

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



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

Der Entwicklung polymerer Funktionswerkstoffe widmen sich Forschungsarbeiten in allen Bereichen des Instituts. Innerhalb des strategischen Themas "Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien" geht es insbesondere um die durchgängige Verknüpfung von Forschungs- und Entwicklungsmodulen im Sinne effizienter Prozessketten vom Molekül bis zum Werkstoff am komplexen Bauteil, was eine enge Abstimmung werkstofftechnischer, naturwissenschaftlich geprägter und prozesstechnischer Schnittstellen erfordert.

Große prozesstechnische Fortschritte für Leichtbauanwendungen konnten 2012 z. B. bei der Auslegung variabelaxialer Verstärkungsstrukturen mit Hilfe der am IPF entwickelten Tailored Fiber Placement (TFP)-Technologie erzielt werden. Mit Hilfe der neu entwickelten Softwaretools EDOPunch (Engineering Design Oriented Punch Software) und AOPS (Advanced Optimization for Principal Stress) ist es nun erstmals möglich, ausgehend von beliebigen TFP-Stickmustern 3D-FEA-Simulationsmodelle zu erstellen, die in einem Bauteil die lokale Dickenkonturierung als auch die lokale Faserorientierung abbilden können. Aufgrund des großen Interesses aus der Industrie wird damit die nächste Ausgründung aus dem IPF vorbereitet. Gleichzeitig dienen diese Entwicklungen unserem übergreifenden Anliegen, ingenieurwissenschaftliche Prozesse in praxi zielgerechter durch Simulationen und Modellbildungen zu verstehen und zu optimieren. Diesem Ziel kamen wir im vergangenen Jahr mit einer Vielzahl von Publikationen zu unterschiedlichen Themen der Polymerwerkstoffentwicklung näher. Die folgenden, unter Nutzung unterschiedlicher Charakterisierungstechniken und in Kooperation mit anderen deutschen und ausländischen Instituten entstandenen Beispiele verdeutlichen das Spektrum:

A study on transreactions of PET/PEN reactive blending in a twin-screw extruder using axial dispersion model (Macromolecular Theory and Simulations 21 (2012) 340); Superposition approach for description of electrical conductivity in sheared MWNT/polycarbonate melts (eXPRESS Polymer Letters 6 (2012) 438), Microstructure-based modelling and FE implementation of filler-induced stress softening and hysteresis of reinforced rubbers (ZAMM -Journal of Applied Mathematics and Mechanics 92 (2012) 608),

Silica transfer in ternary rubber blends: Calculation and experimental determination (Macromolecular Materials and Engineering 297 (2012) 464),

Immersion free energy and polymer-mediated depletion interactions between nanocolloids as studied by analytic self-consistent field theory (Physical Review / E 86 (2012) 021801), Temperature transitions on the surface of a thermoplastic melt during injection moulding and its use for chemical reactions (International Journal of Heat and Mass Transfer 55 (2012) 6890),

Structure-properties relationships of blockcopolymers (Polymer 53 (2012) 2085). Die zuletzt genannte Arbeit entstand in Zusammenarbeit mit unserem geschätzten Kollegen Prof. Dr. Roland Weidisch (Fraunhofer IWM und MLU Halle/S.). der leider im November 2012 viel zu früh verstorben ist. Erfreulich war die Tatsache, dass der Innovationspreis des IPF an Herrn Dr. Dieter Lehmann verliehen wurde, dessen langjährige Untersuchungen zu den Grundlagen und zur Entwicklung neuer PTFE-Polymer-basierter Funktionswerkstoffe Maßstäbe für zielorientierte anwendungstechnische Umsetzungen setzen und die erfolgreiche Basis verdeutlichen, die für Aktivitäten zur wirtschaftlichen Umsetzung von Forschungsergebnissen im ST 4 gegeben ist. Diese gelungene enge Verflechtung mit der Wirtschaft im europäischen Rahmen, aber auch mit regionalen sächsischen Unternehmen konnte im vergangenen Jahr durch erfolgreiche Einwerbung von Projekten erneut unter Beweis gestellt werden. Beispielhaft sind hierzu die Beteiligung am EU-Projekt LORRY (Development of an innovative low rolling resistance truck tyre concept in combination with a full scale simulation tool box for tyre performance in function of material and road parameters) und das Projekt "Funktionalisiertes Prepreg" im Rahmen der BMBF-Innovationsinitiative Neue Länder "High Stick plus" (Stickereitechnologie für Zukunftsmärkte) zu nennen.

Maßgeschneiderter Flammschutz für Kunststoffe mit phosphorhaltigen Polymeren

Doris Pospiech, Oliver Fischer, Andreas Korwitz, Christina Harnisch, Liane Häußler, Bernd Kretzschmar

Der Flammschutz von Kunststoffen stellt aufgrund der Vielzahl von Einflussgrößen ein kompliziertes Problem dar, dessen Lösung eine komplexe Herangehensweise erfordert. Das im Berichtszeitraum zu einem vorläufigen Abschluss gebrachte DFG-Verbundprojekt von Chemikern und Materialwissenschaftlern widmete sich deshalb dem Flammschutz von Poly(butylenterephthalat) (PBT), einem bedeutenden Konstruktionswerkstoff, dessen Einsatz insbesondere in der Elektrik, Elektronik und im Automobilbau zwingend eine Flammschutzausrüstung erfordert. Diese sollte durch polymere Flammschutzadditive erzeugt werden, deren Effizienz hinsichtlich einer Balance von Flammschutzparametern und mechanischen Eigenschaften höher als die der üblichen Flammschutzmittel für PBT [1] lieat.

In interdisziplinärer Zusammenarbeit wurden, beginnend mit der Synthese phosphorhaltiger Monomere, Polymere mit unterschiedlicher Struktur präpariert, deren Abbau und Brandverhalten untersucht und daraus Abbaumechanismen und Flammschutzeffizienz abgeleitet. Abb. 1 zeigt die chemische Struktur der durch Schmelzpolykondensation von z.T. neuartigen phosphorhaltigen Diolen [2] mit Dimethylterephthalat synthetisierten Polyester, in denen der phosphorhaltige Substituent systematisch von Diphenylphosphinoxid (PET-P-DPhPO) über verbrücktes Diphenylphosphinoxid (PET-P-DPPO) zu Diphenylphosphinat (PET-P-DOPO) variiert wurde [3]:



Abb. 1:

