

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien



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



Prof. Dr. Manfred Stamm
Tel.: 0351 4658-225
stamm@ipfdd.de

Auf neue polymere Funktionswerkstoffe zielen zahlreiche Forschungsarbeiten am IPF. Eine interessante internationale Konferenz in diesem Kontext wurde 2013 erstmals in Dresden ausgerichtet: die 6th International Conference on Carbon NanoParticle Based Composites (CNP). Frau Dr. Petra Pötschke wurde die Federführung für diese Tagungsreihe übertragen, die nunmehr alternierend in Dresden und einem Veranstaltungsort in Großbritannien (federführend dort Prof. Milo Shaffer) stattfindet. Die Bedeutung der Prozessführung bei der Entwicklung neuer Polymermaterialien am IPF spiegelte sich auch im Engagement bei der Mitgestaltung und in den sehr zahlreichen Beiträgen aus dem IPF zur 29th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS 29) in Nürnberg und bei der Technomer 2013 in Chemnitz (23. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren). Aus dem Arbeiten zum strategischen Thema Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien heraus konnten 2013 zwei neue Ausgründungen etabliert werden. Die Firma Complex Fiber Structures GmbH beschäftigt sich mit der Entwicklung softwaretechnischer Lösungen zur Simulation und Prozessoptimierung variabelaxialer Faser-Kunststoffverbunde, wie sie beispielsweise mit der Tailored Fibre Placement Technologie (TFP) hergestellt werden können. Bei der Firma Perfluorence GmbH steht eine neue Generation von Hochleistungskunst- und -schmierstoffen im Mittelpunkt, die durch die chemische Verbindung von Polytetrafluoräthylen (PTFE) mit diesen Stoffen ermöglicht wurde. Potential für weitere Ausgründungen bietet möglicherweise ein erfolgreich eingeworbenes Projekt in Höhe von ca. 1 Million Euro zur Validierung des Innovationspotenzials wissenschaftlicher Forschung (VIP). Der Innovationsansatz „In-line Modifizierung dreidimensionaler Kunststoff-Formteile“ beruht auf der Kopplung eines kompakten niederenergetischen Elektronenemitters mit einem Industrieroboter und auf positiven Ergebnissen bei der Modifizierung zweidimensionaler Sheet-Molding-Compound (SMC)-Formteile hinsichtlich industriell geforderter Lackierbarkeit. Wichtiges Forum zur Präsentation dieser und weiterer neuer polymerer Werkstoffentwicklungen des IPF

war in Oktober 2013 die weltweit bedeutendste Kunststoffmesse K 2013 in Düsseldorf. Präsentiert wurden Know-how und aktuelle Ergebnisse aus der anwendungsorientierten Grundlagenforschung des IPF, die der Kunststoffindustrie den Weg zu interessanten Innovationen hinsichtlich Multifunktionalität von Materialien, Energieeffizienz und Ressourcenschonung öffnen. Textilien und Verbunde mit sensorischen Eigenschaften, verbesserte Lackierbarkeit von SMC-Bauteilen, neue polymere Additive zur Antistatik-Ausrüstung und Konzepte zur Verbesserung der Haftfestigkeit in Werkstoffverbunden stießen auf eine große Resonanz. Wichtige wissenschaftliche Beiträge zur prozessgeführten Strukturbildung, die 2013 in Zeitschriften publiziert wurden, sind im vorliegenden Jahresbericht entsprechend dargestellt. Ergebnisse eines im vergangenen erfolgreich abgeschlossenen DFG-AiF-Clustervorhabens auf dem Gebiet der Verbundwerkstoffe wurden in einem Buch mit dem Titel „Leichtbau mit Textilverstärkung für Serienanwendungen: Bindermaterialien - Textile Preforms - Verbundbauteile“ veröffentlicht; Wissenschaftler aus dem IPF zeichnen dabei für das Kapitel zu Binderdesign und -applikation verantwortlich.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

In situ synthesis of polypropylene- AlPO-kanemite nanocomposites by metallocene-catalyzed polymerization

Ulrich Schulze, Nicole Schramm, Sabina Kinder, Dieter Jehnichen, Liane Häussler, Andreas Janke, Doris Pospiech, Brigitte Voit

Polypropylene (PP) nanocomposites with a new filler, formerly not reported filler for PP were prepared. This special filler consisting of organically modified aluminophosphate with kanemite layered structure [1] (AlPO-kan) was synthesized at the University of Campinas, Brazil in the framework of an international pilot project initiated by the IUPAC Polymer Division. AlPO-kan was used for the in situ synthesis of PP nanocomposites and for the preparation of melt-compounded composites (melt-composites).

