

Polymere Funktionswerkstoffe



Prof. Dr. Gert Heinrich
Tel.: 0351 4658-361
gheinrich@ipfdd.de

Die Entwicklung von neuen Polymermaterialien als Konstruktions- und Funktionswerkstoffe für spezielle Einsatzzwecke basiert heute vorwiegend auf bereits etablierten Polymeren und deren Modifizierung durch geeignete Funktionalisierung und Kopplung. Dieser Herausforderung wurde auch 2010 das Schwerpunktthema „Polymere Funktionswerkstoffe“ gerecht, dessen vielfältige Forschungsthemen maßgeblich zur Erarbeitung eines wissenschaftlichen Gesamtkonzeptes beitrugen, das die gesamte Skala vom Molekül zum Bauteil einschließt. In interdisziplinärer Zusammenarbeit von Natur- und Ingenieurwissenschaftlern wurde dabei ein Ansatz verfolgt, der Materialdesign, Werkstoffherstellung und -verarbeitung, Ingenieurtechnik, Inline-Monitoring, umfassende Charakterisierung und Polymerwerkstoffmodellierung als integrative Einheit auffasst. An heterogenen bzw. mehrphasigen Polymerwerkstoffen, wie Faser-verbundwerkstoffen, Blends und gefüllten Elastomeren, wird der Einfluss physikalischer und chemischer Kenngrößen auf die Morphologie und damit die Eigenschaften von Materialien und ihr Verarbeitungsverhalten untersucht. Aus der Zusammenführung von Grundlagenuntersuchungen und Verarbeitungsversuchen unter industrienahen Bedingungen entsteht eine sehr fruchtbare Wechselwirkung, die zusammen mit den gewachsenen spezifischen Kompetenzen auf den Gebieten des Schmelzspinnens von Polymeren und Glas, der strahlenchemischen Modifizierung von Polymerwerkstoffen, der reaktiven Verarbeitung und des online-Monitoring vielfältige Chancen für Material- und Verfahrensinnovationen eröffnet.

Einige Beispiele sollen die gewachsene Leistungsfähigkeit und Qualität der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten demonstrieren. Die ausgegründete QPoint Composite GmbH, die textile Kohlenstofffaser-Heizstrukturen in Faserverbunden entwickelt, hat 2010 das IPF endgültig verlassen und behauptet sich mit bereits gewachsener Mitarbeiterzahl erfolgreich am Markt.

Mit dem IQ-Innovationspreis (Bereich Chemie/Kunststoffe) der Wirtschaftsinitiative für Mitteldeutschland ausgezeichnet wurde die Ausgründungsinitiative perfluorence, die auf

den langjährigen Arbeiten zur reaktiven Aufbereitung von PTFE beruht und ein Spezialgemisch vermarkten will, mit dem Schmierstoffe in stark beanspruchten Bauteilen verbessert und somit Wartungsaufwand und Materialkosten deutlich gesenkt werden. Den von der COMMERZBANK AG geförderten Innovationspreis des IPF und des Vereins zur Förderung des IPF erhielt mit Dr. Amit Das, Dr. Klaus Werner Stöckelhuber und René Jurk ein Team, das sich durch einen einzigartigen ganzheitlichen Ansatz in der Elastomermaterialforschung auszeichnet und innovative Rezeptur- und Mischverfahren sowie Systeme der Verträglichkeitsvermittlung entwickelt hat, die den Einsatz neuartiger Füllstoffsysteme in Elastomeren erlauben. Mit der Einrichtung des Leibniz-Applikationslabors „Multifunktionelle Polymerwerkstoffe“ sollen Erkenntnisse aus der angewandten Grundlagenforschung zu den Themen „Elastomere Nanokomposite“ und „Elektroneninduzierte reaktive Aufbereitung“ schneller und leichter für industrielle Anwendungen, insbesondere durch kleine und mittelständische Unternehmen nutzbar gemacht werden. Gewachsene Anerkennung und Potential der Arbeiten zur elektroneninduzierten Polymerwerkstoffmodifizierung zeigten sich in der erstmals von uns durchgeführten internationalen Tagung „POLYWHEEL 2010“. Bei dem gegenüber den Vorjahren deutlichen erhöhten Drittmiteleinwerbung ist besonders erfreulich, dass der Grundlagenforschung gewidmete DFG-Projekte in klassischen ingenieurwissenschaftlichen Themenbereichen und zu theoretisch-physikalisch geprägten Themen der Polymerwerkstoffmodellierung überproportional eingeworben werden konnten. In den neuen EU-Projektverbund "EMBROIDERY" werden die Erfahrungen in der Modellierung und praktischen Umsetzung der für Leichtbauanwendungen relevanten belastungsgerechten Verstärkung von Faser-verbundwerkstoffen eingebracht. Mitte 2010 wurde die Arbeit an einem BMBF-Verbundvorhaben zu verstärkten Elastomeren auf Basis von Graphenen aufgenommen - einem sehr jungen Füllstoff, dessen Entdeckung mit dem Nobelpreis für Physik 2010 gewürdigt wurde und in dessen Anwendungspotential weltweit große Erwartungen gesteckt werden.

Dr. Dieter Lehmann
lehmann@ipfdd.de

Prof. Dr. Edith Mäder
emaeder@ipfdd.de

Dr. Konrad Schneider
Schneider@ipfdd.de

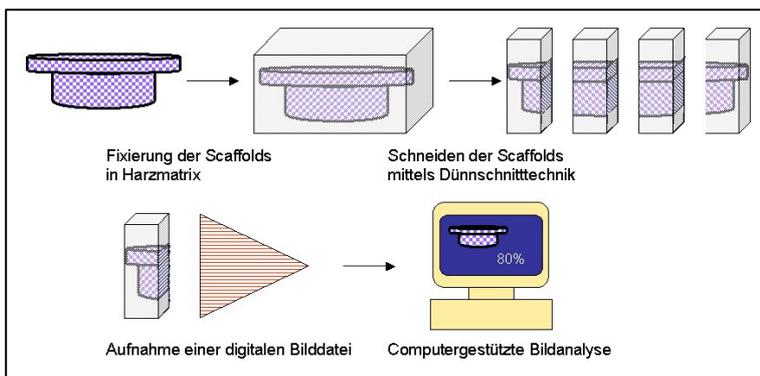
Prof. Dr. Udo Wagenknecht
wagenknt@ipfdd.de

Polymere Funktionswerkstoffe

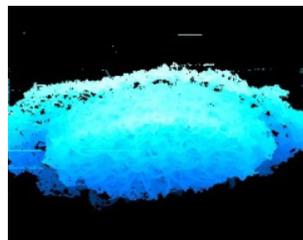
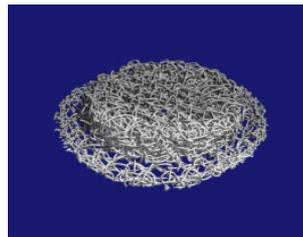
Methoden zur Visualisierung von dreidimensionalen Schädel-scaffolds