Chemische Struktur der entwickelten phosphorhaltigen Polyester Mit einer Kombination aus thermogravimetrischer Analyse gekoppelt mit FTIR-spektroskopischen Untersuchungen der Abbaugase sowie Pyrolyse-Gaschromatografie gekoppelt mit Massenspektrometrie konnte gezeigt werden, dass der Substituent das Abbau- und Pyrolyseverhalten deutlich verändert. Alle Phosphorsubstituenten modifizieren den Abbau der Polymergrundkette (PET-P-0). wobei die verbrückten Phosphorsubstituenten den Rückstand erhöhen und Phosphororganyle in die Gasphase freisetzen [4]. Auch unter forced-flaming-Bedingungen im Cone-Kalorimeter werden deutliche Unterschiede im Rückstand der verschiedenen Phosphorpolyester beobachtet, aber nur geringe Unterschiede in der effektiven Verbrennungswärme (THE/TML), (Tab. 1). Zusätzlich wird die schnelle Bildung eines intumeszierenden Rückstands gefunden, der zur Flammschutzwirkung beiträgt. Die für PBT gemessenen Werte werden signifikant verbessert, d.h. die leichte Änderung der Polymergrundkette zusammen mit den Phosphorsubstituenten bewirkt eine deutliche Verbesserung des Flammschutzes

	PBT	PET-	PET-P-	PET-P-	PET-P-
		P- <i>0</i>	DPhPO	DPPO	DOPO
Brand-					
verhalten:					
pHRR (kW/m²)	1967	610	475	368	326
	± 220	± 30	± 60	± 30	± 30
THE (MJ/m ²)	70 ± 2	54 ± 1	35 ± 2	29 ± 3	24 ± 2
Rückstand	4 ± 1	19 ± 2	27 ± 1	33 ± 1	40 ± 1
(Masse%)					
THE/TML	2,2	1,9	1,3	1,2	1,2
(MJ/m²g)	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1
Gasphasen-	-		41	45	45
aktivität (%)¹					
Festphasen-	-		24	30	38
aktivität (%)¹					
weitere	-		46	48	51
Mechanismen					
(%) ¹					

Aus dem Vergleich von Brandverhalten und Strukturdaten ergibt sich die Schlussfolgerung, dass eine Verbrückung der aromatischen Substituenten am Phosphor essentiell ist, damit zusätzliche Vernetzungen zu einer Erhöhung des Rückstands während des thermischen Abbaus führen. Ein hoher Anteil an phosphorhaltigen Strukturen indes Keywords polycondensation PBT flame retardancy polymer blends

Tab. 1: Flammschutzrelevante Parameter der untersuchten phosphorhaltigen Polyester im Vergleich zum nicht substituierten Polyester und zu PBT als zu schützendes Material

pHRR: Peak of Heat Release Rate; THE: Total Heat Evolved; TML: Total Mass Loss ; 1) Reduktion, durch die einzelnen Flammschutzaktivitäten in Relation zu PBT. Zu weiteren Mechanismen gehört z.B. die Ausbildung einer intumeszenten Schicht als Stoff- und Wärmebarriere

ist kein Garant für überragende Gasphasenaktivität, da die eigentlich gasphasenaktive Struktur, das PO-Radikal, erst in einem weiteren Schritt gebildet werden muss. Die Eignung der Phosphorpolyester als Flammschutzadditive in PBT wurde untersucht und mit dem kommerziellen Benchmark verglichen [5,6]. Während die Flammschutzeffizienz auch in den Blends exzellent bleibt. wird aufgrund der thermodynamischen Unmischbarkeit von Phosphorpolyestern und PBT [6] wie beim Einsatz von Metallphosphinaten eine Reduktion der Zähigkeit beobachtet [7], die teilweise durch Kompatibilisierung mit Copolyestern bzw. den Zusatz von Schmelzmodifikatoren kompensiert werden kann. Die erzielten Ergebnisse wurden innerhalb des DFG-Kooperationsprojektes "Nachhaltiger, halogenfreier Flammschutz von kompakten, verstärkten und geschäumten Polyester-Werkstoffen: Synthese, Flammschutz und Werkstoffeigenschaften" erarbeitet und publiziert. Sie bieten eine wissenschaftliche Ausgangsbasis zur Entwicklung zukünftiger, anwendungsangepasster, polymerer Flammschutzmittel für technische Kunststoffe.

Förderer: Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperationspartner:

V. Altstädt, Universität Bayreuth M. Döring, Karlsruhe Institute of Technology (jetzt: Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Darmstadt) B. Schartel, Bundesanstalt für

Materialforschung und -prüfung, Berlin

- [1] E. Gallo, U. Braun, B. Schartel, P. Russo,
 D. Acierno, Polym. Degrad. Stab. 94 (2009) 1245-1253
- [2] Y. Bykov, S. Wagner, O. Walter, M. Döring,
 O. Fischer, D. Pospiech, T. Köppl,
 V. Altstädt, Heteroatom Chem. 23 (2012),
 146-153
- [3] O. Fischer, D. Pospiech, A. Korwitz,
 K. Sahre, L. Häußler, P. Friedel, D. Fischer,
 C. Harnisch, Y. Bykov, M. Döring, Polym.
 Degrad. Stab. 96 (2011), 2198-2208

- [4] O. Fischer, D. Pospiech, A. Korwitz,
 L. Häußler, C. Harnisch, Y. Bykov,
 M. Döring, PMSE Prepr., Am. Chem. Soc.
 San Diego, Ca, (2012)
- [5] S. Brehme, T. Köppl, B. Schartel,
 O. Fischer, V. Altstsädt, D. Pospiech,
 M. Döring, Macromol. Chem. Phys. 213, 22 (2012), 2386-2397
- [6] D. Pospiech, L. Häußler, A. Korwitz,
 O. Fischer, S. Starke, D. Jehnichen,
 T. Köppl, V. Altstädt, High Perform. Polym.
 24, 1 (2012), 64-73
- [7] T. Köppl, S. Brehme, D. Pospiech,
 O. Fischer, V. Altstädt, B. Schartel,
 M. Döring, J. Appl. Polym. Sci. (2012), DOI: 10.1002/APP.38520, Online seit 9/2012

Rheologie und Schmierstoffeigenschaften von chemisch kompatibilisierten Öl-PTFE-Dispersionen