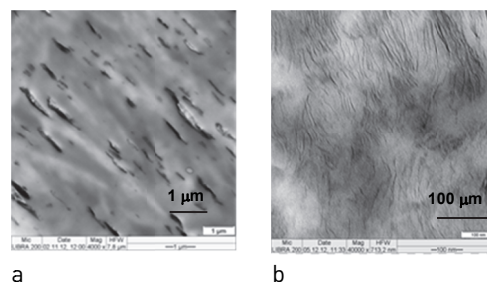
The in situ polymerization was performed by metallocene-catalyzed polymerization of propene [2]. Melt-composites were prepared using a microcompounder. Commercial polypropylene was mixed with AlPO-kan and the mixture was compounded at 200 °C. Comparison of melt-composites with in situ nanocomposites provided information to intercalation and exfoliation of the filler in the PP matrix by Wide Angle X-ray Scattering (WAXS), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Atomic Force Microscopy (AFM).

After addition of propene to the activated filler, the polymerization could be started with the goal to prepare polypropylene (PP) nanocomposites with intercalated and exfoliated filler.

Morphology investigations of both types of composites by TEM allowed conclusions on the distribution of the filler in the polymer matrix. The existence of AlPO-kan agglomerates in the melt-composites is clearly shown in Figure 1 a. Agglomerates of the filler were found in all those samples. Based on these observations, the typical non-polymer intercalated AlPO-kan structure can be recognized. In the in situ nanocomposites the situation is quite different. The aluminophosphate kanemite layers are finely distributed within the PP matrix. The TEM micrograph in Figure 1 b shows impressively both the PP intercalated and

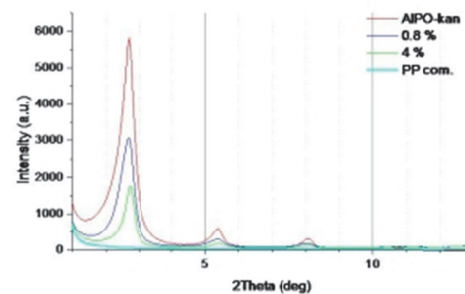
exfoliated filler layers, even at the highest filler concentration used in this work.

Furthermore, WAXS investigations were performed to characterize the intercalation or exfoliation of the AlPO-kan filler of the two types of composites (Fig. 2).

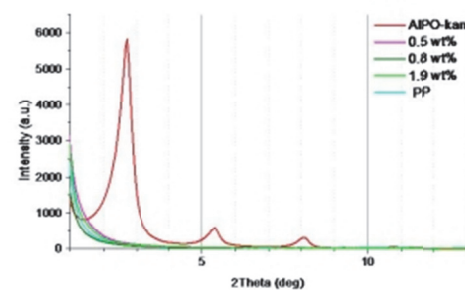


a

b



(a)



(b)

For all melt-composites, the reflections of the AlPO-kan layers are still clearly observed. In these composites the layered structure of the AlPO-kan is intact and no changes were observed in the position of the reflexes. Therefore, it can be concluded that no intercalation and accordingly no exfoliation of the AlPO-kan has occurred by melt compounding. In contrast, diffractions of the AlPO-kan layers

Keywords
nanocomposites
polyolefins
metallocene
polymerization
aluminophosphate

Fig. 1:
TEM images of (a) melt-composite with 2 wt% AlPO-kan and (b) in situ nanocomposites with 3.5 wt% AlPO-kan

Fig. 2:
X-ray diffractograms of (a) the melt-composites and (b) the in situ nanocomposites with corresponding pure PP and AlPO-kan.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords
carbon nanotubes
polymer composites
coupling agent

are not detectable in X-ray diffraction profile of the in situ nanocomposites. In accordance with the microscopic results, it can be concluded that the primary existing buildings of layers are delaminated. Results of further investigations by Differential Scanning Calorimetry confirm these conclusions. The novel polypropylene nanocomposites with superior degree of exfoliation directly prepared by in situ metallocene-catalyzed polymerization indicate the pathway to potential smart materials with e.g. improved membrane or barrier properties. The work and collaborations will be continued to explore the property profile of the new materials.

Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft in the framework of an international pilot project initiated by the IUPAC Polymer Division (Project No. VO 583/24-1).

Cooperations:
Prof. Heloise O. Pastore,
Institute of Chemistry, University of Campinas, Brazil
Prof. K. Wagener and Prof. S. Miller, University of Florida, USA
Prof. K. Müllen, Dr. M. Klapper, Max-Planck-Institute for Polymer Research, Germany

- [1] D. L. Felix, M. Strauss, L. C. Ducati, H. O. Pastore: *Microporous Mesoporous Mater.* 120 (2009), 187-194
- [2] U. Schulze, D. Pospiech, H. Komber, L. Häussler, D. Voigt, M. Eschner: *Eur. Polym. J.* 44 (2008), 694-703

Bifunctional coupling agent for modification of electrical properties of carbon nanotube based composites

Robert Socher, Lothar Jakisch, Beate Krause, Ulrich Oertel, Petra Pötschke, Brigitte Voit

Due to their extraordinarily high aspect ratio, carbon nanotubes (CNTs) can form electrically conductive networks in polymer nanocomposites at low content. Besides optimized processing conditions, different types of additives (e.g. surfactants, polymeric compatibilizer, ionic liquids etc.) are applied in such composites in order to obtain a best possible dispersion of the CNT agglomerates in the polymer by melt mixing techniques. Concerning the electrical but also the mechanical properties of such composites it seems promising to covalently attach the CNTs directly to the polymer matrix. In this regard, the influence of a bifunctional coupling agent (BCA), as shown in Fig. 1, containing one oxazoline (blue) and one benzoxazinone group (red), on the electrical properties of melt mixed multiwalled carbon nanotubes (MWCNT)-PA12 composites was investigated.

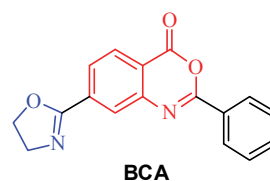


Fig. 1:
Structure of the applied bifunctional coupling agent (BCA)

In order to ensure covalent bonding via the bifunctional coupling agent, a PA12 type polymer with an excess of carboxylic acid end groups and an amino functionalized MWCNT type (Nanocyl™, NC3152) were selected. If any direct reaction between the amino groups of the MWCNTs and the carboxylic groups of the polyamide 12 occurs, this will be only in very small extent due to the low reactivity at the used melt mixing conditions (210 °C, 5 min). In contrast to that the oxazoline and benzoxazinone groups of the BCA react rapidly and selectively with the carboxylic end groups of the PA12 and with the amino groups of the MWCNTs, respectively. With the help of a

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

model reaction, the covalent attachment of the BCA to the MWCNTs could be shown by thermogravimetric analysis (TGA) and via fluorescence spectroscopy. Additionally, model compounds were applied containing either only the oxazoline or the benzoxazinone group to show that the better electrical properties in the PA12-MWCNT composites were a result of a covalent bond between the polymer and the nanotube which only can take place when the BCA was used.

The composite preparation was performed via melt mixing in a DACA microcompounder. The state of macrodispersion of MWCNT agglomerates, studied by transmission light microscopy, was not changed significantly when adding BCA, however, a conductive network could be detected by SEM on the nanoscale. SEM images were taken in the charge contrast imaging (CCI) mode looking at higher magnification in areas between the remaining primary agglomerates. Fig. 2 shows that a lower electrical percolation threshold was achieved with BCA addition (reduction from 1.0 wt.% to 0.37 wt.%) as well as significantly higher electrical conductivities above the electrical percolation threshold. The corresponding volume resistivities were measured on compression moulded plates.

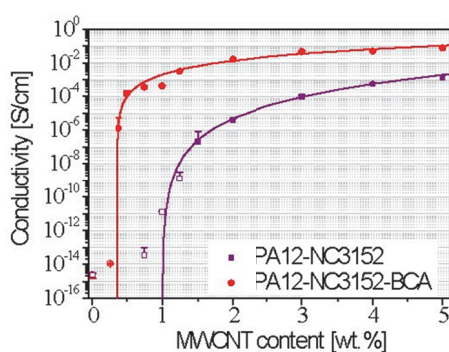


Fig. 2:
Electrical volume conductivity of PA12 composites with amino functionalized MWCNTs without (NC3152) and with (NC3152-BCA) the bifunctional coupling agent (BCA)

Similar positive results were found when nominally unfunctionalized MWCNTs (Nanocyl™, NC7000) were mixed with PA12 and BCA. This surprising result was attributed to the significant hydroxy group content on the surface of those commercial MWCNTs. The hydroxy groups are also able to react with the benzoxazinone groups. Control reactions with non-reactive polymers or singlewalled carbon nanotubes (SWCNTs) with very low functionality showed no reduction in the percolation threshold or conductivity improvement by the addition of BCA.