Annette Breier

Für die Rekonstruktion ausgedehnter Schädelknochendefekte stellt das Tissue Engineering von körpereigenem Knochenmaterial eine vielversprechende Strategie dar. Hierzu werden Strukturen benötigt, die den Zellen bis zur vollständigen Remodellierung des Knochens als dreidimensionales Gerüst (engl.: scaffold) dienen. Die Sticktechnik ermöglicht die Gestaltung hochporöser, formstabiler, dreidimensionaler Strukturen, die für die Kultivierung mit Zellen geeignet sind [1, 2, 3]. Dabei stehen der Anspruch einer hohen interkonnektiven Porosität für ein optimales Durchwachsen des Gewebes und die Forderung nach einer hohen Materialdichte für eine ausreichende mechanische Stabilität im Widerspruch. Um die Ergebnisse aus der mechanischen und zellbiologischen Testung der Scaffolds mit deren Struktur vergleichen zu können, soll die dreidimensionale Gestalt der Scaffolds visualisiert werden. Unter möglichst minimalem apparativem Aufwand soll eine Methode entwickelt werden, die eine Auswertung der Scaffoldstruktur mittels computergestützter Bildanalyse ermöglicht. Dazu werden die Scaffolds in einer Harzmatrix eingebettet und am Mikrotom mittels Dünnschnitttechnik in 100 µm-Schritten geschnitten. Die Schnittflächen werden jeweils mit einer hochauflösenden Kamera aufgenommen und die digitalen Aufnahmen am PC zugeschnitten, skaliert auf 0,1 Pixel/µm, binärisiert und übereinandergelegt (Abb. 1).



Um die Methode zu validieren, werden Aufnahmen am µ-Computertomographen (µ-CT) gemacht und die Ergebnisse beider Methoden verglichen (Abb. 2 und 3).



Keywords:
cranial bone defect
tissue engineering
visualization
three-dimensional
structure
computer-aided image
analysis

Abb. 2:
Darstellung der µ-CT
Aufnahme des Schädel-
scaffolds (R. Bernhardt,
TU Dresden/MBZ)

Abb. 3:
Virtuelle Darstellung der
bearbeiteten und gestapel-
ten Schnittoberflächen-
aufnahmen

Die Berechnung des sticktechnisch im Scaffold verarbeiteten Fadenvolumens V_{Faden} erfolgt aus der Gesamtfläche A_{Slice} und den Flächenanteilen der Einzelschichten a_i (%) nach folgender Formel:

$$V_{Faden} = \left(\sum_{i=1}^n A_{Slice} [\mu m^2] \frac{a_i (\%)}{100} \right) \cdot 10^{-7} [mm^3]$$

Aus der Geometrie des Scaffolds lässt sich das Gesamtvolumen V_{Sc} und daraus der Volumenanteil $v(\%) = V_{Faden} / V_{Sc}$ berechnen. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Porendurchmesser besteht darin, die entstandenen Hohlräume virtuell mit Kugeln zu füllen und die Kugeldurchmesser zu bestimmen (Abb. 4).

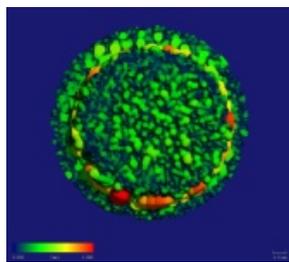
Abb. 1:
Methode zur Bestimmung
der Porengröße und
Porosität von 3-dimensio-
nalen PCL-Scaffolds
(Skizze)

Polymere Funktionswerkstoffe

Keywords:
layered double hydroxides
rubber
vulcanization

Die beiden Methoden zeigten eine sehr gute Übereinstimmung der ermittelten Ergebnisse mit Abweichungen geringer als 5 %. Es sind also beide Methoden gut anwendbar. Dabei steht der geringe apparative und finanzielle Aufwand der Schnitttechnik-Methode dem in der Auswertung weniger aufwendigen und somit zeitsparenden μ -CT-Verfahren gegenüber.

Abb. 4:
Bestimmung der Porendurchmesser durch Auffüllen der Hohlräume mit Kugeln. Die Kugeldurchmesser sind farblich skaliert (R. Bernhardt, TU Dresden/MBZ)



Förderer:
Sächsische Aufbaubank, Dresden

Kooperation:
D. Scharnweber, Technische Universität Dresden, Max-Bergmann-Zentrum für Biomaterialien
C. Rentsch, Universitätsklinikum Carl Gustav Carus, Technische Universität Dresden
B. Rentsch, Catgut GmbH, Markneukirchen
R. und C. Möckel, Möckel Embroidery and Engineering GmbH, Auerbach

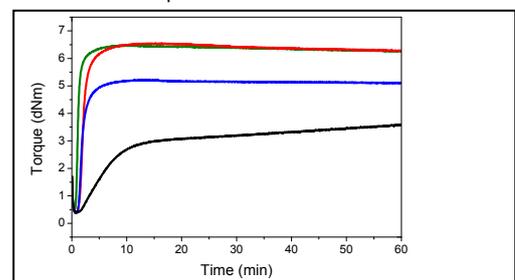
Fig. 1:
Rheometric curing study by a moving die rheometer (Scarabaeus V-50) with an amplitude of 0.5° and at 1.67 Hz frequency of nitrile rubber vulcanization at 160°C containing 4 phr LDH (green), 5 phr ZnO (red), 0.6 phr ZnO (blue) and without catalyst (black)

- [1] C. Rentsch, B. Rentsch, A. Breier, A. Hofmann, S. Manthey, D. Scharnweber, A. Biewener, H. Zwipp: J Biomed Mater Res A 92 (1) (2010) 185-95
- [2] B. Rentsch, A. Hofmann, A. Breier, C. Rentsch, D. Scharnweber: Ann Biomed Eng 37 (10) (2009) 2118-28
- [3] Rentsch C, Rentsch B, Breier A, Spekl K, Jung R, Manthey S, Scharnweber D, Zwipp H, Biewener A (2010). Long Bone Critical Size Defects Treated with Tissue Engineered Polycaprolactone-co-Lactide Scaffolds: A Pilot Study on Rats. Journal of Biomedical Material Research: Part A, accepted April 2010

Functional layered double hydroxides producing green or transparent rubber compounds

Amit Das, De-Yi Wang, Andreas Leuteritz, Kalaivani Subramaniam, Udo Wagenknecht, Gert Heinrich

Layered double hydroxides (LDHs) based on Zn and Mg as divalent cations and Al as trivalent cation were prepared using the co-precipitation method with in-situ organic modification by carboxylic acid salts. These organo-LDHs were dispersed into different polar and non-polar rubbers using Brabender type mixer. To the resulting compounds sulphur and tetramethyl thiuram disulfide (TMTD) were added on a two roll mill with a friction ratio of 1.25. Interestingly, the use of such an organo-LDHs in the rubber compound was found to be more efficient than a similarly prepared sample with classical recipe containing 5 phr of ZnO and stearic acid (Fig. 1). The amount of Zn used for vulcanization with 4 phr LDH corresponds to an amount of 0.6 phr ZnO.



