

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien



Prof. Dr. Gert Heinrich
Tel.: 0351 4658-360
gheinrich@ipfdd.de



Prof. Dr. Manfred Stamm
Tel.: 05351 4658-225
stamm@ipfdd.de

Ein zentrales strategisches Thema der Forschungsarbeiten am IPF sind die polymeren Funktionswerkstoffe, wobei hier die durchgängige Verknüpfung von Forschungs- und Entwicklungsmodulen im Sinne effizienter Prozessketten – vom Molekül bis zum Werkstoff am komplexen Bauteil – eine enge Abstimmung werkstofftechnischer, naturwissenschaftlich geprägter und prozesstechnischer Schnittstellen erfordert. Diese Themen sind zum großen Teil mit der strategischen Ausrichtung der werkstofflich orientierten Forschungsplattformen am Dresdner Materialforschungsstandort verknüpft. Diese erfolgreiche Einbindung zeigte sich 2011 z. B. in der Verleihung des internationalen Paul-Schlack-Preises an Julius Rausch für seine Dissertation „Grenzflächenmodifikation von glasfaserverstärktem Polypropylen durch Einsatz von Carbon Nanotubes“, die im Rahmen des SFB 639 „Textilverstärkte Verbundkomponenten für funktionsintegrierende Mischbauweisen bei komplexen Leichtbauanwendungen“ angefertigt wurde. Für die letzte Förderperiode des SFB wurden Ende 2011 zwei weitere Projekte für das IPF eingeworben. Als weitere Auszeichnung ist zu erwähnen, dass das IPF mit seinem Ausgründungsprojekt „perfluorence“ unter Leitung von Dr. Dieter Lehmann zu den 11 Preisträgern aus Sachsen im Wettbewerb „365 Orte im Land der Ideen“ zählt. In 2011 konnte die gewachsene Zusammenarbeit zwischen dem Institut Polymerwerkstoffe (IPW) des IPF und der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg bzw. der BAM Berlin mit mehreren Veröffentlichungen sichtbar gemacht werden, z. B. zu polymeren Formgedächtnisblends unter Anwendung der Elektronenstrahlbehandlung (*Polymer* 52 (2011) 5858-5866), bzw. zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von *Layered-Double-Hydroxide*-Nanokompositen (*Macromolecules* 44 (2011) 4342-4354). Vielfältige Aspekte der Entwicklung von CNT-basierten Polymerkompositen mit diversen sensorischen Funktionen konnten im vergangenen Jahr publiziert werden, was die starke anwendungsorientierte Ausrichtung des ST4 verdeutlicht; siehe z. B. in *Materials Today*, 14 (2011) 340; *Advanced Materials* 23 (2011) 3392-3397, usw.

Wichtige dem ST4 zugeordnete Ereignisse mit nachhaltig positivem Feedback waren die vom IPW in Dresden organisierten internationalen

Konferenzen *5th Asia-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers* und die *9th Eurofillers 2011* mit jeweils zahlreichen Beiträgen auch aus dem IPF. Das strategische Forschungsfeld *Prozessgeführte Strukturbildung* erstreckte sich auch in 2011 von der ingenieurwissenschaftlich geprägten Aufbereitungstechnik bis zur theoretisch-physikalischen Durchdringung. Hervorhebenswerte Beispiele für die beiden Eckpunkte sind z.B. die Inbetriebnahme eines eigenständig entwickelten Hochviskosereaktors für die Elektronen-induzierte kontinuierliche reaktive Verarbeitung von Polymerkompositen bzw. Molekular-Dynamik-Simulationen, mit denen das Wachstum einzelner Polymerkristalle aus einer Schmelze hoch verschlaurter Ketten im Blick auf Frühphasen der Kristallisation grundsätzlich besser verstanden werden können (*Macromolecules* 44 (2011) 1523). Die Bedeutung einer qualifizierten Prüftechnik zu Polymerwerkstoffen für Grundlagenforschung und für industrielle Anwendungen wurde im vergangenen Jahr durch die Inbetriebnahme eines neuartigen dynamischen Biaxialtest-Labors im Rahmen der Forschergruppe FOR 597 herausgestellt. Ziel ist die Erforschung des Rissausbreitungs- und Ermüdungsverhaltens von Polymerwerkstoffen unter komplexen praxisnahen dynamischen Belastungsbedingungen.

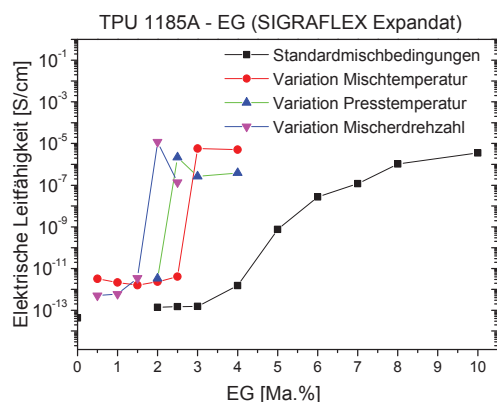
Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Modifizierung elektrischer Eigenschaften von PUR und Polyolefinen mittels expandierter Graphite

Jürgen Pionteck, Francesco Piana, Elixana Melchor

Für besondere Anwendungen (Druck- oder Biosensoren[1], antistatische Verkleidungen[2], etc.) ist es notwendig, die elektrische Leitfähigkeit von Polymeren zu erhöhen. Dieses Ziel ist durch den Zusatz von leitfähigen Additiven erreichbar, wobei ein plötzlicher Anstieg der Leitfähigkeit beim Erreichen der Perkolationschwelle beobachtet wird. Bei Verwendung von anisotropen leitfähigen Füllstoffen kann die Perkolationschwelle zu geringen Füllstoffgehalten verschoben werden.

Wir verwenden expandiertes Graphit (EG) als Modifikator für thermoplastische Polyurethane (TPU) und verschiedene Polypropylene (PP). EG besteht aus mehreren 10 Graphenlagen enthaltenden Graphitnanoplättchen (GNP), die bei einer Schichtdicke von etwa 10 nm mehrere 10 µm Ausdehnung in den anderen Dimensionen haben. Die Schwierigkeit bei der Herstellung von leitfähigen EG-basierten Kompositen besteht darin, dieses hochanisotrope Graphit so weit wie möglich zu verteilen, ohne die Perkolationswege zu trennen. Beim Schmelzemischen entscheiden verschiedene Parameter (Temperatur, Zeit, Drehgeschwindigkeit, etc.) über das Ergebnis (Abb.1).



Die Scherkräfte während des Mischens bewirken die Dispergierung der GNP, wobei die relativ schwachen Wechselwirkungen zwischen den Graphenschichten ein Abgleiten der Graphenschichten ermöglichen, was zur Bildung

von länglichen Strukturen führt, die die Perkolations fördern (Abb. 2). Die hohe Anisotropie der GNP fördert aber auch deren Reagglomeration. Ist die Scherung zu stark, wird das perkolierende Netzwerk aufgebrochen und das Material verliert seine Leitfähigkeit. Temperung der Komposite führt zu einer teilweisen Reagglomeration der EG, wodurch es zu einer erneuten Ausbildung perkolierender Netzwerke kommen kann.

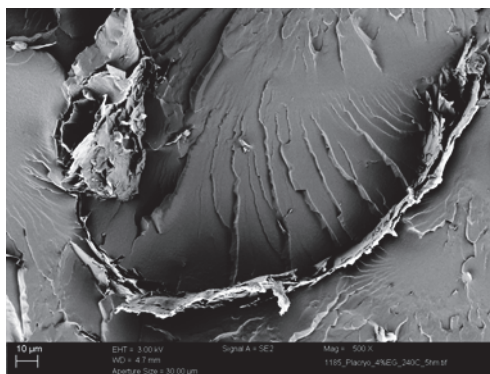


Abb. 2:
Anisotrope Verteilung von EG in TPU 1185A (REM)

Zugesetztes EG verändert auch andere Eigenschaften der Basispolymere. Ein wichtiges Kriterium ist die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, die anders als die elektrische Leitfähigkeit keinen sigmoidal verlaufenden Perkolationsübergang aufweist. Jedoch ist im Bereich der elektrischen Perkolations auch eine Änderung im Anstieg der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Füllstoffgehalt erkennbar (Abb.3).