In summary, the results show the applicability of the concept of adding BCAs as an easy route to prepare CNT containing composites with low electrical percolation threshold, if the polymers and the CNTs contain the corresponding functional groups. Simple melt-mixing of all components at appropriate conditions without modifying polymer or nanotubes is possible to get such improved electrical properties [1,2].

Sponsor:
BMBF-Innovationsallianz CNT -
Kohlenstoffnanomaterialien erobern Märkte (Inno.CNT), Teilprojekt "Dispergierung und Konfektionierung (CarboDis),
Förderkennzeichen 03X0042M

Cooperation:
Evonik Degussa GmbH

- [1] R. Socher PhD Thesis. Technische Universität Dresden; Germany: 2012. Published by Dr. Hut Verlag, München, 2013. ISBN 978-3-8439-0901-3
- [2] R. Socher, L. Jakisch, B. Krause, U. Oertel, P. Pötschke, B. Voit: Polymer 54 (2013), 5391-5398

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords
antistatic agent
duromeric additives
SMC

Polymere Antistatika

Kathrin Szabang, Michaela Gedan-Smolka

Auf Grund der chemischen Struktur wirken Kunststoffe i. d. Regel isolierend und weisen einen spezifischen Oberflächenwiderstand von $\rightarrow 10^{12} \Omega/\square$ auf. Zur Vermeidung einer elektrostatischen Aufladung der Kunststoffe, z. B. bei Anwendungen in der Elektronik, bzw. zur Realisierung der Ableitfähigkeit für eine elektrostatische Lackierung/Beschichtung müssen Kunststoffbauteile antistatisch ausgerüstet werden (10^6 bis $10^9 \Omega/\square$). Durch die Integration von Antistatikadditiven in die Kunststoffmatrix oder durch Applikation eines Antistatikprimers ist eine Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes von polymeren Materialien in den angestrebten Bereich realisierbar (Abb. 1).

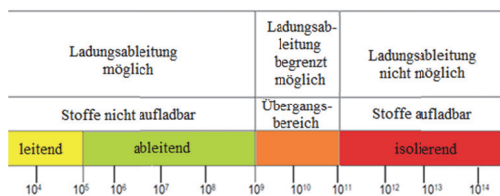


Abb. 1:
Übersicht über die elektrische Leitfähigkeit von Feststoffen [1]

Nach dem Stand der Technik werden vielfach Ruß und andere kohlenstoffbasierende Additive oder quaternäre Salze zur Realisierung einer Ableitfähigkeit in Kunststoff-Compounds eingesetzt. Hier besteht einerseits das Problem der Ver- und ggf. Zerteilung der Substanzen zur Realisierung geschlossener Perkolationspfade im Falle der kohlenstoffbasierten Composite als auch die mangelnde Permanenz im Falle der Salze. Um eine effiziente Antistatikausrüstung zu ermöglichen und eine Migration der Additive zu verhindern, ist eine reaktive Ankopplung von leitfähigen Gruppen an die Polymermatrix von Vorteil. Für SMC auf Basis einer UP-Harz-Matrix wurden polymerbasierte Antistatikadditive mit ionischen Einheiten synthetisiert und getestet (z. B. [2, 3]).

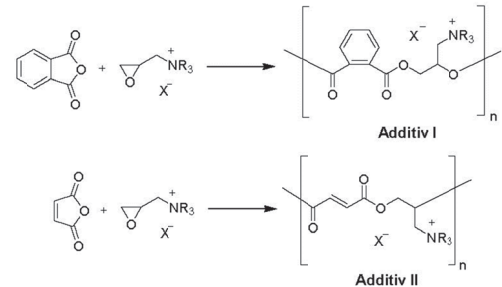


Abb. 2:
Polymerbasierte Antistatikadditive für SMC auf Polyesterbasis

Additive mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen (z.B. Additiv II) werden während des thermischen Pressvorganges über Ausbildung chemisch kovalenter Bindungen permanent in das Polymernetzwerk des Matrixpolymers eingebunden. Im Gegensatz dazu ist das Additiv I zwar matrixkompatibel, wird aber nur physikalisch in der Matrix verteilt. Die Ergebnisse einer Integration solcher Additive in SMC-Rezepturen zeigen, dass die reaktive Anbindung für die Wirksamkeit dieser polymeren Antistatikadditive essenziell ist (Abb. 3).