Further investigation showed that the mechanical properties of vulcanized rubber compounds were at least the same, in case of polar rubbers even better than respective ZnO based rubbers. The concentration as well as the composition of the LDH influenced the vulcanizing reaction as determined by a moving die rheometer. In accelerated ageing experiments the loss of properties was reduced, probably due to lower permeability to gases caused by the layered structure. The use of LDH therefore allows to drastically reduce the ZnO content in a rubber vulcanizate and leads to transparent and durable rubber reducing environmental and safety problems, e. g. in tire applications, at the same time.

Patent: DE 10 2010 043 448.5

Polymere Funktionswerkstoffe

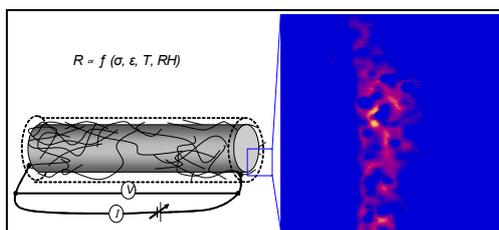
Glass fibres with carbon nanotube networks as multifunctional sensors

Shang-Lin Gao, Rong-Chuan Zhuang, Jie Zhang, Jianwen Liu, Edith Mäder

Glass fibres are the most widely used reinforcement material in many composite applications. Like most other materials, the time-dependent performance of the glass fibre composites is well-known susceptible to damage in the form of microcracks. Traditionally, the monitoring of microcracks has been conducted by external sensors - a technique that degrades the mechanical properties of the composites and increases the cost, since a conventional glass fibre is electrically insulating. Researchers have therefore been recently working on the development of electrically conducting composites by adding conductive particles such as carbon blacks or carbon nanotubes to a polymer matrix. This provided a noninvasive way to monitor microcracks by using the electrical resistance method, in which a fracture of carbon fibres or nanotubes results in changes in electrical resistance. However, this approach is less sensitive to the fracture of the load-carrying fibres and provides less information on the development of very early cracks in the fibre/polymer matrix interphase, where the microcrack is usually initiated. Early detecting a microcrack, therefore, remains a long-standing problem. Advance warning and preventing catastrophic failure of materials is a challenging task.

Here, we have now demonstrated a simple approach to deposit multiwalled carbon nanotube (MWCNT) networks onto glass fibre surfaces, thereby achieving semiconducting MWCNT-glass fibres [1, 2]. We noted that a single MWCNT-glass fibre and the local concentration of these carbon nanotubes within the nanoscale fibre/matrix interphase provided multifunctional sensibility, i. e. stress/strain, temperature, and relative humidity (Fig. 1), which, unlike previous attempts, do not require additional sensors or dispersion of carbon nanotubes in the whole polymer matrix. As a consequence, the single glass fibre sensor is capable of detecting piezoresistive effects and

early warning of fibre composite damage, as well as the glass transition temperature of polymer. Additionally, compared with previously reported carbon nanotube-polymer nanocomposites, the composites of our nanotube coated glass fibres in an epoxy matrix exhibit ultrahigh anisotropic electrical properties and an ultralow electrical percolation threshold.



We have also investigated another nonconductive jute fibre coated by nanotubes, and found that multifunctional micro-scale sensors could also be achieved based on this simple and inexpensive approach [3]. It has opened up new opportunities in which unique functionalities can be added to existing material systems for a broad range of applications, including electrostatic dissipation, electric field shielding, electric energy storage, and advance warning preventing catastrophic failure of materials.

Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft

Cooperation:
J. K. Kim, The Hong Kong University of Science and Technology

- [1] SL. Gao, RC. Zhuang, J. Zhang, JW. Liu, E. Mäder, *Adv. Functional Materials*, 20 (2010), 1885-1893
- [2] J. Zhang, RC. Zhuang, JW. Liu, E. Mäder, G. Heinrich, SL. Gao, *Carbon*, 48 (2010), 2273-2281
- [3] RC. Zhuang, J. Zhang, JW. Liu, E. Mäder, SL. Gao, *Carbon*, in press, doi: 10.1016/j.carbon.2011.02.057

Keywords:
glass fibre
sensor
insulating/semiconducting
in-advance warning
microcracks

Fig. 1:
A single glass fibre coated by carbon nanotubes provides multifunctional sensibilities in composites, where the transition "river-like" layer along the fibre surface observed by electric force microscopy is attributable to MWNTs in the quasi-2D confined interphase region with irregular shape of thickness ranging from 20-500 nm.

Polymere Funktionswerkstoffe

Keywords:
hotmelts
polypropylene
epoxy systems
carbon nanotubes
functionalisation
nanocomposites
extrusion
electrical conductivity

Schmelzklebstoffe mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen

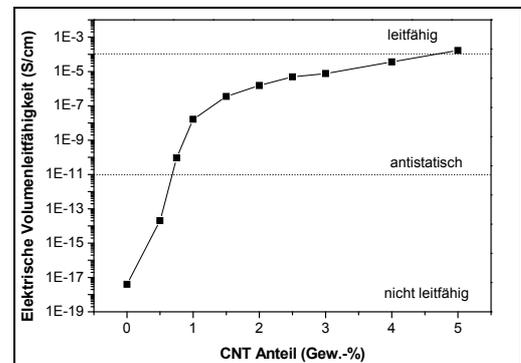
Petra Pötschke, Andreas Gödel,
Martin Kirsten

Kleberverbindungen spielen aufgrund der gleichmäßigen Kraft- und Spannungsverteilung sowie dem Ermöglichen optisch ansprechender Konstruktionen eine zunehmende Rolle in der Verbindungstechnik gleichartiger oder unterschiedlicher Materialien. Hohe Festigkeiten sowohl von Materialien als auch von Fügeverbindungen werden in Bereichen wie Maschinen- und Automobilbau sowie Luft- und Raumfahrt gefordert. In der elektronischen Industrie besteht besonderes Interesse hinsichtlich des Ersatzes von bleihaltigen Loten. Leitfähige Klebstoffe werden unter anderem in der Mikroelektronik vielseitig eingesetzt. Verwendung finden diese zum Beispiel beim Kleben der Kontakte auf Leiterplatten. Ebenso sind antistatische Eigenschaften von Interesse, beispielsweise bei der Verklebung von Bodenbelägen. Nanofüllstoffe ermöglichen eine weitere Erweiterung des Eigenschaftsspektrums von Klebstoffen, da sowohl Festigkeitseigenschaften, Dämpfungseigenschaften und im Falle elektrisch leitender Nanopartikel auch elektrische Eigenschaften eingestellt werden können [1].

