trans-cis isomerization. This may be not only due to the change in shape, but also based on the fact, that the solubility of the individual molecules is increased as more arms inhabit the cis state.

The results of our study provide a better understanding of photoresponsive systems with an active electronic coupling between the azos in their structure and of the interplay between shape changes and opto-physical properties of such materials. Likewise, it helps to explain how light, as an external stimulus, is able to influence collective phenomena such as molecular aggregation. It may further open up paths in applied science to use light as a 'remote control' to manipulate the solvophilicity of soft matter.

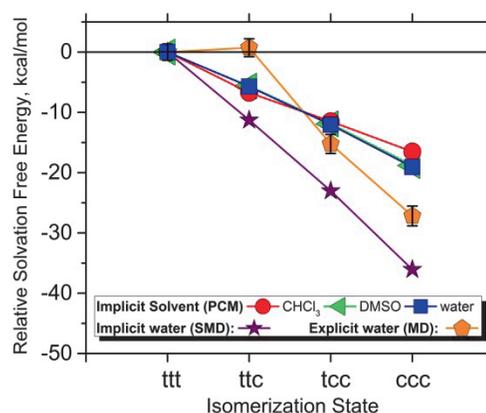


Fig. 3:
Relative solvation free energies from DFT calculations and MD simulations, where the all-trans state is the reference value. The lines connecting the data points serve as a guide to the eye. Adapted from Ref. [2].

Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft,
Projects GU 1510/3-1 and SA 1657/13-1.

Cooperation:
Prof. Dr. S. Santer, Universität Potsdam
Dr. N. Lomadze, Universität Potsdam
Dr. M. Montagna, Technische Universität Dresden

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords
active matter
mean-field model
MD simulation

- [1] W. Adamson, A. Vogler, H. Kunkely, R. Wachter: J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 1298-1300.
- [2] M. Koch, M. Saphiannikova, S. Santer, O. Guskova: J. Phys. Chem. B 2017, 121, 8854-8867.
- [3] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi: Chem. Rev. 2005, 105, 2999-3094.
- [4] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar: J. Phys. Chem. B 2009, 113, 6378-6396.
- [5] S. Lee, S. Oh, J. Lee, Y. Malpani, Y.-S. Jung, B. Kang, J. Y. Lee, K. Ozasa, T. Isoshima, S. Y. Lee, et al.: Langmuir 2013, 29, 5869-5877.

Directional transport of colloids in a dilute bath of active Brownian particles

Holger Merlitz, Jens-Uwe Sommer

Active matter consists of components which have the ability to employ a self-propelling mechanism [1]. Not only living entities such as bacteria or cells, but also synthetic micro- or nanoparticles such as Janus particles are known to feature a self-propulsion when environmental conditions are favorable [2]. The latter consist of two semi-spheres ('faces'), with surfaces of different materials, so that chemical reactions with the surrounding solvent (or with a fuel-like addition to the same) generate a force into a well defined direction with respect to the local coordinate system of the particle. Rotational Brownian diffusion randomizes the orientation of the particle and hence the direction of its driving force, so that its translational motion resembles, on large time scales, an ordinary Brownian motion, but with increased diffusion coefficient, or, alternately, at an increased ('activated') temperature [3].

Using molecular dynamics simulations, we have analyzed the dynamical features of activated Brownian particles in a model system. A dilute solution of these particles was mixed with significantly larger colloids of ordinary (passive) matter. An attractive interaction between colloids and active Brownian particles allowed active particles to adsorb on the colloids, and the degree of this adsorption was a function of their activity: Whereas at high activities of the Brownian walkers, an adsorption was improbable, the same increased at low activity (Fig. 1).

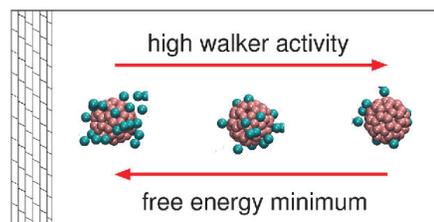


Fig. 1: Active Brownian walkers (green) tend to adsorb on a colloid (red) when their activity is low (left), and to remain in the bulk when their activity is high (right). In the presence of an activity gradient, the equilibrated system prefers conformations in which the colloid occupies regions of low walker activity.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

The system is turning interesting, once a spacial activity gradient is introduced. Such a gradient could be the result of a fuel source (or sink), or, as being the case with photo-induced Janus particles [4], the consequence of an inhomogeneous illumination. Applying a mean-field model, we have demonstrated how this activity gradient generates an effective driving force to the passive colloid [5]: The equilibrated system prefers conformations in which colloids occupy regions of low walker activity, where the adsorption of walkers onto the colloids is favorable. Effectively, there exists a free-energy driven force, facilitated by the adsorption of walkers, which drives the colloids into regions of low walker activity.

We have demonstrated this effect with a setup in which a large number of colloids were initially aligned in a two dimensional array (Fig. 2, left panel). Toward the right hand side, the activity of the Brownian walkers increased. The motion of the colloid is a superposition of its inherent thermal (and fully random) motion with a directional drift toward the left. After the system has approached its stationary state, the majority of colloids are driven to the left side of the simulation box, at which an impenetrable wall exists (Fig. 2, right panel).

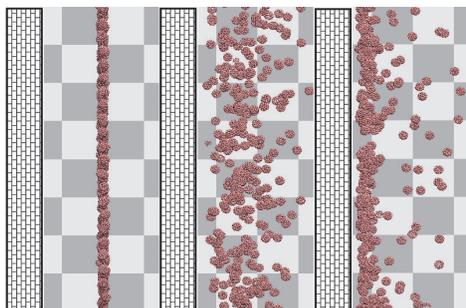


Fig. 2: Three simulation snapshots, displaying the resulting drift of colloids inside a bath of walkers with activity gradient (the walkers are not shown): The free energy gradient is driving the colloids toward the wall, at which the walker's activity is low.

Theoretical studies of a corresponding Smoluchowski equation indicate that the colloidal motion may in fact be interpreted as a Brownian motion inside an external force field. The magnitude of this external force, however, is shown to be inconsistent with the thermodynamic force that has previously been derived with the mean-field model of the adsorption process. This discrepancy may indicate that the activated temperature of the Brownian

particles is not fully compatible with a thermodynamic temperature of an ordinary (passive) system in thermal equilibrium. The range of conditions, in which the equivalence of both temperatures are expected to remain valid, is still a matter of investigation [6].

Cooperation:

Prof. Chen-Xu Wu, Department of Physics,
Xiamen University, Xiamen 361005, China

Sponsor:

NSF China 111-Project (B16029)

- [1] C. Bechinger, R.D. Leonardo, H. Löwen, C. Reichardt, G. Volpe: *Rev. Mod. Phys.* 88 (2016), 045006
- [2] D. Yamamoto, A. Shioi: *KONA Powder and Particle Journal* 32 (2015), 2
- [3] H.C. Berg: *Random walks in Biology*, Princeton University Press, Chichester, West Sussex (1993)
- [4] I. Buttinoni, Giovanni Volpe, F. Kümmel, Giorgio Volpe, C. Bechinger: *J. Phys.: Cond. Matt.* 24 (2012), 284129
- [5] H. Merlitz, C.-X. Wu, J.-U. Sommer: *Soft Matter* 13 (2017), 3726
- [6] A. Sharma, R. Wittmann, J.M. Brader: *Phys. Rev. E* 95 (2017), 012115