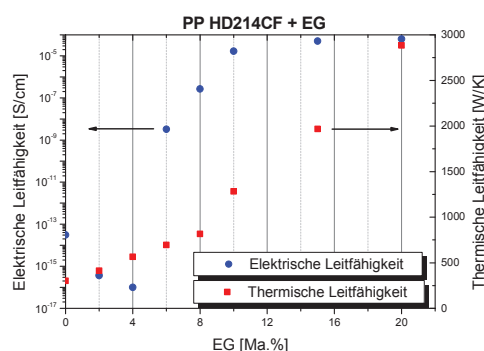


Abb. 3: Vergleich zwischen thermischer und elektrischer Leitfähigkeit von PP/EG-Kompositen

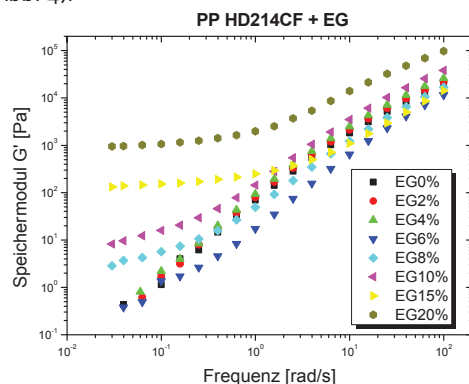
Die Ausbildung perkolierender Netzwerke spiegelt sich auch deutlich in der Viskosität der Kompositschmelzen wider. Perkolationsnetzwerke bewirken z. B. einen Plateauwert

Abb. 1:
Verringerung der elektrischen Perkolationskonzentration durch Optimierung der Schmelzemischbedingungen (DSM 5 mL Mirocompounder)

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Abb. 4:
Vergleich zwischen
thermischer und elektri-
scher Leitfähigkeit.

des Speichermoduls bei niedrigen Scherraten. Je perfekter und stabiler das Netzwerk ist, desto deutlicher ist das Plateau ausgebildet (Abb. 4).



Alle eingesetzten Methoden zeigen deutlich die Ausbildung von Perkulationsstrukturen, wenn auch bei unterschiedlichen Füllstoffkonzentration, was durch den unterschiedlichen physikalischen Hintergrund der Messprinzipien begründet ist. In künftigen Untersuchungen zu den Polymer-EG-Verbundwerkstoffen soll verstärkt der Einfluss chemischer Kopplungen zwischen EG und den Matrixpolymeren auf die Compositeigenschaften untersucht werden.

Förderer:

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG GZ PI 308/9-1: „Elektrisch leitfähige Komposite basierend auf expandiertem Graphit (EG) und thermoplastischen Polyurethan (TPU)“)

Kooperation:

A. S. Luyt, University of the Free State, Phuthaditjhaba (Qwaqwa Campus), Südafrika

[1] V. Carralero, M. L. Mena, A. Gonzalez-Cortés, P. Yáñez-Sedeño, J. M. Pingarrón: Biosensors and Bioelectronics 22 (2006), 730-736

[2] J. Li, Y. Xu, M. Li, C. Mi, J. Li: Journal of Low Temperature Physics 160 (2010) 240-245

Selektive Lokalisierung von Carbon Nanotubes in Polymerblends

Petra Pötschke, Andreas Gödel, Marén Gültner

Polymerblends bieten die Möglichkeit, die Eigenschaften verschiedener Polymere zu kombinieren und oft können synergistische Eigenschaftseffekte beobachtet werden. Innerhalb der Polymerwerkstoffe besitzen sie einen hohen Anteil und hohe Zuwachsraten. Der Zusatz von Füllstoffen, insbesondere von Nanofüllstoffen, kann das Eigenschaftsbild weiter diversifizieren und im Falle von leitfähigen Füllstoffen elektrische Leitfähigkeit integrieren. Für industrielle Anwendungen spielen schmelzegemischte, mehrphasige Polymerblends die dominierende Rolle. Setzt man elektrisch leitfähige Füllstoffe geeigneter Dimensionen (kleiner als die Blendphasen) zu, wird überwiegend eine selektive Lokalisierung in einer Phase beobachtet, die in nichtreaktiven Blends die thermodynamisch begünstigt. Bildet diese Phase die kontinuierliche im Blend, erfolgt die elektrische Perkolation bei geringeren Zusatzmengen als bei Zusatz zu den Basispolymeren. Dieser Effekt wurde erstmals von Sumita [1] für Carbon Black (CB) beschrieben und als „doppelte Perkolation“ bezeichnet. Besonders geringe Zusatzmengen zum Erreichen elektrischer Perkolation ergeben sich in kokontinuierlichen Polymerblends, in denen beide Blendpartner durchgängige Phase bilden [2]. Dabei führt der Zusatz von Carbon Nanotubes (CNTs) aufgrund des extrem hohen Aspektverhältnisses dieses Nanofüllstoffes zu deutlich geringeren notwendigen Zusatzmengen als sphärische Füllstoffe wie CB.

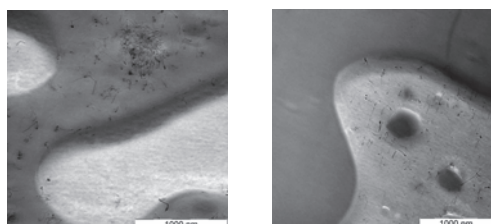
Im Rahmen der Untersuchungen am IPF wurden für mehrphasige, schmelzegemischte Polymerblends mit Carbon Nanotubes folgende Fragen näher untersucht: Welche Polymerblendphase wird in einem gegebenen Blendsystem von den CNTs bevorzugt? Hängt diese Bevorzugung von der Mischreihenfolge zur Herstellung des Blends ab? Gibt es Unterschiede zwischen verschiedenen CNTs? Tritt ein CNT-Transfer zwischen den Phasen auf und wie ist dessen Kinetik? Welche Größen beeinflussen die Transferkinetik? Kann ein

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

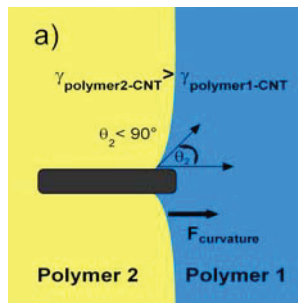
Transfer aus einer Tröpfchenphase in die Matrix erfolgen? Kann die thermodynamisch bevorzugte Lokalisierung durch chemische Modifikationen der Phasen verändert werden? Wie verhalten sich funktionalisierte CNTs? Wie wird die elektrische Leitfähigkeit der Blendkomposite durch die selektive Lokalisierung beeinflusst?

Die Untersuchungen wurden anfänglich mit industriellen CNT-Masterbatches auf Polycarbonat(PC)-Basis durchgeführt, wobei gefunden wurde, dass bereits bei Zusatz von 25 Vol% der gefüllten PC-Phase zu Polyethylen (PE) elektrisch leitfähige Polymerblendkomposite realisiert werden konnten [2]. Dies entsprach einem Zusatz von 0,34 Vol% CNTs. Des Weiteren wurde in Blends aus CNT-Konzentraten mit Polyethylen (PE) (in-situ Synthese des PE auf CNTs), die mit PC und Polyamid (PA) gemischt wurden, festgestellt, dass der exzellente Dispersionszustand der CNTs aus dem in-situ Konzentrat in die PC- und PA6-Matrizes übertragen werden konnte, indem die CNTs aus PE in PC bzw. PA auswandern. Dadurch wurden deutlich niedrigere Perkolationsgehalte der CNTs im Vergleich zur Direkteinarbeitung in diese Matrizes gefunden [3].