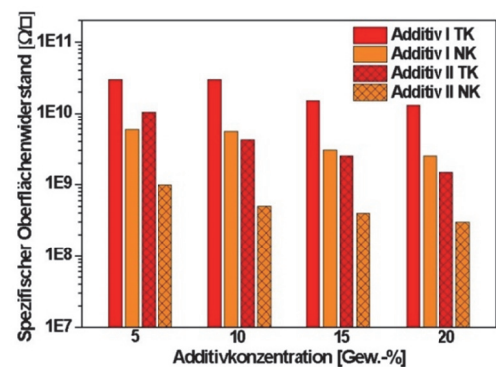


Abb. 3:
Spezifischer Oberflächenwiderstand von SMC bei Verwendung von Additiv I (physikalische Einmischung) und Additiv II (kovalente Anbindung des Additivs) (TK: Trockenklima, NK: Normalklima)

Neben der Permanenz des spezifischen Oberflächenwiderstandes haben die polymerbasierten Additive den weiteren Vorteil, dass sie die Farbe des Composites kaum oder nicht beeinflussen.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Das vorliegende Konzept der Antistatik-ausrüstung von duroplastischen Kunststoffen unter Verwendung polymerer Leitfähigkeits-additive konnte analog auch auf Elastomere übertragen werden.

Förderer:
Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMBF 01 RI 0631 B

Kooperation:
Polytec Composites Germany, WÖRWAG, u.a.

- [1] <http://www.pro-kunststoff.de>
- [2] K. Szabang, Dissertation: Anti-statische Ausrüstung von duroplastischen Kunststoffen, TU Dresden , 2013
- [3] Abschlussbericht zum Verbund-projekt: "Innovative Technologie zur effizienten Beschichtung faserverstärkter Kunststoffe" (SMC) / Teil A, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF), 2010

Kontinuierliche Elektronen induzierte reaktive Aufbereitung

Frank Miersch, Uwe Gohs, Udo Wagenknecht, Sven Wießner, Gert Heinrich

Durch eine geeignete Kombination verschiedener Methoden der physikalischen und chemischen Modifizierung von Polymer-compounds kann deren Eigenschaftsniveau gezielt unterschiedlichen Anforderungen angepasst werden [1-3]. Vor diesem Hintergrund wurde am IPF ein diskontinuierliches Verfahren für die Elektronen induzierte reaktive Aufbereitung entwickelt [5-12]. Durch den zeitlich und räumlich präzisen Energie-eintrag unabhängig von der Aufbereitungs-temperatur und den während der Schmelze-aufbereitung wirkenden Dehn- und Scher-spannungen konnte im Vergleich zur thermisch induzierten reaktiven Aufbereitung ein erhöhtes Eigenschaftsniveau der Polymer-werkstoffe erreicht werden [4-11].

Für zukünftige industrielle Anwendungen ist ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren erforderlich. Dazu war die Überführung des Prozesszeit-gesteuerten diskontinuierlichen Verfahrens in ein Prozesslängen-gesteuertes kontinuierliches Verfahren erforderlich. Im Interesse der Nutzung industriell etablierter Anlagentechnik wurden die Prozessstufen „nichtreaktive Aufbereitung“ (A), „Elektronen-induzierte reaktive Aufbereitung“ (B) und „Konfektionierung“ (C) entkoppelt (Abb. 1). Die zentrale Komponente des kontinuierlichen Anlagenkonzeptes ist ein so genannter Hoch-viskosreaktor (HVR). Dieser war zu Projekt-beginn nicht am Markt verfügbar und wurde in Kooperation mit der Abteilung Forschungs-technik entwickelt und aufgebaut. Sein prinzipieller Aufbau folgte aus einer Analyse des Arbeitsprinzips, der Geometrie und der Prozessparameter des Innenmischers.