Thorsten Hoffmann, Thomas Engelhardt, Dieter Lehmann

Entgegen den bekannten inerten Eigenschaften lassen sich aus perfluorierten Polymeren durch strahlenchemische Aktivierung und anschließende chemische Modifizierung hoch wirksame Additive für Industrieschmierstoffe erzeugen. Die strahlenchemische Modifizierung von Polvtetrafluorethylen (PTFE) ist ein etabliertes Verfahren und wurde am IPF intensiv untersucht [1]. Im Gegensatz zu den kommerziell erhältlichen PTFE-Mikropulvern (PTFE-P) wird durch Variation von Prozessparametern während des Bestrahlungsvorgangs eine maßgeschneiderte Modifizierung von PTFE realisiert und es können PTFE-Regenerate als strahlenchemisch aktiviertes PTFE-S in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden. Die während der Bestrahlung im PTFE-Mikropulver erzeugten Perfluoralkyl-(peroxy-) radikale können in einem radikalischen Reaktionsmechanismus mit olefinisch ungesättigten Gruppen in Ölen/Schmierstoffen reagieren. Dadurch entstehen chemisch kompatibilisierte PTFE-Partikel mit Ölgruppen, die die Koagulation der PTFE-Partikel im Öl verhindern [2]. Diese Öl-PTFEcc-Dispersionen besitzen vorrangig anti-wear (AW)-Eigenschaften, können aber durch die Verwendung zusätzlicher reaktiver Gruppen im Öl ebenfalls extreme pressure (EP)-Eigenschaften aufweisen (Abb.1).



Abb. 1:

Modell der chemischen Kompatibilisierungsreaktion (cc = chemisch kompatibilisiert) (s.Tab.1)

Der Einfluss der Konzentration an PTFE-P bzw. PTFE-S im Esteröl (TMP) wurde durch rheologische Untersuchungen anhand von Amplituden-Tests verfolgt. In den TMP-PTFEcc-Dispersionen wurden Strukturbildungsprozesse nachgewiesen (G' = Speichermodul > G'' = Verlustmodul), die im PTFE-S bereits ab 10 Gew.-% PTFE auftreten. Diese Unterschiede werden von Größe und Form der PTFE-Partikel beeinflusst. Der Anstieg der G''-Kurve (Abb.2) vor dem Erreichen der Fließgrenze (τ_f) kennzeichnet die Strukturstärke, d.h. zum Erreichen der Fließgrenze wird ein erhöhter Anteil an Deformationsenergie verbraucht [3].

	PTFE			Modifizierter	
Disp Nr.	Тур	Gew. -%	Basisöl	Schmierstoff (Schmierstoff + Öl- PTFE-cc- Dispersion) (Gew% PTFE)	
0	-	-	TMP	-	
1	PTFE-P	10	ТМР	-	
2	PTFE-S	10	TMP	-	
3	PTFE-S	17,5	AP240L	0,5 (mS2)	
4	PTFE-P	20	TMP	3 (mS1)	
5	PTFE-P	25	TMP	-	
6	PTFE-S	25	TMP	-	



Auf einem Kettenprüfstand konnte eine TMP-PTFE-P-cc-Dispersion (20 Gew.-% PTFE) gegen einen konventionellen PTFE-haltigen Schmierstoff bereits eine Energieeinsparung von 5 % und eine Standzeitverlängerung von 100 % erzielen. Damit wurde die prinzipielle Eignung solcher Öl-PTFE-cc-Dispersionen als AW-Additiv bestätigt. Die Additivierung eines synthetischen Schmierstoffes (= Basis) mit Öl-PTFE-cc-Dispersionen (s. Tab. 1) und dessen Infiltration in Drahtseilstücke führte zu einem praxisrelevanten Vergleich mit einem kommerziellen Seilschmierstoff. Die Untersuchung der Lasttragfähigkeit und die Wirkung von EP-Additiven kann durch den Almen-Wieland-Test geprüft werden.

Keywords oil-PTFE-cc dispersion recyling of PTFE regenerate

Tab. 1: Zusammensetzung der Dispersionen und der modifizierten Schmierstoffe TMP: Trimethylolpropantrioleat, AP240L: Dioleylhydrogenphosphit (Duraphos™)

Abb. 2: Amplituden-Sweeps an TMP-PTFE-cc-Dispersionen (Platte-Platte: 50 mm, Spalt: 1 mm, 9: 20 °C, γ: 0,01-100 %)

Abb. 3:

Almen-Wieland-Test an modifizierten Schmierstoffen vor (mS1, mS2) und nach der Infiltration (mS1', mS2') in Drahtseilstücke (Fresslast: 1 kN min-1, erhöht in 0,25 kN-Stufen pro 15 Sekunden, 9: 25 °C)

Quelle Schema:

Fachhochschule Mannheim 2011



Hierzu wird eine Welle zwischen zwei Lagerhalbschalen positioniert und in den zu prüfenden Schmierstoff platziert. Durch stufenweises Erhöhen der Anpresskraft der Lagerhalbschalen auf die rotierende Welle wird eine Linienberührung simuliert, wie sie in Seilen durch die laterale Bewegung der Seillitzen auftritt. Die maximale Anpresskraft, die zum Versagen/Verschweißen der Welle führt, wird als Fresslast bezeichnet. Abb. 3 zeigt die EP-Wirkung der AP240L-PTFE-S-cc-Dispersion im Schmierstoff (mSS2), die durch die Aktivierung des Phosphits (Oxidation während der Infiltration = mSS2') verstärkt wird und anhand des geringen maximalen Reibwertes sowie der unter den Testbedingungen nicht erreichten Fresslast in Abb. 3 zu sehen ist.

Die Ergebnisse dieser tribologischen Untersuchung haben gezeigt, dass neben den AWauch EP-Eigenschaften durch das Dioleylhydrogenphosphit (AP240L) realisiert werden. Neben den im Dispergierprozess mit PTFE-Radikalen reagierenden Doppelbindungen kann die Phosphitgruppe als Haftgruppe an der Stahloberfläche der Probekörper wirken. Dadurch wird das chemisch gekoppelte PTFE-Partikel auf der Oberfläche fixiert und ist nicht mehr einfach aus dem Reibspalt entfernbar. Dies bedeutet, dass durch die chemische Kopplung von Dioleylhydrogenphosphitmolekülen auf der PTFE-Partikeloberfläche ein chemisch fixierter Materialübertrag von PTFE auf die Reibungspartner erfolgt. Damit wird das Konzept der chemischen Modifizierung von PTFE mit Haftgruppen auch experimentell bestätigt [4]. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen die Wiederverwendbarkeit von aus PTFE-Regenerat gewonnenen PTFE-S als AW-Additiv in Schmierstoffen. Die Untersuchungen werden mit dem Fokus auf die gezielte Modifizierung von PTFE- Mikropulver mit speziellen reaktiven Gruppen fortgesetzt.