Elektrische Leitfähigkeit kann mit metallischen Nanopartikeln erzielt werden, wofür mit Silber-Nanopartikeln gefüllte Klebstoffe ein Beispiel sind. Jedoch sind die notwendigen Füllstoffgehalte mit etwa 60 bis 80 Gew.-% sehr hoch. Auch Leitruße werden bis zu einem Gehalt von 10 Gew.-% kommerziell eingesetzt, wobei sich der hohe Füllstoffgehalt negativ auf mechanische und andere Eigenschaften der Klebstoffe auswirkt. Mit dem Zusatz von Kohlenstoff-Nanoröhrchen (englisch: Carbon Nanotubes, CNTs) als Füllstoff lässt sich der für den gewünschten Effekt benötigte Füllstoffgehalt stark verringern. Obwohl es bereits zahlreiche Publikationen und Erkenntnisse zu CNT enthaltenden Thermoplasten gibt, sind CNT-haltige Klebstoffe bisher kommerziell nicht erhältlich und auch wissenschaftlich kaum untersucht [2].

In enger Kooperation mit der Arbeitsgruppe Kleben am Institut für Oberflächen- und Fertigungstechnik der TU Dresden wurden Klebstoffsysteme mit CNTs untersucht. Erste Ergebnisse konnten mit einem Schmelzklebstoffsystem (Hotmelt) der Firma Jowat erzielt werden. Dieser thermoplastische Klebstoff basiert auf Polyolefinen, eine Matrix in der normalerweise wegen der Unverträglichkeit mit Nanoröhrchen nur unzureichende Dispersionen erreicht werden können. Eingesetzt wurde ein poly- α -olefin mit amorpher Struktur und relativ hoher Schmelzeviskosität. Die Komposite wurden mittels eines Microcompounders (DSMXplore 5 cm³) hergestellt, indem die Polymerkomponente mit den Nanoröhrchen in verschiedenen Konzentrationen versetzt wurde. Zunächst wurden Variationen bezüglich der Einmischbedingungen vorgenommen, um eine möglichst gleichmäßige Vereinzelung und Verteilung zu erhalten. Die entnommenen Stränge wurden zu Platten verpresst, welche elektrisch, morphologisch und mechanisch charakterisiert wurden.

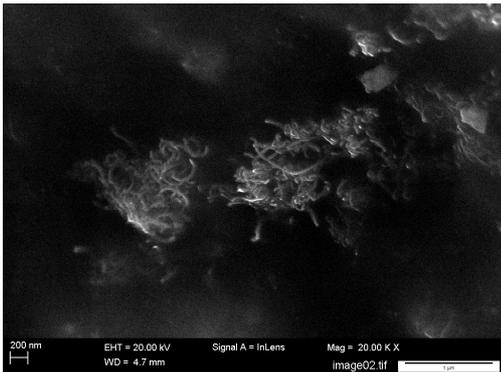
Abb.1:
Elektrischer Volumenwiderstand von Schmelzklebstoffen mit CNTs



In Abb. 1 ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Komposite vom Anteil an CNTs dargestellt, wobei im Beispiel Baytubes C150 P (Fa. Bayer MaterialScience) eingesetzt wurden. Abb. 2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme (aufgenommen im Charge-Contrast Mode) eines Komposites mit 1,5 Gew.-% CNTs, welcher bereits ein leitfähiges CNT-Netzwerk aufweist. Jedoch sind Restagglomerate der Nanotubes im Bereich von ca. 1 Mikrometer zu erkennen. Von den Partnern wurden an diesen Kompositen schmelzerheologische und mechanische Untersuchungen

Polymere Funktionswerkstoffe

durchgeführt, die eine deutliche Erhöhung der elastischen Deformationskomponente in der Schmelze und des Elastizitätsmoduls und der Bruchspannungswerte im Festkörper anzeigen.



Im Rahmen eines derzeit laufenden ZIM-Projektes wird die begonnene Entwicklung von Klebstoffen mit antistatischen Eigenschaften und verbesserter Klebwirkung fortgesetzt. Gemeinsam mit den Partnern der TU Dresden und der Firmen Jowat AG und Panacol-Elosol GmbH werden Klebstoffsysteme auf Basis von Epoxidharzsystemen und Hotmelts für spezifische Anwendungen und die verfügbaren Produktionstechnologien entwickelt. Dazu werden einerseits verschiedene industrielle Nanotubes evaluiert, als auch an die jeweilige Matrix angepasste chemische Modifizierungen der Nanotubeoberflächen vorgenommen. Ein weiterer Aspekt ist die Plasmabehandlung der CNTs und deren Einfluss auf das Verhalten der CNTs in der jeweiligen Matrix. Einarbeitungsbedingungen werden variiert und Effekte auf die elektrische Leitfähigkeit und Klebfestigkeit an Modellklebungen und Anwendungssystemen untersucht. Einen Schwerpunkt stellt die Charakterisierung der Nanotubes und nanotubemodifizierter Epoxidharz- und Hotmeltsysteme dar, um die Ursachen und Beeinflussungsmöglichkeiten für die gewünschten Eigenschaften zu verstehen.

Kooperation:

I. Jansen, F. Wehnert, Technische Universität Dresden, Institut für Oberflächen- und Fertigungstechnik (IOF), Arbeitsgruppe Kleben
Firma Jowat AG, Detmold
Firma Panacol-Elosol GmbH, Steinbach

- [1] U. Wagenknecht, B. Kretzschmar, P. Pötschke, F. R. Costa, S. Pegel, K. W. Stöckelhuber, G. Heinrich: *Chemie Ingenieur Technik* 80 (2008), 1683-1699
- [2] M. Fernández, M. Landa, M. E. Muñoz, A. Santamaría: *Macromol. Mater. Eng.* 295 (2010), 1031-1041

Abb. 2:
REM-Aufnahme im Charge
Contrast Imaging Mode
eines Komposites aus
Schmelzkleber mit
1,5 Gew.-% CNTs
(Regine Boldt)

Polymere Funktionswerkstoffe

Keywords:
 notch
 notch procedure
 notch orientation
 crack propagation
 dynamic load

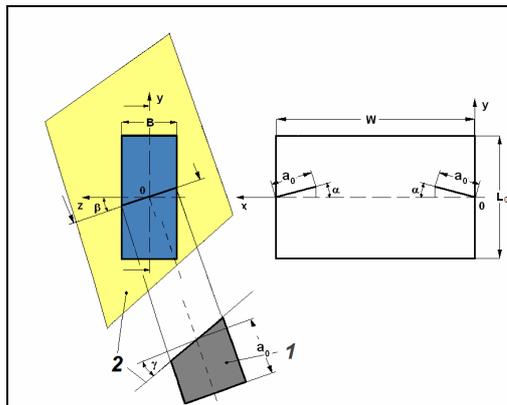
Tab. 1:
 Kerbgeometrien

Die Kerbgeometrie, ein wichtiger Faktor für die präzise Ermittlung der bruchmechanischen Kennwerte von Elastomerwerkstoffen