Selektive Lokalisierung von CNTs wurde in vielen Blendsystemen in der Literatur und in zahlreichen selbst untersuchten Kombinationen gefunden und mit Hilfe des Konzepts des Benetzungswinkels interpretiert [2-4]. Im Blendsystem PC/SAN, verwendet als Modellblendsystem für das industriell relevante System PC/ABS, wurde unabhängig von der verwendeten Sorte der CNTs und Reihenfolge der Zumischung selektive und vollständige Lokalisierung der Nanotubes in PC nachgewiesen [4-7]. Dies umfasste sowohl Kleinstmischversuche bei Mischzeiten von 5 min [4] als auch Extrusionsprozesse mit Verweilzeiten $\leftarrow$ 2min [7] und wurde auch bei Vormischung der CNTs in SAN gefunden.



Die Kinetik dieses Transfers von SAN nach PC wurde in einem Knetter näher untersucht. Dabei wurde ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Entwicklung der Blendmorphologie und der für den Transfer zur Verfügung stehenden Grenzfläche mit der Transfergeschwindigkeit der CNTs gefunden [7]. In gemischten Füllstoffsystemen aus CNTs und CB ist hingegen zu beobachten, dass die mehr sphärischen CB-Partikel eine größerer Tendenz zur Lokalisierung an der Grenzfläche besitzen, die bei CNTs nur bei sphärischen Agglomeraten oder gestreckten, parallel zur Grenzfläche ausgerichteten Tubes [5] oder als transienter Zwischenzustand während des Transfers [7] auftrat. Dieser Mechanismus wurde als „Slim-Fast“ Mechanismus eingeführt, demzufolge Füllstoffe mit hohem Aspektverhältnis („Slim“) eine höhere Tendenz und eine schnellere Kinetik („Fast“) zum Transfer durch eine Grenzfläche haben sollten. Der Slim-Fast-Mechanismus konnte zur Erklärung verschiedener experimenteller Befunde aus der Literatur herangezogen werden [5].



Setzte man der SAN-Phase eine reaktive Gruppen enthaltenden Beimischung zu (Reaktivkomponente RK mit Maleinsäure-anhydrid MSA-Gruppen), können die CNTs in dieser Phase fixiert werden [6]. Interessanterweise konnte dies nicht nur für NH_2 -modifizierte Tubes beobachtet werden, bei denen von einer Reaktion zwischen den MSA-Gruppen der RK und den NH_2 -Gruppen der CNTs ausgegangen werden kann, sondern auch für verschiedene nichtmodifizierte mehrwandige CNTs. Dies kann damit erklärt werden, dass auch nicht-funktionalisierte, industriell über Gasphasenabscheidungsverfahren (CVD) hergestellte CNTs funktionelle Gruppen auf der Oberfläche tragen, die zu Reaktionen oder Wechselwirkungen fähig sind. Die Änderungen der Lokalisierung von PC zu SAN hängt dabei vom

Abb. 2:
Wirkungsweise des „Slim-Fast“ Mechanismus am Beispiel eines Nanofüllstoffs mit hohem Aspektverhältnis an der Grenzfläche zwischen den Blendphasen: Die durch den Benetzungswinkel entstehenden Grenzflächenkrümmung führt zu einer für Füllstoffe mit hohem Aspektverhältnis während des ganzen Transfers hohen Triebkraft in Richtung der besser benetzende Phase [5].

Abb. 1:
TEM-Aufnahmen von PC/SAN/CNT-NH₂ = 60/40/0.5 Ma% Nanokomposit-Blends mit selektiver Lokalisierung der CNTs in der PC-Phase unmodifizierter PC/SAN Blends (links) und mit Lokalisierung in der reaktivmodifizierten SAN-Phase (rechts) [6].

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Gehalt der funktionellen Gruppen ab, insbesondere welche Menge RK dem SAN zugesetzt wird [6]. Auch die (wenigen) Ergebnisse aus der Literatur mit teilweiser Lokalisierung von CNTs in der Grenzfläche können entweder mit nicht vollständig erfolgten Transferprozessen (Einfluss der Kinetik) oder mit systemspezifischen Anomalien erklärt werden.

Die selektive Lokalisierung der CNTs in der PC-Phase des Blends führt zu deutlich niedrigeren Perkolationsschwellen bzw. höheren Leitfähigkeitswerten bei vergleichbaren Zusatzmengen. Dabei hängt der Effekt insbesondere von der Blendzusammensetzung ab und ist umso höher, je niedriger der PC-Gehalt im Blend unter Beibehaltung der kokontinuierlichen Struktur ist. Erfolgt die Lokalisierung in mit MSA modifiziertem SAN, sind die Leitfähigkeitswerte deutlich geringer, was mit einer Erhöhung des Kontaktwiderstands zwischen den CNTs durch auf der CNT-Oberfläche immobilisierte Moleküle der Reaktivkomponente erklärt werden kann.

Förderer:

Bundesministerium für Bildung und Forschung

Kooperation.

M. Claes, Nanocyl S. A. Sambreville, Belgien

H. Meyer, H. Hocke, Bayer MaterialScience AG

[1] M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, H. Nakagawa: Polym. Bulletin 25 (1991) 265

[2] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke: Polymer 44 (2003) 26, 8061-8069

[3] P. Pötschke, S. Pegel, M. Claes, D. Bonduel: Macromol. Rapid Comm. 29 (2007) 3, 244 – 251.

[4] A. Gödel, G. Kasaliwal, P. Pötschke: Macromol. Rapid Comm. 30 (2009) 6, 423-429

[5] A. Gödel, A. Marmur, G. R. Kasaliwal, P. Pötschke, G. Heinrich: Macromolecules 44 (2011), 15, 6094–6102

[6] M. Gültner, A. Gödel, P. Pötschke: Comp. Sci. Techn. 72 (2011), 1, 41-48

[7] A. Gödel, G. R. Kasaliwal, P. Pötschke, G. Heinrich: Polymer 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.11.039

Modifiziertes und recyceltes PTFE

Thomas Engelhardt, Dieter Lehmann, Katrin Szabang

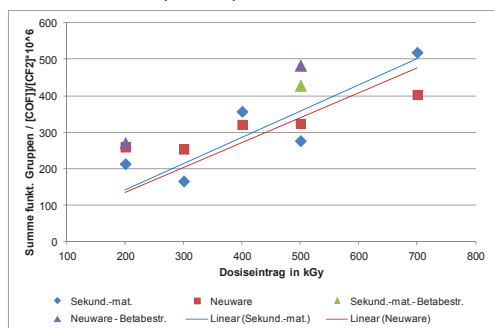
Durch den Einsatz funktionalisierter PTFE-Produkte können die tribologischen Eigenschaften von Hochleistungsschmierstoffen in Form von Ölen, Fetten und Wachsen und Hochleistungskunststoffen hinsichtlich deren tribomechanischen Eigenschaften maßgeblich verbessert werden. Reibung, Verschleiß somit Kosten und Umweltbelastungen werden auf diese Weise um ein Vielfaches minimiert. Die gezielte Funktionalisierung des PTFE erfolgt durch hochenergetische Bestrahlung (z. B. Elektronen- und Gammabestrahlung) und bildet somit die Basis zur chemischen Kompatibilisierung in Matrixwerkstoffen [1, 2].