Förderer:

Bundesministerium für Bildung und Forschung,Innovationsinitiative Neue Länder "ForMaT" Forschung für den Markt im Team (ESFSN 03F02172) und über EXIST-Forschungstransfer (03EFT8SN34)

Kooperation:

- T. Schmidt, Technische Universität Dresden
- C. Busch, Westsächsische Hochschule Zwickau
- [1] K. Lunkwitz, U. Lappan, U. Scheler, Journal of Fluorine Chemistry, 125 (2004), 863-873
- [2] EP 2 227 528 B1 (2010)
- [3] T. Hoffmann, D. Lehmann, M. Schäffler, J. Eng. Trib., 226, 3 (2012) 213-229
- [4] D. Lehmann, B. Klüpfel, S. Martens,
 H. Linke, I. Römhild, Vortrag zur GfT-Tagung (2006), Tagungsbandbeitrag 54

Layered double hydroxide as functional nanofiller: An excellent fire retarding synergist

De-Yi Wang, Andreas Leuteritz, Udo Wagenknecht, Gert Heinrich

The application and development of high performance polymeric materials have a significant contribution to the modern society and industry. Compared with the traditional materials, such as metallic material, stone, wood, they have considerable advantages concerning excellent properties, low cost, and ease of fabrication and processing. However, a vital drawback for most polymeric materials is their flammability, which restricts the range of their application. Layered double hydroxides (LDH) is a host-quest material consisting of positively charged metal hydroxide sheets with intercalated anions as guest and water molecules, representing by a general formula, $[M^{2}+_{1-x}M^{3}+_{x}(OH)-_{2}]^{x*}A^{n}-_{x/n} \mathcal{Y}H_{2}O$, where M^{2*} and M^{3*} are divalent and trivalent metal cations and Aⁿ⁻ are interlayer anions. We developed, firstly, the functional LDH was synthesized via one-step in situ synthesis method (Fig. 1) at ambient condition and without requirement of carbonate-free condition, being effective in presence of several competitive anions and providing modified products with improved homogeneity and crystallinity. [1]



Fig. 1:

Synthesis of functional layered double hydroxide via onestep route Secondly, this functional LDH has been used as fire retarding synergist in polylactic acid (PLA) system, in order to improve the fire retardancy. An intumescent flame retarded PLA/ZnAl-LDH nanocomposite has been prepared by melt compounding directly. The flame retardant (FR) comprise APP, PER and melamine cyanurate (MC) by a controlled weight ratio of 2:2:1. The total content of FR (or FR plus LDH) in PLA composite was kept at 25 wt% [2]. Cone calorimeter test was used as a universal approach to ranking and comparing the fire behaviors of materials, being used to predict the behavior of materials in a real fire. Fig. 2 shows curves of the heat release rate (HRR) against time of PLA, PLA-FR and PLA-FR-ZnAl-LDH nanocomposite. Compared with PLA, PLA-FR and PLA-FR-ZnAl-LDH nanocomposite burns slowly and the peak HRR decreased drastically from 436 kW/m² to 152 kW/m² and 166 kW/m², respectively, and the reduction in peak of HRR is 65 % and 62 %. In particular, the average HRR (Av-HRR) of PLA-FR and PLA-FR-ZnAl-LDH nanocomposite are only 29 % and 23 % of that of neat PLA.



On the other side, PLA, PLA-FR and PLA-FR-ZnAl-LDH nanocomposite also showed considerable differences in the total heat release (THR), most importantly showing that both FR and the ZnAl-LDH nanocomposite reduced the total amount of fuel available for combustion. At the end of burning, neat PLA has released a total heat of 152 MJ/m², the PLA-FR has released is 87 MJ/m², whereas only 35 MJ/m² has been released by the PLA-FR-ZnAl-LDH nanocomposite. This latter significant difference results from the addition of 2 % ZnAl-LDH to the polymer, and indicates that a part of the polymer was not completely Keywords layered double hydroxide (LDH) flame retardancy synergetic effect

Fig. 2: Heat Release Rate (HRR) for all the samples from cone calorimeter test

burnt because while burning, an intumescent char was formed on the surface of the matrix which made a thermal insulation and provoked the extinguishment of the flame and prevented combustible gases from feeding the flame, and also separated oxygen from burning materials. This is in accord with the reduced mass loss, presented in Fig. 3.



Fig. 3 shows mass loss as a function of combustion time for neat PLA, PLA-FR and PLA-FR-ZnAl-LDH nanocomposite. The PLA-FR-ZnAl-LDH nanocomposite shows a significantly lower mass loss and the higher char yields correspond to the lower THR. This indicates a condensed phase mechanism for the flame retardancy of FR and ZnAl-LDH. More char residues for PLA-FR-ZnAl-LDH nanocomposite might be related to the formation of the nanostructure which can reduce the transfer of heat and fuel in the burning process, at the same time, the metal in the nanoparticle might catalyse the reaction leading to graphitization. The residues remaining after the cone calorimeter test showed that, for pure PLA, there is almost no residue after burning, while the PLA-FR and PLA-FR-ZnAl-LDH samples all illustrate intumescence. The consolidated and thick char layer form a barrier which significantly reduces heat transfer and air incursion and thus enhances the flame retardant performance. Examination of residues showed 2% LDH resulted in significantly stronger chars and more compact on the char surface, which could be the reason for obtaining better flame retardancy for PLA-FR-ZnAl-LDH nanocomposite. Moreover, in our latest study the similar results on the fire behaviors have been found in the rubber system [3].

Sponsor:

Alexander von Humboldt Foundation International Foundation for Science (IFS, F/4285-2)

Cooperation:

Nian-Jun Kang, Madrid Institute for Advanced Studies of Materials (IMDEA Materials), Madrid, Spain

- D.-Y. Wang, F. Costa, A. Vyalikh,
 A. Leuteritz, U. Scheler, D. Jehnichen,
 U. Wagenknecht, L. Häußler, G. Heinrich,
 Chemistry of Materials. 2009, 21 (19), 4490-4497
- [2] D.-Y. Wang, A. Leuteritz, Y.-Z. Wang, U. Wagenknecht, G. Heinrich, Polym. Degrad. Stab. 2010, 95(12), 2474-2480
- [3] D.-Y. Wang, A. Das, A. Leuteritz, R.N. Mahaling, D. Jehnichen, U. Wagenknecht, G. Heinrich, RSC Advances, 2012, 2, 3927-3933

Fig. 3: Residual mass loss of the samples in the cone calorimeter test

Einfluss der Matrixviskosität beim Schmelzemischen von Kompositen aus Thermoplasten mit Kohlenstoffnanoröhren auf Dispersion und elektrische Leitfähigkeit