Die Anlage für die kontinuierliche Elektronen-induzierte reaktive Aufbereitung ist in Abb. 2 dargestellt und wurde im Rahmen einer Promotion und des Sonderforschungsbereichs SFB 639 sowie zweier Industrieprojekte erfolgreich getestet. Der maximale Durchsatz beträgt für HDPE 2,4 kg/h. Zur Validierung der

Keywords
reactive processing
high energy electrons
high viscosity reactor
dosimetry

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Dosisapplikation wurde die Alanindosimetrie [12] eingesetzt. Sie ermöglicht eine exakte Bestimmung des Füllgrad-abhängigen, lokalen Doseintrags. Da der Füllgrad im Zwickel-bereich von den rheologischen Eigenschaften des Polymercompounds abhängt, ist eine dosimetrische Kalibrierung für jedes Polymer-compound und die zur Anwendung kommende Elektronenenergie erforderlich.

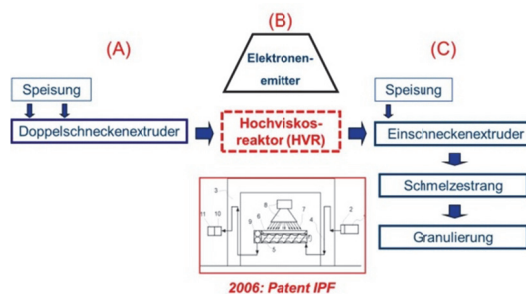
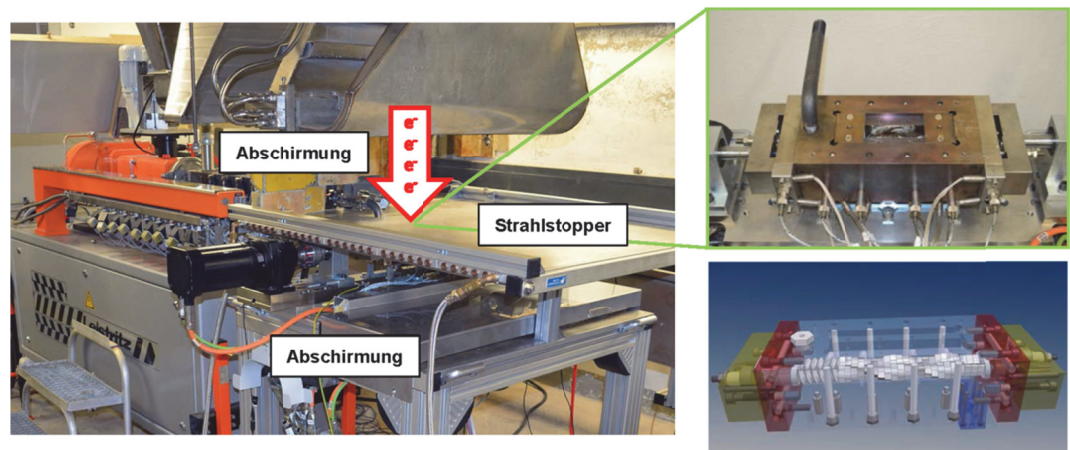


Abb. 1:
Prinzipaufbau der Elektronen induzierten reaktiven Aufbereitung

[1] P. Cassagnau; J. Gimenez; V. Bounor-Legaré; A. Michel: C. R. Chimie 2006; 9; 1351
 [2] D. Shi; J. Yang; Z. Yao; Y. Wang; H. Huang; W. Jing; J. Yin; G. Costa: Polymer 2001, 42, 5549
 [3] T. Badel; E. Beyou; V. Bounor-Legare ; P. Chaumont; J.-J. Flat; A. Michel: Macromol. Chem. Phys. 2009; 210; 1087
 [4] K. Naskar; U. Gohs; U. Wagenknecht; G. Heinrich: eXPRESS Polymer Letters 2009, 3, 677