Zur Funktionalisierung des PTFE ist es erforderlich, das Bestrahlungsverfahren so zu steuern, dass die PTFE-Mikropulverpartikel eine definierte Konzentration an freien Radikalen und/oder funktionellen Gruppen aufweisen. Eine gezielte Parametrisierung und Prozesssteuerung konnten sowohl für PTFE-Neuware (Emulsionspolymerisate) als auch für PTFE-Sekundärmaterial (zerkleinerte sortenreine Dreh- und Frässpäne aus der spannenden Verarbeitung von PTFE-Halbzeugen) im Rahmen des ForMaT-Projektes erfolgreich nachgewiesen werden. Ungeachtet seiner hohen chemischen Beständigkeit ist PTFE sehr empfindlich gegenüber energiereicher Strahlung. Die durch Bestrahlung hervorgerufenen Bindungsbrüche finden sowohl an den C-C-Bindungen der Kohlenstoffhauptkette, wodurch in erster Linie ein Abbau der Polymerkette erfolgt, als auch den C-F-Bindungen statt. Dabei bilden sich primäre und sekundäre Perfluoralkylradikale sowie Fluorradikale. Die Perfluoralkylradikale weisen aufgrund der starren Struktur des PTFE eine hohe Lebensdauer auf. Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff stabilisieren sich diese Radikale unter Bildung von Perfluoralkylperoxyradikalen, die entsprechend der chemischen Umgebung unter Kettenverkürzung zu Carbonylfluoridgruppen (-COF) reagieren, wobei wiederum Perfluoralkylradikale entstehen. Die COF-Gruppen werden unter Feuchtigkeitseinfluss zum Teil zu Carbonsäuregruppen (-COOH) hydrolysiert. [3]

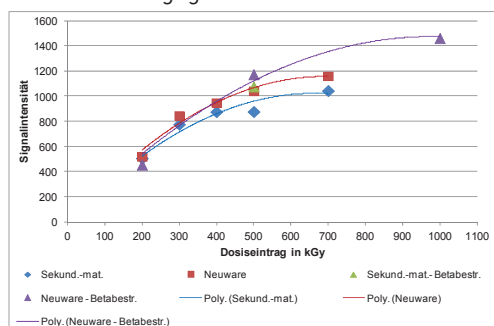
Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Die Konzentration, Art und Lebensdauer der Radikale und/oder funktionellen Gruppen hängen u. a. von Bestrahlungsdosis, Umgebungsmedium, Absorbermaterial und Schüttdichte sowie der anschließenden Aufbereitung und Lagerung der PTFE-Produkte ab. Im Rahmen der Arbeiten erfolgte die Bestrahlung in einer Kobalt-60-Gammaanlage.

Die Analyse mittels Fourier-Transform Infrarotspektroskopie (FTIR) zeigt, dass die Summe an funktionellen Gruppen (Anzahl an $-\text{COF}$ + Anzahl an $-\text{COOH}$) mit Zunahme des Doseintrages ansteigt. Bemerkenswert ist, dass sich das strahlenmodifizierte PTFE-Sekundärmaterial kaum von bestrahlter PTFE-Neuware unterscheidet (Abb. 1)



Die Untersuchungen zum Radikalgehalt durch Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) zeigen gleichfalls, dass sich bestrahltes PTFE-Sekundärmaterial kaum von bestrahlter PTFE-Neuware unterscheidet (Abb. 2). Erwartungsgemäß nimmt die Konzentration an freien Radikalen mit zunehmendem Doseintrag zu. Dabei ist jedoch festzustellen, dass bei beiden PTFE-Varianten im Bereich von 700 kGy Bestrahlungsdosis eine Sättigung des Radikalgehaltes eintritt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Neigung zur Rekombination der Radikale an den PTFE-Kettenenden mit sinkender Molmasse und steigender Radikalkonzentration zunimmt. Somit konvergiert die Radikalkonzentration gegen einen Grenzwert.



Neben der Bestrahlungsdosis haben vor allem das Umgebungsmedium und das Absorbermaterial einen wesentlichen Einfluss auf den Grad der Funktionalisierung. Somit ist eine gezielte Variation der Radikal- und C=O -Konzentration in einem weiten Bereich, auch unabhängig von der Dosis, möglich. Dabei ist festzustellen, dass die Radikal- bzw. C=O -Konzentration durch die Prozessparameter in unterschiedlicher Weise beeinflusst werden.

Die Arbeiten haben ergeben, dass funktionalisiertes PTFE-Sekundärmaterial hinsichtlich wichtiger Eigenschaften mit funktionalisierter PTFE-Neuware vergleichbar ist und dass die Gammabestrahlung ein geeignetes Verfahren zur Herstellung modifizierter PTFE-Produkte im technischen Maßstab ist. Durch die gezielte Parametrisierung und Prozesssteuerung ist es möglich, den Radikalgehalt und die Konzentration an funktionellen Gruppen gezielt für den jeweiligen Anwendungsfall einzustellen. Insbesondere durch den Einsatz von PTFE-Sekundärmaterial wird die Technologie mit dem Schließen von Stoffkreisläufen nachhaltig und kostengünstig. PTFE-Abfälle werden so in einem „Up-Cycling“ als höherwertige Produkte in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt.

Förderer:

Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) über ForMaT-Projekt

Kooperation:

BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG

[1] B. Klüpfel, D. Lehmann, „Functionalization of Irradiated PTFE Micropowder with Methacryl- or Hydroxy Groups for Chemical Coupling of PTFE with Different Matrix Polymers“, J. Appl. Polym. Sci., 101 (2006) 2819-2824

[2] A. Ferse, D. Handte, K. Lunkwitz, „Modifiziertes Feinpulver aus Polytetrafluorethylen“, Plaste und Kautschuk, 29 (1982) 8, 458-465

[3] A. Heger, H. Dorschner, L. Dunsch, B. Ihme, Technologie der Strahlenchemie von Polymeren, „Abbau von Fluorpolymeren“, Hanser Fachbuchverlag (1990), 403-497

Abb. 1:

Summe funktioneller Gruppen in Abhängigkeit vom Doseintrag für bestrahltes PTFE-Sekundärmaterial und bestrahlte PTFE-Neuware

Abb. 2:

Radikalgehalt in Abhängigkeit vom Doseintrag für bestrahltes PTFE-Sekundärmaterial und bestrahlte PTFE-Neuware

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Prozessgesteuerte Strukturbildung durch Elektronen induzierte reaktive Aufbereitung

Uwe Gohs, Regine Boldt, Varun Thakur, Sven Wießner, Uwe Wagenknecht, Gert Heinrich

Zur industriellen Herstellung von Polymercompounds mit maßgeschneidertem Eigenschaftsniveau (z. B. Thermoplastische Vulkanisate, TPV) wird die thermisch induzierte reaktive Schmelzaufbereitung genutzt. In diesem Verfahren sind Schmelzaufbereitung und chemische Reaktion räumlich und zeitlich gekoppelt. Die Initiierung der chemischen Reaktion erfolgt durch die Zugabe spezieller Reaktionsinitiatoren (z. B. organische Peroxide), die auf Grund ihrer Reaktionskinetik und räumlichen Verteilung zu unerwünschten Nebenreaktionen (z. B. Polymerabbau) führen können. Die Elektronen induzierte reaktive Aufbereitung [1] nutzt den berührungs- und medienfreien Energieeintrag mittels energiereicher Elektronen, der räumlich und zeitlich entsprechend den Anforderungen des Schmelzelmischprozesses und der chemischen Reaktion gesteuert werden kann.