Robert Socher, Michael T. Müller, Beate Krause, Regine Boldt, Petra Pötschke

Polymere sind im Allgemeinen elektrisch isolierend. Für bestimmte Anwendungen kann es jedoch interessant sein, diese antistatisch oder elektrisch leitfähig auszurüsten, was durch Einsatz von elektrisch leitfähigen mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) besonders effektiv gelingt. Damit das Eigenschaftsprofil der Komposite von den herausragenden intrinsischen Eigenschaften der MWCNTs profitieren kann, ist deren exzellente Vereinzelung und Verteilung in der Matrix notwendig. Der Mechanismus der Dispergierung von MWCNT-Agglomeraten, die synthesebedingt immer vorhanden sind, in thermoplastischen Matrizes mittels Schmelzemischen und die Korrelation mit dem elektrischen Perkolationsverhalten sind derzeit nicht komplett verstanden. Wesentliche Einflussgröße neben den Eigenschaften von MWCNTs und der Polymermatrix sind die Prozessbedingungen. Zum Einfluss der Matrixviskosität des Polymers auf die Vereinzelung und Verteilung der MWCNTs und deren elektrischen Perkolationsverhaltens gibt es in der Literatur bisher kein einheitliches Bild. Einerseits können durch höhere Matrixviskositäten höhere Scherspannungen auf die primären Agglomerate der MWCNTs aufgebracht werden, die zu deren effektiveren Zerteilung führen, anderseits begünstigt eine niedrigere Viskosität das Infiltrationsverhalten in solche Agglomerate. Dadurch kann die für die Vereinzelung wesentliche Agglomeratfestigkeit herabgesetzt werden. Für Komposite basierend auf Polycarbonat wurde bereits gezeigt, dass das Molekulargewicht des Matrixpolymers und damit dessen Schmelzeviskosität starken Einfluss auf die Dispersion der primären MWCNT-Agglomerate hat [1]. Um ein tieferes Verständnis über den Einfluss der Schmelzeviskosität auf die MWCNT-

Dispersion und die elektrischen Eigenschaften der MWCNT/Polymer-Werkstoffe zu erlangen, wurde eine detaillierte Studie mit fünf verschiedenen Polymeren durchgeführt [2]. Als Matrixmaterialien wurden Polyethylen (LDPE), Polyetheretherketon (PEEK), Polybutylenterephthalat (PBT), Polycarbonat (PC) und Polyamid 12 (PA12) mit jeweils drei verschiedenen Schmelzeviskositäten eingesetzt. In Schmelzen dieser Polymere wurden das MWCNT-Produkt Baytubes® C150P (Bayer Material-Science) mittels eines Kleinstmengenmischers eingebracht und an daraus gefertigten Pressplatten morphologische, rheologische und elektrische Untersuchungen durchgeführt. Mit zunehmender Schmelzeviskosität wurde mittels lichtmikroskopischer Untersuchungen für alle fünf Polymertypen eine bessere Dispergierung der MWCNT-Agglomerate festgestellt, was aus den ansteigenden Scherspannungen resultiert. In den gepressten Platten wurde gleichzeitig ein signifikanter Anstieg der elektrischen Perkolationsschwelle gefunden (Abb. 1).



Dies erscheint zunächst unlogisch, da von einer verbesserten Vereinzelung auch eine niedrigere Perkolationschwelle erwartet wird, da mehr Nanotubes zum Netzwerk beitragen können. Für die Bildung eines leitfähigen Netzwerks sind aber nicht nur eine effektive MWCNT-Dispersion und Verteilung notwendig, sondern es müssen auch elektrische Kontakte schen den individualisierten Nanoröhren bestehen. Diese Kontakte werden durch sekundäre Agglomeration vorher vereinzelter Nanotubes begünstigt, wobei auch dieser Prozess von der Viskosität der umgebenden Matrix abhängig ist und bei niedriger Viskosität begünstigt wird. Die Bildung solcher Netzwerke aus einzelnen MWCNT und sekundären Agglomeraten wurde mittels TEM-Untersuchung insbesondere für Proben mit niedriger Matrixviskosität gezeigt (Abb. 2). In den Kompositen mit hochviskosen Matrizes bildeten die gut vereinzelten MWCNTs solche Netze nicht aus.

Keywords carbon nanotubes matrix viscosity electrical percolation

Abb. 1: Elektrischer Volumenwiderstand für PEEK/MWCNT-Komposite

Keywords variable-temperature FT-IR and Raman imaging spectroscopy poly(3-hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blend phase separation Ein weiterer Einflussfaktor auf die elektrische Perkolationsschwelle ist die Länge der Nanotubes, die linear mit dieser korreliert. Obwohl eine Kürzung von MWCNTs im Schmelzemischprozess aufgrund der elastischen Eigenschaften von Nanotubes lange Zeit ausgeschlossen bzw. vernachlässigt wurde, fanden wir, dass erhebliche Längenkürzungen bei thermoplastischer Verarbeitung auftreten können. Als Beispiel wurden die PC-Komposite untersucht, bei denen die CNT-Längenverteilung vor und nach der Schmelzeverarbeitung mit der gleichen Methodik guantifiziert wurde [3]. Dabei wurde eine signifikante Kürzung der Nanoröhren von bis zu 45% durch das Schmelzemischen gefunden, die in der höher viskosen Matrix stärker ausgeprägt war. Mit diesen Unterschieden in der Kürzung der MWCNTs in Abhängigkeit von der Matrixviskosität kann erklärt werden, warum trotz der besseren MWCNT-Dispergierung in der hochviskosen Polycarbonat-Matrix eine höhere elektrische Perkolationsschwelle zu beobachten ist. Als allgemeine Tendenz wurde für alle fünf untersuchten Polymertypen gefunden, dass eine höhere Matrix-Schmelzeviskosität zu einer besseren MWCNT-Dispersion, stärkerer MWCNT-Kürzung und höheren elektrische Perkolationsschwellen führt.



Förderer:

Bundesministerium für Bildung und Forschung, Innovationsallianz Carbon Nanotubes (Inno.CNT) - CarboDis (BMBF 03X0042M) und CarboTube (BMBF 03X0054B)

- G.R. Kasaliwal, A. Göldel, P. Pötschke,
 G. Heinrich, Polymer 2011, 52 (4), 1027-1036.
- [2] R. Socher, B. Krause, M. T Müller, R. Boldt,
 P. Pötschke, Polymer 2012, 53 (2), 495-504
- [3] B. Krause, R. Boldt, P. Pötschke, Carbon 2011, 49(4), 1243-1247

Temperature-dependent FT-IR and Raman imaging spectroscopy investigation of phase separation of polymer blends

Dieter Fischer

FT-IR and Raman imaging provides a powerful method for obtaining molecular information on the miscibility and morphology of polymer blends [1, 2]. Both techniques offer the possibility to combine spectral and spatial information by measuring several thousand spectra of laterally resolved sample positions in a relatively short time and deliver "chemical images" of the investigated sample area. Owing to the higher spatial resolution of 400 nm Raman mapping holds considerable promise over FT-IR imaging in the study of a polymer blend system with domains on the submicrometer scale, because FT-IR imaging instruments can achieve a spatial resolution of only about 5-10 µm [1,2].