Radek Stocek, Gert Heinrich

Die Rissausbreitung in Elastomerwerkstoffen wurde und wird aufgrund ihrer großen Bedeutung für technische Anwendungen hinsichtlich der Bestimmung der Lebensdauer von insbesondere dynamisch beanspruchten Bauteilen intensiv untersucht. Dazu werden bruchmechanische Untersuchungen herangezogen. Aus quasistatischen Untersuchungen ist bekannt, dass diesbezügliche Prüfergebnisse außer von der Geometrie der Prüfkörper auch von der Kerbgeometrie beeinflusst werden. Im Rahmen von experimentellen und theoretischen Forschungsarbeiten wurde untersucht, welchen Einfluss die Kerbgeometrie auf die unter zyklischer Belastung ermittelten bruchmechanischen Kennwerte hat. Um die Rissausbreitungscharakteristik in Abhängigkeit von der Kerbeinbringung quantitativ zu beschreiben, wurden Pure-Shear Elastomerprüfkörper auf Basis von Naturkautschuk (NR) eingesetzt. Die Prüfkörper wurden beidseitig mit unterschiedlich orientierten Kerben versehen, wobei eine definierte Kerbeinbringung insbesondere hinsichtlich der möglichen Winkel erfolgte.

Abb. 1:
 Schematische Darstellung eines Prüfkörpers mit beidseitigen Kerben und mit α als Winkel der Verdrehung der Kerboberfläche 1 in der xy-Ebene, β als Winkel der Verdrehung der Kerboberfläche 1 in der yz-Ebene, γ als Winkel der Verdrehung der Abszisse der Kerbfront in der Ebene der Kerboberfläche 2



In Abb. 1 sind die Bezeichnung der Prüfkörpergeometrie und die schematische Anordnung der Verdrehwinkel der Kerbe dargestellt. Die Prüfkörpergeometrie ist gekennzeichnet durch die Abmessungen $L_0 = 15 \text{ mm}$, $W = 120 \text{ mm}$ und

$B = 1,5 \text{ mm}$. Die Verdrehwinkel der eingebrachten Kerbe sind in Tab. 1 aufgelistet.

Prüfkörper	a_0 [mm]	α [°]	β [°]	γ [°]
1_20mm	20	0	0	0
2_20mm	20	13	0	0
3_20mm	20	13	13	0

Nach definierter Kerbeinbringung wurden Untersuchungen zur Ermittlung und Bewertung der dynamischen Rissausbreitung in Abhängigkeit von der Kerbgeometrie mit einem Tear and Fatigue Analyser – TFA (Fa. Coesfeld) realisiert. Für Details zu diesem Prüfsystem wird auf [1] verwiesen. Pro Kerbgeometrie (Tab. 1) wurden drei Prüfkörper geprüft. Aufgrund der doppelseitigen Kerbeinbringung konnten somit pro Kerbgeometrie sechs Rissausbreitungsverläufe analysiert werden. Die Prüfung wurde bei Raumtemperatur unter einer sinusförmigen Zugbelastung mit einer Frequenz von $f = 10 \text{ Hz}$ bei einer Dehnamplitude von $\varepsilon = 10 \%$ der Länge L_0 sowie einer Vorkraft von $F_v = 1 \text{ N}$ durchgeführt. Auf Basis der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass die Kerbgeometrie, d. h. hier insbesondere die Orientierung der Kerbe, einen signifikanten Einfluss auf die bruchmechanischen Kennwerte hat. Weil sich der Riss im Laufe seines Fortschrittes unabhängig von der Anfangsorientierung immer senkrecht zur Hauptspannung ausrichtet, entstehen je nach Abhängigkeit der Verdrehung der Kerbgeometrie unterschiedliche Rissprofile (Abb. 2). Es wurde gezeigt, dass der Einfluss der Kerborientierung auf das Risswachstum mit den Verläufen der Rissprofile korreliert (Abb. 3). Die hier dokumentierten Untersuchungsergebnisse zum Einfluss der Kerbgeometrie auf die dynamische Rissausbreitung zeigen ebenso wie die in [2] dargestellten Ergebnisse, dass die Kerbgeometrie für die Ermittlung aussagekräftiger bruchmechanischer Kennwerte einen wichtigen Faktor darstellt.

Polymere Funktionswerkstoffe

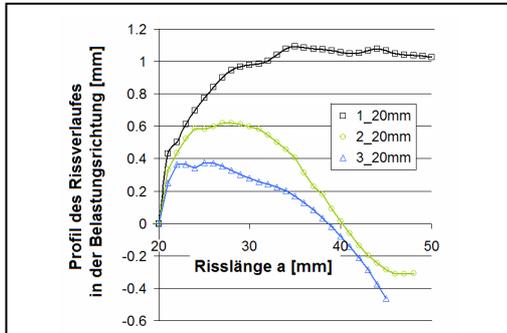


Abb. 2:
Profile der Rissverläufe, gemessen von der Risspitze in Belastungsrichtung, d. h. die Risspitze entspricht in der Belastungsrichtung dem Koordinatenwert Null

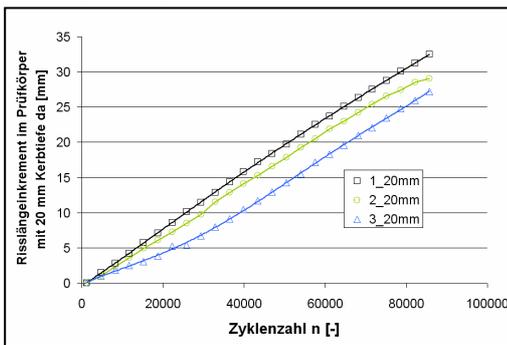


Abb. 3:
Abhängigkeit der dynamischen Risswachstumsverläufe der Prüfkörper von unterschiedlichen Kerbgeometrien

Förderer: Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation:

M. Gehde, Technische Universität Chemnitz,
Professur für Kunststoffe

W. Grellmann, K. Reincke, Martin-Luther-
Universität Halle-Wittenberg, Professur für
Werkstoffdiagnostik/Werkstoffprüfung

[1] R. Stoczek; M. Gehde; G. Heinrich: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 62 (2009), 170-176

[2] R. Stoczek; K. Reincke; M. Gehde; W. Grellmann; G. Heinrich: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 63 (2010), 364-370

Modification of poly(aryl-ether-ether-ketone) via high temperature electron treatment during processing

Roland Vogel, Uwe Gohs, Uwe Geißler, Liane Häußler, Uwe Lappan

Poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK) is a high performance engineering thermoplastic polymer. Its excellent mechanical and thermal properties as well as its chemical and radiation resistance [1, 2] make it the material of choice for numerous demanding applications, e. g. in the fields of aerospace, fuel cells, insulation materials, and medical technology [3].

Poly(aryl-ether-ether-ketone) was electron treated for introduction of long-chain branches and crosslinks in order to modify thermal and mechanical properties. The treatment was carried with different doses and at higher temperatures in vacuum [4]. A kneader was used for electron treatment of melted PEEK during processing conditions [5].