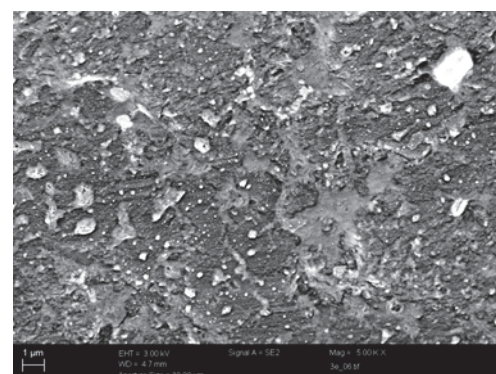
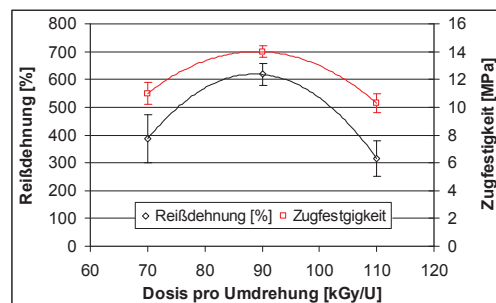
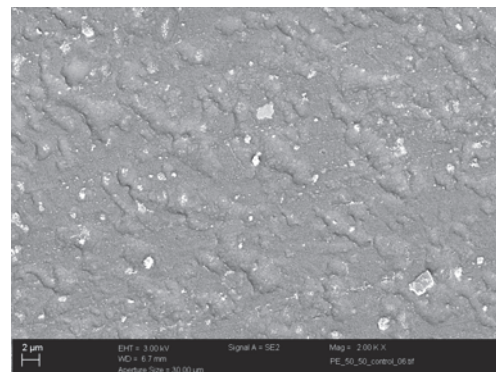
Charakteristisch für die Herstellung von TPVs ist die Vernetzung der Kautschukphase unter dem Einfluss dynamischer Strömungs- und Deformationsprozesse in der Thermoplastmatrix und die Verteilung der vernetzten Gummipartikel in der kontinuierlichen Phase des Thermoplastes. Die für die vollständige Vernetzung des Kautschuks erforderliche Dosis kann bei der Elektronen induzierten reaktiven Aufbereitung zum Zeitpunkt unterschiedlicher Mischzustände (co-kontinuierliche und disperse Phasenmorphologie) sowie mit variabler Dosis pro Rotorumdrehung eingetragen werden. Bei der Herstellung eines Blends auf der Basis von Polypropylen (PP, Daplen HD 120MO, 50 Ma.-%) und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM, Buna EP G 6850, 50 Ma.-%) ist bei einer Aufbereitungstemperatur von 180°C und einer Rotordrehzahl von 45 Umdrehungen pro Minute nach 14 Minuten die Ausbildung einer dispersen Phasenmorphologie abgeschlossen (Abbildung 1). Erfolgt unter diesen Bedingungen der für die vollständige Vernetzung erforderliche Doseintrag (100 kGy) während der Elektronen induzierten reaktiven Aufbereitung mit 90 kGy pro Umdrehung, so wird

eine deutlich erhöhte Zugfestigkeit (14 MPa) und Reißdehnung (618 %) erreicht (Abbildung 2). Dieses erhöhte Eigenschaftsniveau ist auf die z. T. nanoskaligen vernetzten EPDM Partikel (20 nm ... 4 µm) in der kontinuierlichen PP-Phase (Abbildung 3) zurückzuführen, da der Gel-Gehalt aller modifizierten Proben innerhalb der Messgenauigkeit gleich ist und ca. 65 Ma.-% beträgt. Bei einem EPDM-Anteil von 50 Ma.-% deutet dies auf einen hohen Vernetzungsgrad der EPDM-Phase und die Kopplung von PP mit EPDM.

Abb. 1:
REM-Aufnahme eines PP-EPDM-Blends mit unvernetzten dispersen EPDM-Domänen

Abb. 2:
Reißdehnung und Zugfestigkeit eines PP-EPDM-TPV als Funktion der Dosis pro Rotorumdrehung

Abb. 3:
REM-Aufnahme eines PP-EPDM-TPV



Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

- [1] S. Rooj, V. Thakur, U. Gohs, U. Wagenknecht, A. K. Bhowmick, G. Heinrich; In situ reactive compatibilization of polypropylene/epoxidized natural rubber blends by electron induced reactive processing: novel in-line mixing technology. *Polym. Adv. Technol.* 22 (2010) [DOI: 10.1002/pat.1754]
- [2] K. Naskar, U. Gohs, U. Wagenknecht, G. Heinrich; PP-EPDM thermoplastic vulcanisates (TPVs) by electron induced reactive processing, *eXPRESS Polymer Letters* 3 (2009) 677-683
- [3] R. Rajeshbabu, U. Gohs, K. Naskar, V. Thakur, U. Wagenknecht, G. Heinrich. Preparation of polypropylene (PP)/ethylene octene copolymer (EOC) thermoplastic vulcanizates (TPVs) by high energy electron reactive processing. *Radiation Physics and Chemistry* 80 (2011) 1398-1405
- [4] V. Thakur, U. Gohs, U. Wagenknecht, G. Heinrich; Electron-Induced Reactive Processing of Thermoplastic Vulcanizates based on Polypropylene and Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber. *Polymer Journal*, in press

Scale-up eines on-line NIR- und Ultraschall-Prozessüberwachungssystems zur Charakterisierung von Nanocompositen während der Extrusion

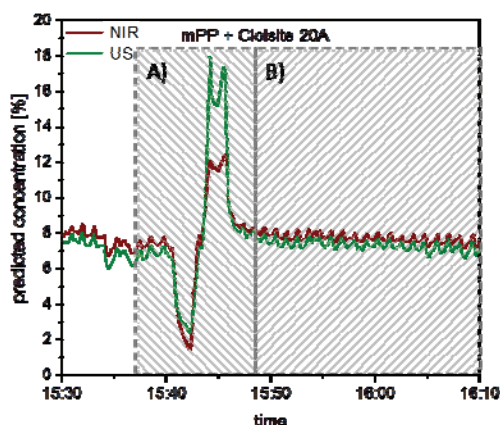
Dieter Fischer, Bernd Kretzschmar

Die am häufigsten angewandte Methode zur Herstellung polymerer Nanocomposite (NC) ist die Extrusion. Zur Sicherung einer konstanten Produktqualität ist oft eine on-line Kontrolle des Extrusionsprozesses notwendig. Dies erfolgt durch Messungen direkt in der Schmelze im Extruder. Die hier vorgestellten on-line Methoden sind die Nahinfrarotspektroskopie (NIR) und Ultraschallmessungen (US), deren Sensoren direkt an verschiedene Stellen des Extruders adaptiert werden können. Mit diesen nicht-destruktiven Methoden sind die Konzentration und der Grad der Exfolierung von Nanofüllstoffen in NC bestimmbar. Das konnte bereits in Untersuchungen an Technikumsextrudern gezeigt werden [1]. Diese Arbeit zeigt das erfolgreiche scale-up dieser beiden on-line Techniken auf einen industriellen Extruder [2]. Das untersuchte NC besteht aus mit Maleinsäureanhydrid modifiziertem Polypropylen (mPP) und dem modifiziertem Schichtsilikat Montmorillonit (MMT). Bestimmt wurden die Konzentration und der Grad der Exfolierung des MMT im mPP in Echtzeit und der Einfluss wechselnder Verarbeitungsbedingungen auf das Exfolierungsverhalten. Für die Bestimmung des Exfolierungsgrades wurde der Scherverdünnungskoeffizient (STE) aus Scherviskositätsmessungen berechnet. Dieser STE ist ein quantitatives Maß für den Grad der Exfolierung [3] und ein Indikator für die Dispersion. Der STE korreliert mit NIR- und US-Messungen. Für die Korrelation wurde die multivariate Datenanalyse benutzt. Die Experimente wurden in einem Doppelschneckenextruder Maris TM45 bei unterschiedlichen Drehzahlen und Durchsätzen bis 70kg/h durchgeführt.

Für die Konzentrationsbestimmung wurden zur Kalibrierung NIR- und US-Spektren bekannter Konzentrationen verwendet. Die Kalibrierungen ergaben Korrelationskoeffizienten (R^2) von 0,97 (NIR) und 0,98 (US). Mit diesen Kalibrationsmodellen wurden in Echtzeit die realen Konzentrationen von MMT während der Extrusion bestimmt, siehe Abb. 1.