[5] S. Rooj; V. Thakur; U. Gohs; U. Wagenknecht; A. K. Bhowmick; G. Heinrich: Polymers for Advanced Technologies 2010, 22, 2257
 [6] K. Sritragool, H. Michael, M. Gehde, U. Gohs, G. Heinrich: KGK 2010, De-cember, 554
 [7] R. Rajeshbabu; U. Gohs; K. Naskar; V. Thakur; U. Wagenknecht; G. Heinrich: Radiation Physics and Chemistry 2011, 80, 1398
 [8] V. Thakur; U. Gohs; U. Wagenknecht; G. Heinrich: Macromolecular Chemistry and Physics 2012, 213, 729
 [9] R. Rajeshbabu; U. Gohs; K. Naskar; M. Mondal; U. Wagenknecht; G. Heinrich: Macromolecular Materials and Engineering 2012, 297, 659
 [10] V. Thakur, U. Gohs, U. Wagenknecht, G. Heinrich: Polymer Journal 2012, 44, 439
 [11] M. Mondal; U. Gohs, U. Wagenknecht, G. Heinrich: Radiation Physics and Chemistry 88 (2013) 74
 [12] U. Gohs: Applied Radiation Isotopes 47 (1996) 1169
 [13] M. Stephan, H. Dorschner, G. Heinrich: "Vorrichtung zur kontinuierlichen Modifizierung von Polymeren im fließfähigen Zustand mittels Elektronenstrahlung", DE 10 2006 041 874.3

Abb. 2:
Aufbau der kontinuierlichen Elektronen induzierten reaktiven Aufbereitung



Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Erzeugung mikro- und nanofibrillärer Strukturen beim Schmelzspinnen

Nguyen Hoai An Tran, Harald Brüning

Im konventionellen Schmelzspinnprozess werden thermoplastische Polymere zu Endlosfasern verarbeitet, deren Einzel-filamentdurchmesser bei typischen textilen Feinheiten im Bereich von 10 bis 30 μm liegen. Feinere Filamente (Mikro- oder Nanofilamente) lassen sich nur mit hohem technischen Aufwand oder nur mit extrem geringer Produktivität (z. B. durch Elektrospinnen) erzeugen.

Für die kontinuierliche Herstellung größerer Mengen mikro- und nanofibrillärer Materialien wurden Blends der thermodynamisch nicht mischbaren Polymere Polyvinylalkohol (PVA) und Polymilchsäure (Polylactic acid, PLA) in verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellt und auf der Universal-Extruder-spinnanlage des IPF mittels des herkömmlichen Schmelzspinnverfahrens versponnen. Die textilen Kennwerte (Festigkeit, Dehnung) der so produzierten Endlosfasern (Abb. 1) können durch einen separaten Verstreckprozess noch weiter verbessert werden (Abb. 2), so dass sie für die textiltechnische Weiterverarbeitung geeignet sind (Abb. 3).

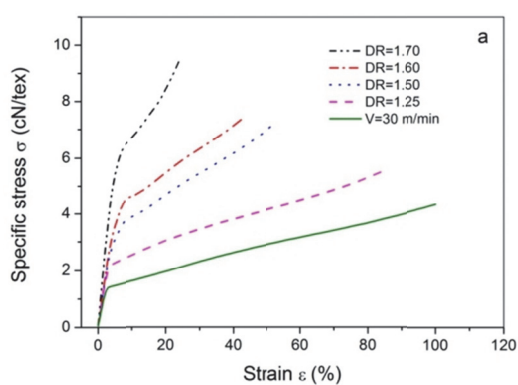


Abb. 2:
Spannungs-Dehnungs-Verhalten von verstreckten (DR = Verstreckverhältnis) PVA/PLA-Endlosfasern

Unter bestimmten Voraussetzungen (Mischungsverhältnis, Prozessbedingungen) bildet die PLA-Komponente in der PVA/PLA-Endlosfaser während des Spinnprozesses mikro- und im günstigsten Fall nanofibrilläre

Strukturen aus [1]. Da die PVA-Komponente gut wasserlöslich und deshalb leicht entfernbar ist, können nach dem Löseprozess die entsprechend stehen gebliebenen PLA-Fibrillenstrukturen erhalten werden. Abb. 4 zeigt beispielhaft ein so hergestelltes PLA-Scaffold nach dem Herauslösen der PVA-Matrix. Der mittlere Durchmesser der PLA-Fibrillen beträgt 60 nm. Ein textiles Polypropylen (PP)-Filament dient in dem Bild zum Größenvergleich und gleichzeitig als Stützmaterial.