Rheological measurements show a distinct increase of the zero-shear viscosity and the plateau modulus with increasing doses and treatment temperatures. Additionally, phenomenological relaxation time spectra were calculated from the rheological data. They also show significant shifts to longer mean relaxation times.

Keywords:
PEEK
electron treatment
long-chain branches
rheology
thermal analysis

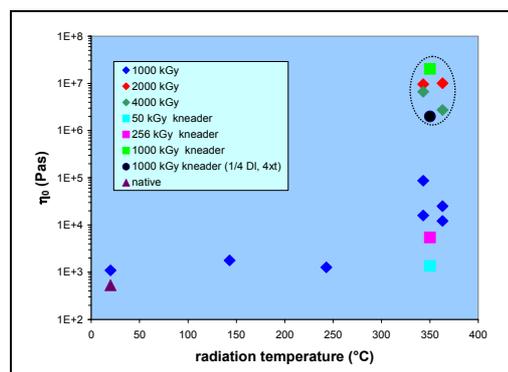


Fig. 1:
Zero-shear viscosity of native PEEK and PEEK samples irradiated with various doses

Thermal analysis using DSC essentially represent an increase of the glass transition temperature and a decrease of melting temperature with increasing doses and treatment temperatures (Fig. 2).

From rheological and thermal results can be concluded that long-chain branches and

Polymere Funktionswerkstoffe

partnern konnte so die erfolgreiche Bearbeitung der anspruchsvollen Aufgabe gelingen und die Flockfähigkeit eindrucksvoll nachgewiesen werden (Abb. 2).



Abb. 1:
Mikro-Beflockungsapparatur, IPF-Eigenbau



Abb. 2:
P3HB-Flockstruktur

Förderer:
Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation:
C. Cherif, Technische Universität Dresden,
Institut für Textilmaschinen und Textile
Hochleistungswerkstofftechnik
M. Gelinsky, Technische Universität Dresden,
Institut für Werkstoffwissenschaft, Max-
Bergmann-Zentrum für Biomaterialien

- [1] Vogel, R., Voigt, D., Tändler, B., Gohs, U., Häussler, L., Brüning, H.: *Macromol. Biosci.* 2008, 8, 426-431
- [2] Mrozik, B.; Hoffmann, G.; Walther, A.; Gelinsky, M.; Brüning, H.: High-Tech Flockstrukturen aus Spezialfasern für den Biomaterialbereich / High-Tech Flockstructures with special fibres for biomaterial. In: *Tagungsband: 20th Internationales Flocksymposium, Berlin, 30.-31. März 2009*
- [3] Stündel, E., Wilms, M., *Entwicklung aus dem Bereich Forschungstechnik: Universeller Controller für die Mess- und Steuerungstechnik, IPF intern, Heft 49, Juli 2009, S. 5*

Polymere Funktionswerkstoffe

Keywords:

fuel cell

ion-exchange membrane

side-chain sulfonation

polyarylen ether sulfone

Abb. 1:

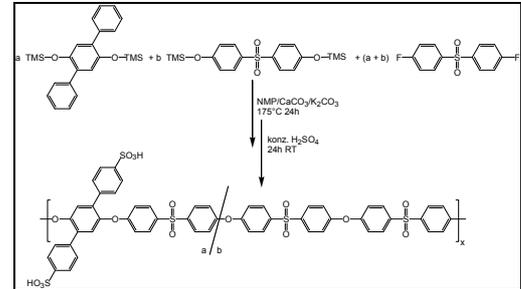
Syntheschema für
Seitenketten-sulfonierte
statistische
Polyarylenethersulfone

Ionentauschermembranen aus Seitenketten-sulfonierten Polyarylenethern

Jochen Meier-Haack, Wladimir Butwilowski,
Annett Quetschke, Kornelia Schlenstedt,
Albrecht Pötschke, Claus Vogel, Hartmut
Komber

Brennstoffzellen werden als attraktive und saubere Alternative für die weit verbreiteten Verbrennungsmotoren zur Energiewandlung angesehen. Unter den verschiedenen Brennstoffzellentypen ist die saure, membranbasierte Brennstoffzelle am weitesten erforscht und universell einsetzbar. Kernkomponente dieser Brennstoffzelle ist die Protonenaustauscher-membran, die einerseits den Ladungstransport zwischen den Reaktionsräumen ermöglichen und andererseits den Durchtritt der Reaktanden (Wasserstoff, Methanol bzw. Sauerstoff) unterbinden soll. Trotz hoher Forschungs-aktivitäten haben Brennstoffzellen bisher nur in Nischenmärkten Anwendung gefunden. Der Grund hierfür wird zum einen in den hohen Kosten für die Membran gesehen (Polyper-fluoralkylsulfonsäuren) wie z. B. Nafion sind Stand der Technik) und zum anderen in den dadurch bedingten Betriebstemperaturen unter 100 °C, was u. a. ein aufwendiges Was-sermanagement erfordert. Das Ziel aktueller Forschungen ist es, Membranmaterialien auf Basis vollaromatischer Polymere für Betriebs-temperaturen über 100 °C zu entwickeln. Betriebstemperaturen über 100 °C führen zur Vereinfachung des Wassermanagements, Beschleunigung der Elektrodenreaktionen, Verringerung der Katalysatormenge und erlauben den Einsatz weniger reiner Brenn-gase.

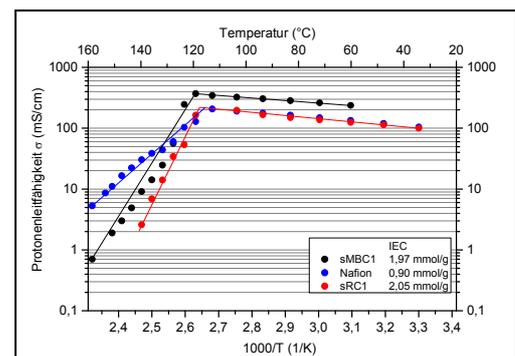
Als vielversprechende Alternativen zu Nafion werden sulfonierte vollaromatische Polymere wie z. B. Polyarylenethersulfone angesehen. Da eine Sulfonierung der Polymerhauptkette zu einer Verringerung der chemischen Stabilität unter Brennstoffzellenbedingungen führen kann, wurden in unseren Arbeiten Membran-materialien auf der Basis von Polyarylenether-sulfonen synthetisiert, die selektiv in der Seitenkette sulfoniert werden können (Abb. 1 und 2).