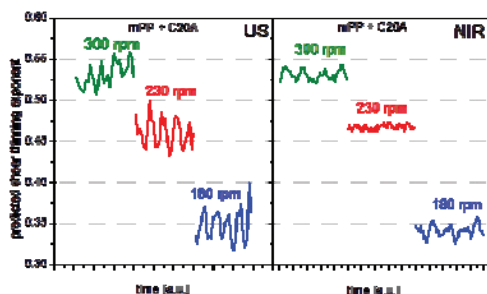
Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Abb. 1:
On-line Messung der
Konzentration von
MMT(C20A) in mPP mit
NIR und US.



Zur Bestimmung des Exfolierungsverhaltens des NC mPP/MMT bei unterschiedlichen Drehzahlen wurden die STE's off-line im Rheometer bestimmt. Die STE's sind 0,34 bei 180 U/min, 0,47 bei 230 U/min und 0,51 bei 300 U/min. Je höher der Wert des STE, umso besser ist das MMT in der Polymermatrix exfoliiert. Diese STE's wurden mit NIR und US Messungen, wieder mit multivariater Datenanalyse, korreliert (R^2 (NIR): 0,99, R^2 (US): 0,94). Unter Verwendung dieser Kalibrationsmodelle wurden die realen STE's in Echtzeit bestimmt. Die Resultate dieser STE-Bestimmung mit beiden on-line Methoden bei unterschiedlichen Drehzahlen sind in Abb. 2 zu sehen.

Abb. 2:
On-line Messung des STE
des NC mPP/MMT(C20A)
bei unterschiedlichen
Drehzahlen, US (links)
und NIR (rechts).



Beide on-line Methoden, NIR und US, zeigen eine Verbesserung der Exfolierung des MMT im mPP bei einer Erhöhung der Drehzahl des Extruders. Sie sind auf diese Weise in der Lage, quantitativ den Exfolierungsgrad während der Extrusion zu messen.

Förderer:

IP European research program MULTIHY-BRIDS in the 6th Framework Program

Kooperation:

J. Müller, Topas GmbH Dresden

S. Kummer, Plastic Logic GmbH Dresden

E. Masarati, LyondellBasell "Giulio Natta" R&D Centre, Ferrara, Italy

[1] D. Fischer, J. Müller, S. Kummer, B. Kretzschmar, Macromol. Symp., 305 (2011), 10-17

[2] J. Müller, S. Große, S. Kummer, E. Masarati, M. Consalvi, D. Fischer, JNPN, submitted

[3] R. Wagener, T. J. G. Reisinger, Polymer, 44 (2003), 7513-7518

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Hollow fibres made from a poly(3-hydroxybutyrate)/poly- ϵ -caprolactone blend

Claudia Hinüber, Liane Häussler, Roland Vogel, Harald Brünig, Gert Heinrich, Carsten Werner

Mature neurons do not replicate, which makes all nerve trauma difficult to repair. Repair of squeezed or severed peripheral nerves is a complex process involving the regeneration potential of the fibrous extensions of living neurons – the axons. Current neurosurgical practice is to treat neuronal injury with an autotransplanted nerve graft, which is a primary reconstruction of the area using a native structure. Because this method is accompanied by serious drawbacks, e.g. limited supply, geometric mismatch and increased morbidity of the donor site, a more benign and efficacious therapy is urgently needed. An artificial nerve guidance channel (NGC) aims to bridge the gap between severed nerve ends by supporting oriented axonal growth, ensuring nutrient transfer, protecting from competitive cells and enabling regeneration into a functionally recovered tissue. Modern regenerative medicine offers strategies for the development of an artificial guidance channel and protective structure. Structures made of slowly degradable biopolymers have an especially high potential to fulfil the needs of such structures. Hollow fibres based on poly(3-hydroxybutyrate) [PHB] could be a suitable alternative to the limited supply of autologous nerve grafts. Our recent challenge was the fabrication of a mechanically stable, porous and hollow PHB-based structure as well as the biomolecular functionalization of this construct. Continuous tubular structures of various dimensions, as shown in figure 1 and 2 (which allow the creation of hierarchical structures), were produced by microextrusion and melt spinning [1]. The resulting microarchitecture (i.e. a multichannel structure with microfibrils as a lumen filler as illustrated in figure 3) imitates the natural assembly of a nerve trunk and serves as an orientation and guidance structure for the adhesion and migration of cells. This microarchitecture is considered advantageous over single lumen grafts. Mechanical performance of the rather stiff PHB was improved by blending with poly- ϵ -caprolactone (PCL) or

using a 3HB-copolymer [2]. Both, the usage of P(3HB-co-4HB) and blending with PCL, resulted in a suitable elasticity and tensile strength, which was maintained even after 16 weeks of ageing under physiological conditions. The porosity enables continuous transport of nutrients and metabolites over the whole tube length and may lead to the recovery of larger defects. The porosity can be adjusted by leaching a biocompatible water soluble polymer or by CO₂ solid state foaming. Bio-surface engineering techniques, with appropriate extracellular matrix proteins, can be applied to enhance cell adhesion and to stimulate both cell growth and cell migration. Figure 4 demonstrates a preliminary result of first in-vitro studies with peripheral nerve cells (mouse sympathetic ganglion) on porous PHB/PCL tubes, coated with poly-L-lysine and laminin. Cell attachment, migration and the outgrowth of axons indicate a positive cellular response to the tubes. By using a polyethylene glycol (PEG) based hydrogel layer as a drug reservoir, growth factors can be released in a defined manner, thus enabling further stimulation of neuronal regeneration [3]. As a conclusion, PHB based degradable porous structures with topographic and key biomolecular stimuli, are considered highly promising for the regeneration of large peripheral nerve defects.

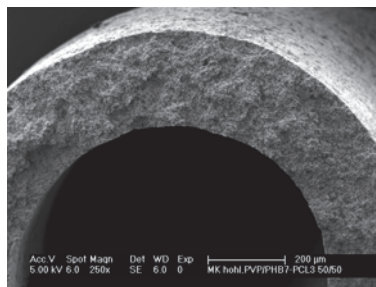


Abb. 1:
Extruded porous tubular structure made of a PHB/PCL blend. Inner diameter 1-2 mm.

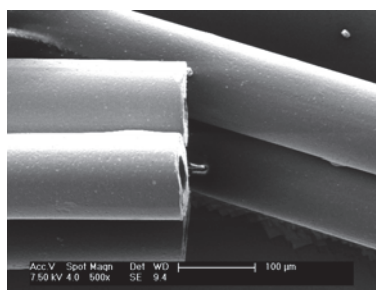


Abb. 2:
Melt spun hollow fibre made of PHB. Inner diameter 20-50 µm.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Abb. 3:
Melt spun microfibrills
made of a PHB/PCL
blend. Diameter 0.5-
1 μm .

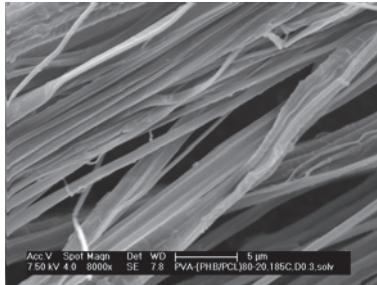
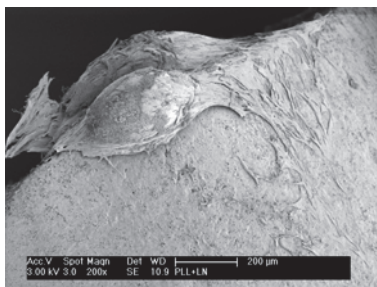


Abb. 4:
A ganglion attached to a
porous structure made of
a PHB-PCL blend. Cell
adhesion and the begin-
ning cell migration can
be seen after six days in
culture



Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft
(Ni 709/3-1)

Cooperation:
Francisco Pan-Montojo / UNI-Klinikum Carl
Gustav Carus Klinik u. Poliklinik f. Neurologie
Dresden, Max Planck Institute of Molecular
Cell Biology and Genetics for the accomplish-
ment of in-vitro studies with primary nerve
cells as well as discussion from a medical
point of view