Variable-temperature FT-IR and Raman spectroscopic mapping measurements were applied for the first time to study the structural changes of the phase separation of a poly(3hydroxybutyrate) (PHB)/poly(L-lactic acid) (PLA) (50:50 wt.%) polymer blend as a function of temperature between 25 °C and 175 °C [3]. From the visualization of the FT-IR images it could be derived that even beyond the melting point of PLA (145 °C) the lateral position and the geometry of the PHB-rich and PLA-rich phases were retained up to 165 °C. Furthermore, the FT-IR images derived during and after the melting of PHB (174 °C) provided an interesting insight into the homogenization process of the polymer melt.

From the visualization of the Raman images, caused by the higher lateral resolution, valuable additional information became available from these measurements. Based on the Raman data, the behavior of phase-separated PHB-rich and PLA-rich domains based on the FT-IR images had to be revised. Instead, the originally by FT-IR interpreted PHB-rich and PLA-rich domains are actually clusters of much smaller grains. The Raman images measured in the same temperature interval revealed that domains of PHB in PLA coalesce to more distinct separated phases with increasing temperature up to 125 °C. Larger domains are observed at temperatures above

TEM-Aufnahmen von PEEK mit 1 Ma% MWCNT: niedrige (links) und hohe (rechts) Matrixviskosität

Abb. 2:

125 °C up to the melting point of PHB at 175 °C. however these domains are no more sharp separated into PHB-rich and PLA-rich domains. These both phases start to coalesce at temperatures above 125 °C and coalesce more intense during melting of the blend (Fig. 1).









PHB/PLA (843/878 cm⁻¹)



175 °C

images of a

Fig. 2:

175 µm x 175 µm area derived from the two polymer-specific band pairs in the Raman spectra of the polymer blend measured at 25°C and 175°C

PHB/PLA band ratio-



Fig. 1:

Raman images of the blend PHB(red)/PLA(blue) at 25°C (a), 125°C (b) and 175°C (c)

Based on the imaging spectra recorded at selected temperatures below and above melting of the polymer blend components the first overtones of the C=O absorption bands in the FT-IR spectra and two band pairs at 1730/1776 cm⁻¹ and 843/878 cm⁻¹ in the Raman spectra were used to calculate PHB/PLA and PLA/PHB ratio images (Fig. 2).

The ratio images characterize also the same changes in phase separation as a function of the temperature how described for the images in Fig. 1.

These investigations prove that FT-IR and Raman imaging in combination with variabletemperature measurements can provide new insights into structural phenomena of phaseseparated polymer blends.

Cooperation:

25 °C

Y. Ozaki, H. Sato, Kwansei Gakuin University, School of Science & Technology, Sanda, Japan M. Unger, University of Wisconsin-Milwaukee, Department of Physics, USA H.W. Siesler, University of Duisburg-Essen, Department of Physical Chemistry, Germany

- [1] R. Salzer, H. W. Siesler (ed.), Infrared and Raman Spectroscopic Imaging, WILEY-VCH, Weinheim, 2009
- [2] S. Šašic, Y. Ozaki (ed.), Raman, Infrared and Near-Infrared Chemical Imaging, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2010
- [3] M. Unger, H. Sato, Y. Ozaki, D. Fischer, H. W. Siesler, Appl. Spectroscopy, 67 (2), (2012)

Keywords modelling transreactions PET/PEN blends axial dispersion model

Modelling of interface reactions in PET/PEN blends in a twin screw extruder by axial dispersion model

Hossein Ali Khonakdar, Udo Wagenknecht, Gert Heinrich

Reactive blending of two or more polymers with in situ reactive compatibilizers has been extensively employed for developing new materials with desirable mechanical properties and provides an attractive alternative to costly developments of new copolymer syntheses. It is well known that poly (ethylene 2, 6-naphthalene dicarboxylate) (PEN) is generally immiscible with poly (ethylene terephthalate) (PET) and the miscibility can be to some extent improved via transesterification during melt processing. The existing literature is mostly focused on the improvement of physical properties of this blend system and its industrial application. However, there are few reports on the examination of the reaction kinetics in this reactive blend. It is probably due to the complexity of the reaction and restricted methods for monitoring the reaction process. Importance of the reaction is due to substantial effects of extent of transreactions taking place at the interface on melt rheological properties and flowability, physical, mechanical and thermal behavior of final product. In producing PET/PEN blends by using extrusion process, it is necessary to know melt flow behavior and transreactions kinetics along the extruder length. To achieve an optimum production process, it is necessary to establish quantitative models. The modeling of a reactive extrusion operation requires a resolution of the interactions between the various flow conditions encounter in the extruder, the kinetics of the reaction, and the possible modification in the viscosity and the molecular mass of the reactive system. One of the most important necessities for modeling of a reactive extrusion system is true understanding of the reaction kinetics under reactive blending. In reactive extrusion processes, the extruder indeed acts like a continuous type chemical reactor, which makes it possible, in the absence of solvents, to perform polymerization, chemical modification or mixing of non-compatible polymers reactions. In extrusion a non-ideal flow pattern

exists due to back flow (back-mixing) and therefore a simple plug flow reactor cannot describe the flow behavior of an extrusion. A model which considers combination of these two flows can best describe the flow behavior through an extrusion. One of the simple models for this purpose is axial dispersion model (ADM). In this model the degree of backmixing during a plug flow is characterized by a single parameter, the axial dispersion coefficient, which involves the effects of molecular diffusion and turbulence. Due to its simplicity, ADM is frequently used to describe non-ideal flow patterns in tubular reactors such as twinscrew extruder.

Since the introduction of ADM, some of its parameters, in particular the boundary conditions have been the subject of intensive discussions. Earlier we developed a nonisothermal dynamic kinetic model based on mass balance and Arrhenius laws using a second-order reversible reaction capable of predicting the extent of transesterification reaction (X) and the degree of randomness (RD) in PET/PEN blends. Here intention is to use ADM coupled with flow field parameters to predict X and RD of the same blends inside a twin-screw extruder. Various mixing conditions were utilized to establish the effect of temperature and composition on the system. The results could help to obtain optimum conditions in order to produce well-defined blends.