Statistische als auch definierte Multiblock-copolymere wurden erfolgreich aus 4,4'-Di-fluordiphenylsulfon und den Trimethylsilyl-derivaten von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und 2,5-Diphenylhydrochinon durch nukleo-phile Polykondensation mit hohen Molekular-gewichten (M_n bis 70000 g/mol; $\eta_{inh.}$ bis 0,93 dl/g) erhalten. Die Glasübergangstemper-aturen der synthetisierten Polymere liegen im Bereich von 230 °C, der durch die Sulfonierung um ca. 35 °C zu höheren Temperaturen ver-schoben wird (H-Form, trocken). Im Gegensatz zu früheren Arbeiten, in denen Phenylhydro-chinon anstelle von Diphenylhydrochinon ein-gesetzt wurde [1], konnte durch NMR-spektr-o-skopische Untersuchungen und aus den er-haltenen Ionentauscherkapazitäten (IEC; 1,46-2,05 mmol SO_3H/g Polymer), die nahe der theoretischen Werte liegen, nachgewiesen werden, dass eine selektive Sulfonierung an der Seitenkette stattgefunden hat [2]. Aus die-sen Materialien hergestellte Membranen sind flexibel und transparent. Im Allgemeinen zei-gen Membranen aus Multiblockcopolymeren bei vergleichbaren Ionentauscherkapazitäten und Monomerzusammensetzungen zwar ähn-liche Wasseraufnahmewerte und Dimensions-änderungen, aber deutlich höhere Protonen-leitfähigkeiten.

Abb. 3:

Protonenleitfähigkeiten von
statistischen und Multi-
blockcopolymeren im
Vergleich zu Nafion



Polymere Funktionswerkstoffe

Diese liegen zum Teil deutlich höher als die von Nafion auch bei Temperaturen über 100 °C (Abb. 3). Aufgrund der z. T. sehr hohen Protonenleitfähigkeiten und der guten Dimensionsstabilitäten bei erhöhten Temperaturen werden insbesondere die sulfonierten Multiblockcopolymerer als vielversprechende Kandidaten für Brennstoffzellenmembranen mit Betriebstemperaturen bis 120 °C eingeschätzt.

Förderer:
Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation:
J. Kerres, Universität Stuttgart

- [1] J. Meier-Haack, H. Komber, C. Vogel, W. Butwilowski, K. Schlenstedt, D. Lehmann: Makromol. Symp. 254 (2007), 322-328
[2] C. Vogel, H. Komber, A. Quetschke, W. Butwilowski, A. Pötschke, J. Meier-Haack: React. Funct. Polym., eingereicht

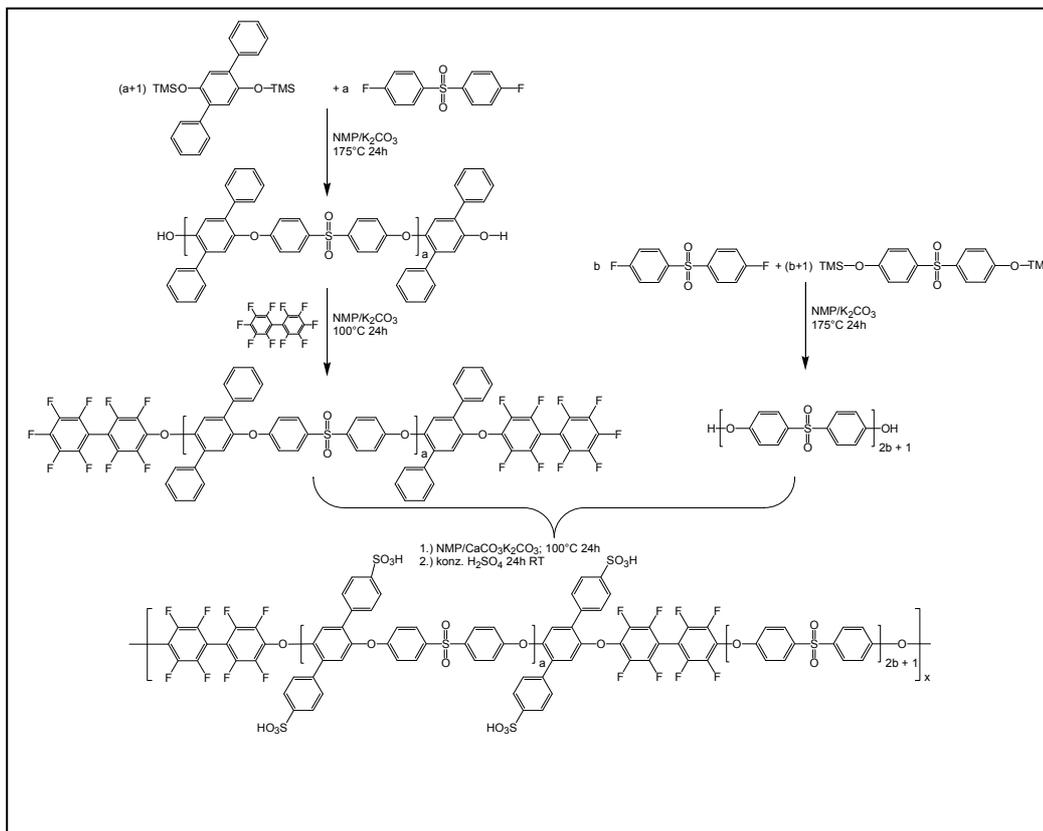


Abb. 2:
Syntheschema für
Seitenketten-sulfoniertere
Multiblockcopolyarylen-
ethersulfone

Polymere Funktionswerkstoffe

Keywords:
moulding
nanoparticles
surface modification
surface structure
plasmon absorption

Immobilisierung von Nanopartikeln auf Kunststoffoberflächen durch Transfer-Moulding

Jürgen Nagel, Petchara Chunsod, Cordelia Zimmerer, Frank Simon, Andreas Janke, Gert Heinrich

Das Spritzgießen von Thermoplasten ist ein Standardverfahren in der Formgebung von Kunststoffteilen. Entsprechend den Eigenschaften der eingesetzten Thermoplaste müssen die Oberflächen der Kunststoffteile oft separat behandelt werden, um diese weiter zu bearbeiten. Appliziert man jedoch einen dünnen Film eines funktionellen Polymers auf die Oberfläche der Kavität des Spritzgießwerkzeugs, dann kommt es beim Einspritzen der Thermoplastschmelze unter Ausnutzung der hohen Schmelzetemperatur zu einer Reaktion, bei der das funktionelle Polymer an die Oberfläche des späteren Kunststoffformteils chemisch fest bindet. Die Reaktionsbedingungen sind besonders gekennzeichnet durch einen kurzen Temperaturimpuls beim Auftreffen der Schmelze auf die Werkzeugwand und eine nachfolgende schnelle Abkühlung infolge des temperierten Werkzeugs. In früheren Arbeiten zeigte sich jedoch, dass durch dieses oberflächenreaktive Spritzgießen eine permanente Oberflächenmodifizierung erreicht werden kann, wenn Polycarbonat (PC) als Thermoplast und hochverzweigtes Polyethylenimin (PEI) als funktionelles Polymer verwendet werden [1]. In der Arbeitsgruppe von Prof. Gehde (Technische Universität Chemnitz) gelang es mit diesem System feine Strukturen mit einer Auflösung von $< 1 \mu\text{m}$ auf der Formteilerfläche abzubilden [2]. Daraus ließ sich schließen, dass trotz schnell strömender Schmelze keine Verwischungen der Strukturen auftraten. Auf diesem System aufbauend, wurden Untersuchungen durchgeführt, um die Möglichkeiten auf eine Oberflächenmodifizierung mit Nanopartikeln zu erweitern. Die Nanopartikel-schicht wurde zunächst auf einem Substrat präpariert. Dazu wurde eine dünne Schicht PEI auf einem Quarzträger durch Adsorption aus wässriger Lösung hergestellt. Elektrostatische Kräfte führen dabei zu definierten Schichten [3]. Goldnanopartikel (AuNP) wurden durch