- [1] C. Hinüber, L. Häussler, R. Vogel, H. Brünig, C. Werner: Hollow Poly(3-hydroxybutyrate) Fibers Produced by Melt Spinning, *MACRO-MOLECULAR MATERIALS AND ENGINEERING*, 2010 (295): 585-594
- [2] C. Hinüber, L. Häussler, R. Vogel, H. Brünig, G. Heinrich, C. Werner: Hollow fibers made from a poly(3-hydroxybutyrate)/poly-epsilon-caprolactone blend, *EXPRESS POLYMER LETTERS*, 2011 (5): 643-652
- [3] U. Freudenberg, A. Herman, P. Welzel, K. Stirl, S. Schwarz, M. Grimmer, A. Zieris, W. Panyanuwat, S. Zschoche, D. Meinhold, A. Storch, C. Werner: A star-PEG-heparin hydrogel platform to aid cell replacement therapies for neurodegenerative diseases, *BIOMATERIALS*, 2009 (30): 5049-5060

Single MWCNT Glass Fibre as Strain Sensor and Switch

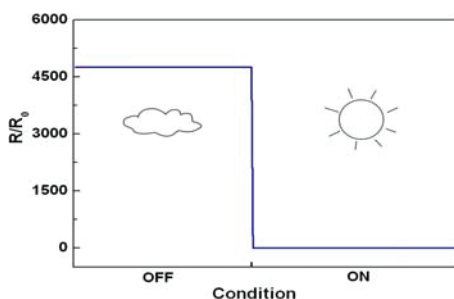
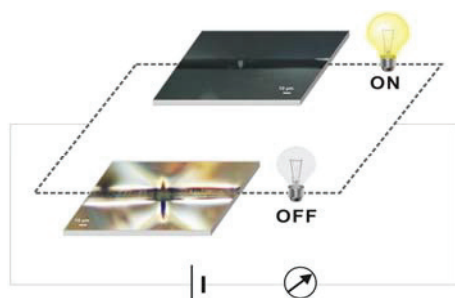
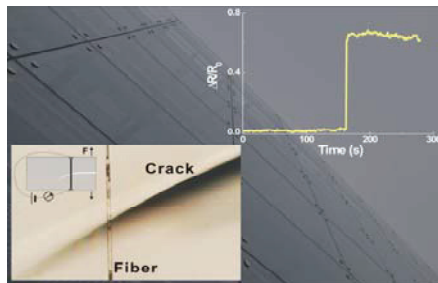
Jie Zhang, Jianwen W. Liu, Rongchuen Zhuang, Edith Mäder, Gert Heinrich, Shan-Lin Gao

Most materials are well-known susceptible to damage in the form of microcracks, which are usually considered negative and deleterious. Hardly anyone knows how to detect the microcracks at an early stage of initiation and growth. Therefore, the prevention of catastrophic failure of the materials is almost impossible in absence of early warning. For an example, modern glass facades inform the architecture of major cities throughout the world (Fig. 1 background), however, there have been cases of collapsing facades endangering passers-by. Early detecting and eventually utilizing microcracks remain one of the most challenging tasks in materials science.

In this work, early warning material damage can be achieved by a carbon nanotube concentrated interphase between a single glass fibre and polymer resin [1-2]. Our glass fibre sensor could be integrated into laminated glass that detects micro fissures - earlier than the whole glass actually breaks. As illustrated in Fig. 1, even without the glass fibre breakage, the resistance data demonstrates high-sensitivity observation of microcrack propagation through the glass slide.

We manufacture the single MWCNTs-glass fibre not only as an in-situ sensor tracking the microcracks, but also as an electromechanical switch utilizing the microcracks. Based on "junction-break" mechanism, the disconnected MWCNT networks bridging across microcracks could be connected repeatedly resulting in the electrical signals ON and OFF states under cyclic loading conditions, which can be actuated by strain, temperature, or light (Fig. 2). This micro switch is beneficial to achieve the environment-friendly and low-cost goals for realization of micro controlling and self-monitoring applications in conventional materials.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien



Sponsor:

Deutsche Forschungsgemeinschaft for funding within priority program SPP 1369 "Polymer-Solid Contacts: Interfaces and Interphases" (C7)

Collaborative Research Centre "Textile Reinforcement for Structural Strengthening and Retrofitting (SFB528)"

Cooperation:

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

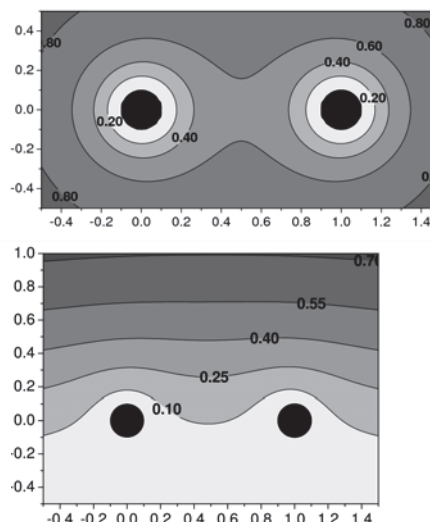
[1] S. L. Gao, R. C. Zhuang, J. Zhang, J. W. Liu, E. Mäder: Glass fibre with carbon nanotube networks as multifunctional sensor, *Adv Func Mater.*, 20 (2010) 1885-1893

[2] J. Zhang, J. W. Liu, R. C. Zhuang, E. Mäder, G. Heinrich, S. L. Gao: Single MWNTs-glass fibre as strain sensor and switch, *Adv Mater.*, 23 (2011) 3392-3397

Polymer density structure near colloids: Effects of finite curvature, confinement and finite compressibility

Alexander Chervanyov, Gert Heinrich, Fedor Semeriyonov

Reported work studies the effect of the presence of spherical nanoparticles on the structure of polymer density in polymer solutions and melts, which lies in the core of many important properties of polymer nanocomposites. In particular, unbalanced osmotic pressure that stems from the described non-uniform structure of the polymer density in the vicinity of nanoparticles gives rise to effective interaction between these nanoparticles. Calculating these interactions, conventionally termed as polymer-mediated forces (PMF), as a function of the colloid radius, polymer density and strength of the inter-monomer excluded volume interactions presents another important part of the reported work. Yet another noteworthy aspect addressed in the reported study, which arises from the long-range nature of PMF, is the effects of confinement imposed by hard surfaces (e.g. vessels containing nanocomposite) on the polymer density structure in the presence of nanocolloids.



In the first stage of the reported work, by making use of the analytic self-consistent field theory (SCFT) we have calculated [1] the density profiles of Gaussian polymers in the presence of two spherical nanoparticles as a function of the separation between them, polymer density, and polymer gyration radius R_g . The

Fig. 1:

The resistance of the single fibre sensor varied significantly when the microcrack in the substrate glass slide passed through the vicinity of fibre which affected the fibre/epoxy interphase structure without the fibre breakage.

Fig. 2:

The circuit schematic of the micro switch of single fibre composite, the switch turns ON or OFF state with the closing or opening of microcrack. The switch actuated by visible light.

Fig. 3:

The switch presents ON or OFF state with turning on or off the visible light illumination

Fig. 1:

First panel: reduced (to the bulk value) density of the polymer system in the presence of nanoparticles of the radius $R = 0.1R_g$ separated by the distance R_g . Second panel: same system in the presence of planar wall separated by the equal distances $R_g/2$ from the centers of the particles. All lengths are shown in units of the gyration radius R_g .