Fig. 1:

A comparison of theoretical and experimental values of extent of reaction (X) for samples of PET/PEN 90/10, 75/25, and 50/50 melt mixed at 300 °C

Fig. 1 shows that generally a good agreement exists between predicted results with those of experimental data. The best agreement is found for PET/PEN blend with 50/50 composition having the highest level of copolymer formation $(2XC_{AD})$ which is more accurately detectable by NMR analysis. Considering the good agreement found between the experimental data and model predictions for reactive PET/PEN blends it can be concluded that application of the ADM model according to the boundary conditions can well predict the effect of processing factors, such as length of extruder, residence time and temperature of mixing on X and RD values.



Fig. 2:

Relation between dimensionless length, processing temperature, and extent of transesterification (X) obtained by ADM model for PET/PEN 75/25 melt mixed with 14 min residence time



Fig. 3:

Relation between dimensionless length, residence time of mixing, and extent of transesterification (X) obtained by ADM model for PET/PEN 75/25 melt mixed at 280°C Also Figs. 2 and 3 show the importance of reaction time and temperature on X. Furthermore, it can be concluded that the mixing time has more pronounced influence on extent of exchange reaction as compared to the mixing temperature. This result, obtained from the model, is in agreement with experimental results.

Acknowledgements

H. A. Khonakdar thanks the Alexander von Humboldt Foundation for financial support.

- H. A. Khonakdar, M. Golriz, S. H. Jafari, U. Wagenknecht, Macromol. Mater. Eng. 2009, 294, 272
- M. Golriz, H. A. Khonakdar, S. H. Jafari,
 A. Oromiehie, H. Abedini, Macromol. Theo. Simul. 2008, 17, 241
- [3] J. F. Mano, Z. Denchev, A. Nogales, M. Bruix, T. A. Ezquerra, Macromol. Mater. Eng. 2003, 288, 778
- [4] B. Vergnes, F. Berzin, Comptes Rendus Chimie 2006, 9, 1409
- [5] T. Salmi, J. J. Romanainen, Chem. Eng. Process. 1995, 34, 359
- [6] P. V. Danckwerts, Continuous Flow Systems Chem. Eng. Sci. 1953, 2, 1

Keywords entanglement disentanglement crystallization

Entanglement properties and polymer crystallization

Chuanfu Luo, Jens-Uwe Sommer

The understanding of polymer crystallization at a molecular level is one of the major unresolved problems of polymer science. Although chemical details control the individual crystallization parameters, fundamental properties common to all polymers such as connectivity, local stiffness and topological constraints should be responsible for a unique picture of the crystallization behavior of polymers. As polymer chains shall be fully unentangled in ideal single crystals, crystallization of polymers from entangled melts is accompanied with an, at least partial, disentanglement process. Although it is intuitive to relate the concept of entanglements with the frustration of a complete phase transformation, or with memory effects such as observed in selfseeding experiments, so far no quantitative relations between entanglement properties and crystallization processes could be made. We carry out large scale and long time MD simulations and primitive path analysis (PPA) [1] to investigate the disentanglement of long linear polymer chains during their crystallization from melt state. In general two competitive processes, a slow decrease of average entanglement length (Ne) during cooling caused by stiffening of chains, and a strong increase during crystallization caused by disentanglement, can be observed (in Fig. 1).



In our previous work, we have obtained single lamellar growth by a self-seeding protocol [2]. We also apply PPA for this system and show the distribution of local values of Ne in Fig. 2.

The local values of N $_{\rm e}$ are strongly correlated with the crystallized region: the crystallized region has higher value of N $_{\rm e}$ and chains wherein are less entangled. We can also observe that the disentangled region extends beyond the crystalline surface.



Fig. 2:

3D view of the distribution of local entanglement length (N_e) of a lamella system grown by self-seeding. Here two isosurfaces with transparency are shown: The blue isosurface corresponds to N_e=60 and the green one corresponds to N_e=100. The crystallized stems are shown in red color. The three figures are from three different view points.

Moreover, we find that the primary nucleation is strongly restricted by the local entanglement state. The topological analysis such as PPA can provide a clue to answer the basic question in polymer crystallization: Where will a crystalline seed appears first and why? PPA can also reveal a possible origin of memory effect found in self-seeding experiments.

- R. Everaers, S. K. Sukumaran, G. S. Grest, C. Svaneborg, A. Sivasubramanian,
 - K. Kremer, Science 303, (2004), 823-826
- [2] C. Luo, J.-U. Sommer, Macromolecules 44, (2011), 1523-1529

Fig. 1: Entanglement length (N_e) versus temperature (T) during cooling, heating and recooling. The inset displays specific volume (v) versus T. Crystallization is indicated by a sharp drop of the specific volume.

Neue Softwaretools für die Auslegung und Fertigung hochbeanspruchbarer Faserverbundbauteile mittels Tailored Fibre Placement-Technologie

Axel Spickenheuer, Lars Bittrich

Eine effizienten Ausnutzung des hohen Leichtbaupotenzials für Strukturbauteile aus Faserkunststoffverbund (FKV)-Materialien, wie sie mit der Tailored Fibre Placement (TFP)-Technologie möglich ist, ist derzeit nur schwer realisierbar. Die TFP-Prozesskette beinhaltet die numerische Bauteilauslegung, eine automatisierte Aufbereitung der Daten für die TFP-Preformfertigung und die Bauteilkonsolidierung mit angepassten Injektions- oder Presswerkzeugen. Bisher fehlten hierfür jedoch ingenieurtechnisch einsetzbare, spezialisierte Softwareanwendungen. Durch Eigenentwicklung dieser bisher nicht verfügbaren Softwaretools, aufbauend auf langjährigen Erfahrungen im Umgang mit der TFP-Technologie, stehen dem Faserverbundingenieur nun erstmalig Werkzeuge für unterschiedliche Prozessschritte zur Verfügung.

Mit dem neu entwickelten Softwaretool AOPS (Advanced Optimisation for Principal Stress) können automatisiert hauptspannungsbasierte Design-Vorschläge für ein TFP-Strukturbauteil mit extrem hohem Leichtbaupotential generiert werden. Darüber hinaus kann die Entwicklungszeit neuer Strukturbauteile durch Erzeugung physikalisch hinreichend genauer Simulationsmodelle für eine Finite Elemente Analyse (FEA) entscheidend verkürzt werden [2]. Mussten für die Entwicklung von TFP-Strukturbauteilen bisher umfangreiche Tests an realen Komponenten vorgenommen werden, um das Faserlayout auf Basis der Versuchsergebnisse anzupassen, kann dieser Design-Prozess nun für komplexe variabelaxiale und konturierte Strukturen zeit- und kostensparend rein virtuell vorgenommen werden (Abb. 1). Weiterhin ermöglicht es die Software, komplex konturierte Werkzeugoberflächen in Form von 3D-CAD-Daten allein auf Basis des TFP-Ablagemusters zu generieren.