Reduktion von Hydrochlorogoldsäure H_4AuCl_3 mit Citronensäure in wässriger Lösung nach einer Prozedur von Frens [4] hergestellt. Die tiefrote Lösung enthielt AuNP mit einem Durchmesser von ca. 30 nm in einer Konzentration von 1 nmol l^{-1} . Durch elektrostatische Wechselwirkungen wurden die AuNP an der PEI-Schicht adsorbiert. Die AFM-Aufnahme in Abb. 1 A zeigt eine zufällige Verteilung der im Wesentlichen einzelnen AuNP. Der aus rasterelektronenmikroskopischen (REM-) Aufnahmen ermittelte Bedeckungsgrad betrug ca. 10 %. Das optische Spektrum dieser Schicht weist ein Maximum bei ca. 530 nm auf (vgl. Abb. 2).

Abb. 1:
AFM-Aufnahmen.
A) AuNP-Schicht auf Quarz,
B) auf PC übertragene Schicht

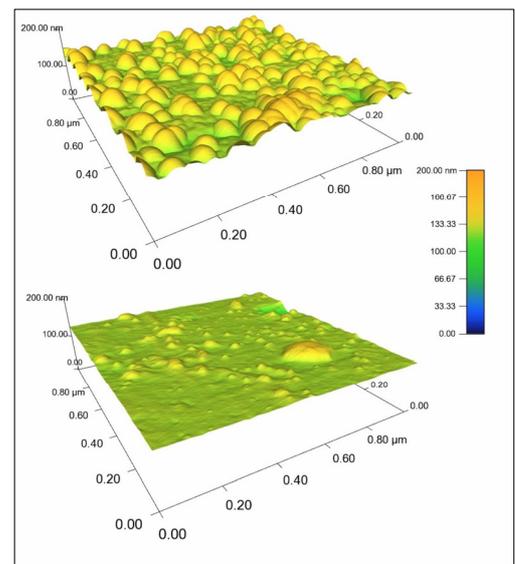
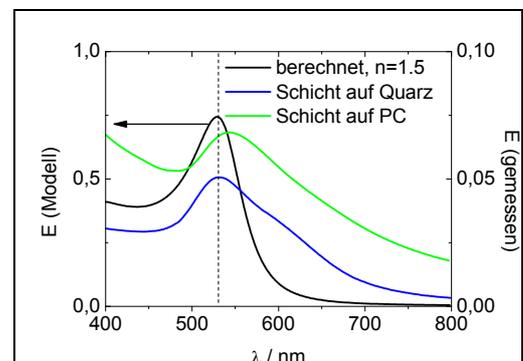


Abb. 2:
Optische Spektren von AuNP. Modellrechnungen an einzelnen Partikeln ohne gegenseitige Wechselwirkungen und an Schichten gemessene Spektren



Die Absorption ist auf die Anregung von Plasmonen zurückzuführen und hängt vom Brechungsindex der Umgebung des AuNP ab. Das Maximum entspricht etwa dem eines mit einem mittleren Brechungsindex des umge-

Polymere Funktionswerkstoffe

benden Mediums von $n = 1,4$ berechneten Plasmonenspektrums. Die Berechnung ging von einzelnen AuNP ohne gegenseitige Wechselwirkungen aus. Die Extinktionen der beiden Spektren unterscheiden sich aber bei Wellenlängen um 600 nm. Dies ist auf Aggregate aus AuNP zurückzuführen [5], die bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurden. Die AuNP-Schicht auf dem Quarzträger wurde in einer Heißpresse mit einer PC-Schmelze bei einer Schmelzetemperatur von 300 °C in Kontakt gebracht. Nach der Separation ging schon augenscheinlich die Färbung vollständig vom Quarz auf die PC-Oberfläche über. REM-Aufnahmen zeigten wieder eine zufällige Verteilung der AuNP mit einem Bedeckungsgrad von 10 %. Die AFM-Aufnahme in Abb. 1 B ließ allerdings vermuten, dass die AuNP nicht auf der PC-Oberfläche lagen, sondern offenbar von der PC-Schmelze umhüllt wurden. Das Extinktionsmaximum des optischen Spektrums lag über 530 nm. Dies spricht für einen Brechungsindex der Umgebung von $\geq 1,5$, was ebenfalls auf eine Umhüllung der AuNP hinweist. XPS-Untersuchungen ergaben einen Bedeckungsgrad von weit weniger als 10 %, offenbar wegen der Überdeckung durch PC. Es ist also davon auszugehen, dass die AuNP durch diesen Prozess in die PC-Schicht eingebettet wurden und so dauerhaft immobilisiert vorlagen. Dazu muss trotz der plötzlichen Abkühlung beim Kontakt mit dem Substrat noch eine Bewegung der Schmelze stattgefunden haben, wenn auch nur im Nanometerbereich. Als Ursache werden Kapillarkräfte angenommen [6].

In potentiellen Anwendungen können die Energieabsorption der AuNP durch Laser- oder Mikrowellenbestrahlung ausgenutzt werden. Die selektive Erwärmung der unmittelbaren Umgebung der AuNP erlaubt beispielsweise gezielte Initiierung von Reaktionen sowie die Entwicklung neuartiger Stoffverbindungs- und -trennungsprozesse. Prinzipiell können auch andere Nanopartikel eingesetzt werden. Im Rahmen eines DFG-Projektes werden gezielte Strukturbildungen untersucht und Anwendungsmöglichkeiten entwickelt. Die Übertragung der Nanopartikel erfolgt dabei in einer Spritzgießmaschine wie beim oberflächenreaktiven Spritzgießen.

Förderer:
VolkswagenStiftung, Deutsche Forschungsgemeinschaft

- [1] J. Nagel, M. Bräuer, B. Hupfer, K. Grundke, S. Schwarz, D. Lehmann, *J. Appl. Polym. Sci* 2004, 93, 1186
- [2] T. Härtig, J. Nagel, D. Lehmann, G. Heinrich, M. Gehde, *Kunststoffe*, 2010, 1, 38
- [3] G. Decher, J.-D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* 1992, 210/211, 831-5
- [4] G. Frens, *Nature (London)* 1973, 241, 20
- [5] J. Schmitt, P. Mächtle, D. Eck, H. Möhwald, C. A. Helm, *Langmuir*, 1999, 15, 3256
- [6] R. D. Deshmukh, R. J. Composto, *Langmuir*, 2007, 23, 13169