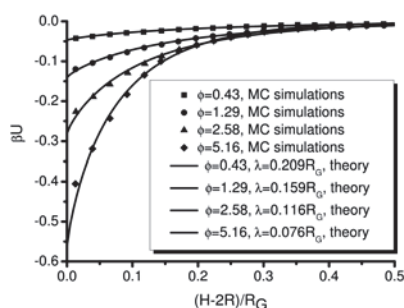
Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Fig. 3:
Reduced density θ as a function of reduced temperature T^* at a constant reduced pressure $P^*=0.25$. Symbols display experimental data for various polymer liquids [I. C. Sanchez and R. H. Lacombe: *Macromolecules* 11 (1978), 1145], continuous line shows theoretical prediction.

Fig. 2:
Comparison of the present theory with Monte Carlo simulations [P.G. Bolhuis, E.J. Meijer, A.A. Louis: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), 068304] of the depletion potential U for the polymer-to-particle size ratio $q=7.78$ and several values of the polymer volume fraction ϕ . λ is the correlation length of the excluded volume polymers used as an adjustable parameter.

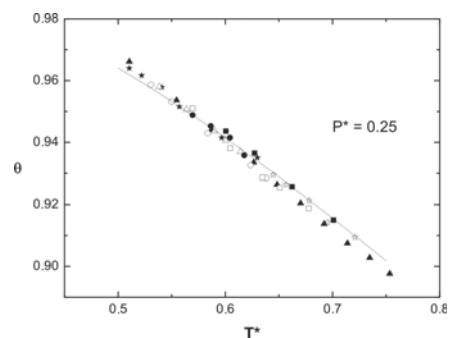
plot that exemplifies the results of these calculations is shown in the left panel of Fig. 1. As is seen in this plot, the density perturbation caused by the presence of particles of equal radius R in the otherwise uniform polymer system extends over the range of the order of R_G . Figure 1 shows that there exists a considerable overlap between the depletion layers of the individual particles even at the separations as large as R_G . These observations suggest that PMF acting between nanosized particles immersed into the bath of Gaussian polymers has the range of the order of R_G that can reach dozens of nanometers in realistic systems. In addition, we have calculated the changes to the above polymer density structure caused by the presence of a planar wall, as a function of the separations between the particles and the wall. This calculation is illustrated in the right panel of Fig. 1. This plot clearly shows that the presence of a wall causes a pronounced decrease in the polymer density in the depletion layer immediately adjacent to this wall, with the width of the order of R_G . As a result, PMF between nanoparticles that are placed close enough to the wall appears to be strongly suppressed.

As a second stage of our investigations, we have calculated the potential of PMF induced by non-adsorbing polymers as a function of the separation between nanoparticles for different values of the colloid-to-polymer size ratio $q=R_p/R$ and polymer volume fraction ϕ that measures the degree of overlap of the polymer coils in the semi-dilute polymer solution. As is demonstrated in Fig. 2, our findings are in good agreement with the results of Monte Carlo simulations of the depletion potential induced by the excluded volume polymers, performed over a wide range of polymer concentrations.



In order to expand the above described approach to the case of polymer melts, it is nec-

essary to derive self-consistent field equations by relying on more realistic, as compared to the Flory-Huggins one, equations of state of polymers (EOS). Derivation of the material-specific EOS for compressible melts with the objective to further incorporate this EOS into the above described self-consistent field theory presents the conclusive stage of our work in the reported period. We have derived [2] EOS that relies on an accurate calculation of the configurational entropy of a polymer melt that is shown to decompose into the three main parts: athermal entropy, polymer semiflexibility correction, and a contribution S_H due to thermal effects. At sufficiently low temperatures, the dominating part of S_H comes from local density inhomogeneities caused by finite compressibility of polymers, neglected in the Flory-Huggins theory underlying the standard SCFT described in the above.



Due to an accurate account for the above finite compressibility effect, the derived EOS shows good agreement with experimental data for various polymer liquids, as is illustrated in Figure 3.

Sponsor: Deutsche Forschungsgemeinschaft Priority Programm SPP1369

[1] A. I. Chervanyov: *Phys. Rev. E* 83 (2011) 061801

[2] F. F. Semeriyonov and G. Heinrich: *Eur. Phys. J. E* 34 (2011), 89

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

MD simulation of Polymer crystallization: single lamellar growth and non-equilibrium order parameters

Chuanfu Luo, Jens-Uwe Sommer

The understanding of polymer crystallization is a long-standing problem of polymer science. In spite of the rich phenomenology cultivated over 60 years of investigations and several decades of debates, a consistent theoretical model has not yet emerged. Recently, we developed an efficient simulation code based on LAMMPS, a highly parallel MD simulator, to simulate the crystallization of polymers by using a coarse-graining model for Polyvinyl alcohol (PVA) [1]. Long-time simulations of a large system can help us to reveal the kinetical properties during the crystallization of polymers which can not be observed in previous simulations, such as the growth and thickening of a single lamella.

In simulations, homogeneous nucleation process dominates since the cooling rate in computer simulations is much faster than that in common experiments. This is a general and crucial problem of simulations of polymer crystallization when comparing the results with experiments. To overcome this limitation and to obtain a well-controlled single-lamellar growth, we applied a self-seeding (selfnucleation) procedure [2,3].

Using this techniques, we were able to observe the growth pathway of a single lamella as displayed in Fig.1(a). We have introduced a novel non-equilibrium order parameter, (Sd), to measure the order and temporal stability of a segment of a chain. This order parameter is a combined measure of the stiffness of a monomer sequence in space and its stability in time [3]. We display the growth pathway by this non-equilibrium order parameter in Fig.1 (b). Comparing these two figures, we can find a 'cloud' around the growth front of the crystallized lamella, which can be identified as a precursor state. Our order parameter analysis reveals that even in the non-crystallized state some sequences of chains are ordered far above average, which we call semi-flexible segments, see Fig.1 (c).

Using the concept of life-time of individual stems, we analyzed the stem length as a function of time starting from the event of stem-

formation (birth of stem) indicated by the order parameter. We found two stages in the crystallization of a single chain: Linear growth of stem length (precursor stage), and logarithmic growth of stem length (thickening stage). In the thickening stage, the lamellar thickness is increasing due to slow slipping of chains. In conclusion, polymer chains start to order in melt state and they start to fold near the growth front. At the beginning of the ordering process stems are highly mobile and grow rapidly. There is a sharp crossover in the dynamics of stem-growth for longer times where folded stems continue to elongate logarithmically by slipping monomers along the chain direction which leads to the thickening of lamella. The latter process might be highly suppressed in polymer crystals formed by chains having a non-trivial ground state such as helical form.

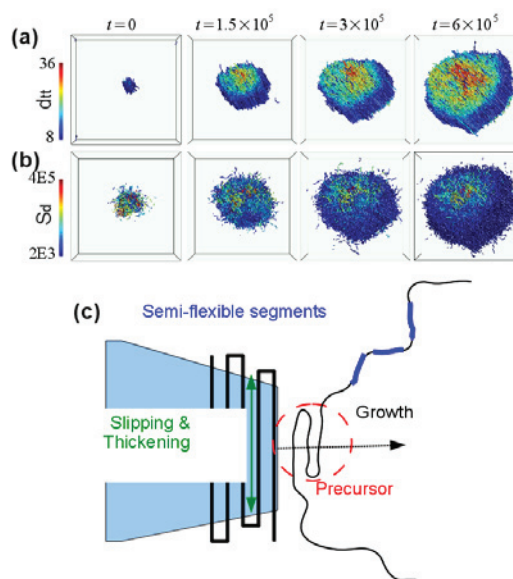


Fig. 1:
(a)-(b) The growth and precursor state of a single crystallized lamella.
(c) A sketch to show the two steps in the kinetics during the crystallization.

- [1] Chuanfu Luo, Jens-Uwe Sommer: Comput. Phys. Commun. 180, 1382 (2009)
- [2] Chuanfu Luo, Jens-Uwe Sommer: Phys. Rev. Lett. 102, 147801 (2009)
- [3] Chuanfu Luo, Jens-Uwe Sommer: Macromolecules 44, 1523-1529 (2011)