Mit der neu entwickelten EDOPunch-Software (Engineering Design Oriented Punch Software) wurde erstmalig eine auf das TFP-Verfahren zugeschnittene Computer Aided Manufacturing (CAM)-Software geschaffen [3].



TFP-Ablagemuster eines Versteifungsbügels auf Hauptspannungsbasis



Vergleich FEA-Simulationsmodell / reales TFP-FVK-Bauteil



Vergleich der Bauteilbeanspruchung (erste Hauptdehnung)

Keywords

tailored fibre placement curvilinear fibrereinforced composite structure part design optimisation

Abb. 1:

Anwendung der AOPS-Software für hauptspannungsbasierte TFP-Mustergenerierung und zur Erstellung von 3D-FEA-Modellen

Die Einstellung von TFP-spezifischen Fertigungsparametern übernimmt die Software dabei weitestgehend automatisch. So können praktisch per Knopfdruck die ideale Anzahl und Lage notwendiger Fixierungsstiche hinsichtlich einer minimalen Fertigungszeit bzw. einer verbesserten Ablagegenauigkeit eingestellt werden. Zur Qualitätssicherung bietet EDOPunch darüber hinaus die Möglichkeit die spätere TFP-Preformdickenverteilung bereits vor der Fertigung anhand von 2D-CAD-Daten des Ablagemusters analytisch zu bewerten (Abb. 2).

Abb. 2: Dickenverteilung einer TFP-Preform (rechts) auf Basis eines 2D-CAD-Ablagemusters (links)



Bedingt durch die hohe industrielle Nachfrage befindet sich EDOPunch seit 2011 u.a. bei Spinoffs des IPF, den Firmen HIGHTEX Verstärkungsstrukturen GmbH und QPOINT Composite GmbH, im Einsatz. Eine Ausgründung im Jahr 2013 zum kommerziellen Vertrieb der Software ist in Vorbereitung.

Förderer:

7. EU-Forschungsrahmenprogramm, Research Executive Agency (REA)

Kooperation:

Fundacion Tecnalia Research and Innovation, Spanien Institut für Flugzeugbau der Universität Stuttgart IDEC - Ingenieria y Desarrollos en Composite, Spanien Avana Industries, Ungarn Tajima GmbH, Deutschland Q-Point Composite GmbH, Deutschland

- A. Spickenheuer, K. Uhlig, G. Heinrich, N. Majic, A. Albers, Tagungsband zum 18. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, 2011, S. 579-584
- 2] A. Spickenheuer, L. Bittrich, K. Uhlig, G. Heinrich, Tagungsband zur 13. Chemnitzer Textiltechnik-Tagung "Wertschöpfungspotential Textiltechnik", Chemnitz, 14. und 15. März 2012. – Chemnitz : Technische Universität , 2012, S. 193-200
- [3] L. Bittrich, A. Spickenheuer, K. Uhlig,
 G. Heinrich, Tagungsband zur 13. Chemnitzer Textiltechnik-Tagung "Wertschöpfungspotential Textiltechnik",
 Chemnitz, 14. und 15. März 2012. Chemnitz: Technische Universität, 2012,
 S. 181-185

Functional glass fibre with bioinspired nanostructured surface

Shang-Lin Gao, Jianwen Liu, Yinhu Deng, Edith Mäder, Gert Heinrich

An animal's first line of defense against all the hardships is good protective coverings, like skins and shells. The evolution of skin coverings of pangolins and fishes with a flexible multilayer of overlapping tough scales provides a protective layer against physical/ chemical attack in aggressive environments (i.e. wear, moisture), together with mechanical support, and other multiple sensing purposes. It provides us with inspiration to develop nanostructured functional surfaces for enhancing lifetime of many traditional materials, such as the most commonly used for reinforcements glass fibres.

In this work, we report the use of graphene nanoplatelets (GNPs) and carbon nanotubes (CNTs) in glass fibre surface coatings to integrate both mechanical and electrical functionalities. The glass fibre surface with overlapping scale-like GNPs is illustrated in Fig. 1.



Fig. 1:

Schematic diagram of a glass fibre with functional coverings of epoxy/GNPs (right up: AFM phase image, scale bars, 200 nm). The friction displacement, S, of a single glass fibre over the surface of abrasive paper up to fibre breakage (Insert: schematic diagram for the measurements), shows that the epoxy/GNPs lead to significant increase up to 200%, and the epoxy coating would yield about 50% improvement The functional glass fibres have improved tensile strength and wear protection ability [1, 2]. The increases in abrasion resistance are clearly caused by the graphene nanoparticles that serve as solid lubricant.

The electrical conductivity is introduced to the nonconductive glass fibre surfaces. The glass fibre with multifunctional sensibility is realized, serving as an in-situ probe for sensing polymer's chemical/physical transitions, which highlights higher sensitivity than the conventional methods [3, 4]. The unidirectional composite fabricated via the CNT-glass fibres exhibits anisotropic electrical conductivity and high dielectric constant. The fibres may find applications in many fields, such as 'smart' composite fabrication, chemical reaction or liquid detection, wear prevention, and many other potential applications at nanoscale.

Sponsor:

Deutsche Forschungsgemeinschaft, SPP 1369 "Polymer-Solid Contacts: Interfaces and Interphases" (C7)

Cooperation:

- J. K. Kim, The Hong Kong University of Science and Technology
- P. C. Ma, Chinese Academy of Sciences
- J. Zhang, Xi'an Jiaotong University
- S.L. Gao, J. Zhang, J. W. Liu, E. Mäder, Proc. 15th European Conf. Composite Mater. (ECCM-15), Venice, Italy, 24-28 June 2012.
- [2] P.C.Ma, J.W. Liu, S.L. Gao, E. M\u00e4der, Composites A. 44 (2013), 16-22.
- [3] S.L. Gao, R. C. Zhuang, J. Zhang, J. W. Liu,
 E. Mäder, Adv Func Mater. 20 (2010), 1885-1893
- [4] J. Zhang, J. W. Liu, R. C. Zhuang, E. Mäder, C. Scheffler, G. Heinrich, S.L. Gao, Sensing polymer transitions by ultrathin carbon nanotube networks, submitted to Small

Keywords graphene nanoplatelets carbon nanotubes glass fibre wear sensor