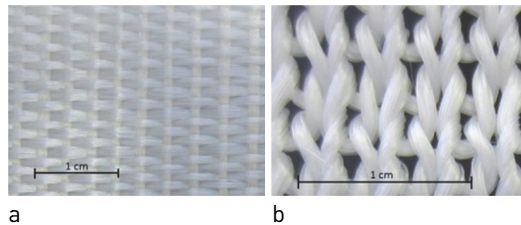
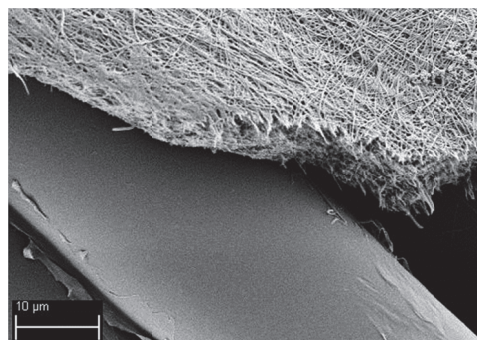


Abb. 3:
Gewebe (a) und Gestrick (b) aus PVA/PLA-Endlosfasern

Mit Hilfe des konventionellen Schmelzspinnverfahrens können so umweltfreundlich und effektiv neuartige textile Strukturen mit extrem großen Oberflächen für Filteranwendungen oder für Scaffolds im Bereich des Tissue Engineering hergestellt werden.



Förderer:
Deutsche Forschungsgemeinschaft
Stipendium der Vietnamesischen Regierung

- [1] N. H. A. Tran, H. Brüning, C. Hinüber, G. Heinrich: Melt spinning of biodegradable nanofibrillary structures from poly (lactic acid) and poly (vinyl alcohol) blends. *Macromol. Mater. Eng.* 2014, 299, 219-227

Keywords
melt spinning
nanofibrils
poly (lactic acid)
biodegradable polymer blends
PVA/PLA-filaments

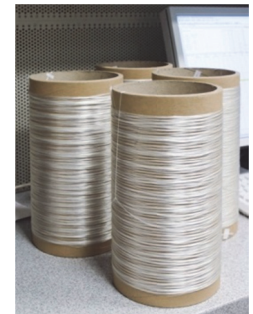


Abb. 1:
Im Schmelzspinnprozess hergestellte PVA/PLA-Endlosfasern

Abb. 4:
PLA-Nanofaser-Scaffold (nach dem Herauslösen des PVA), PP-Filament zum Vergleich

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords
 high magnetic field
 molecular interface
 analysis
 polymer joining

Kunststoffgrenzschichten – induktive Erwärmung im Hochmagnetfeld

Cordelia Zimmerer

Effiziente reaktive Verarbeitung beruht auf der verlustfreien Übertragung der notwendigen Energie an den Ort der Initiierung der gewünschten chemischen Reaktion im Werkstoff. Magnetfelder mit Feldstärken bis zu 100 T gewinnen nicht nur bei der Materialanalyse, sondern auch bei der Entwicklung neuer Werkstoffe Interesse [1,2]. Starke Magnetfelder gestatten eine kontaktlose Übertragung hoher Energien in einen Werkstoff durch z.B. elektromagnetische Induktion [3]. Bei diamagnetischen Kunststoffen lässt sich der Energieeintrag durch eingelagerte metallische Strukturen, Mikro- oder Nanopartikel erreichen. Eine gezielte Lokalisierung, Metallauswahl bzw. Größe der metallischen Strukturen bestimmt die induktive Erwärmung im Werkstoff in partiellen Volumenanteilen, beispielsweise in der Grenzschicht. Über eine lokal sehr eng begrenzte Erwärmung, ohne Energieeintrag im übrigen Werkstoff, lassen sich neue, effiziente Möglichkeiten der Verbundbildung von Kunststoffen entwickeln [4].

Für medizinische und biochemische Anwendungen [5,6] ist ein Komposit aus Polyvinylamin (PVAm) und Bisphenol-A-basiertem Polycarbonat (PC) besonders viel versprechend [7]. Die Zusammensetzung soll in einem weiten Bereich variieren. Z.B. genügt bei einigen Anwendungen eine Oberflächenmodifizierung mit ultradünnen PVAm-Schichten eines PC-Formteiles (dünne Schichten), andererseits steht die Forderung, Formteile miteinander zu verbinden (Verbundbildung PC/PVAm). In den erzeugten Grenzschichten zwischen PC und PVAm sollen sowohl physikalische als auch chemische Bindungen zur starken Haftung beitragen. Für den zerstörungsfreien Nachweis der Bindungen wird eine neue Methode, der Molekülspektroskopie sowohl punktuell als auch bildgebend eingesetzt [8,9]. Die Vorteile der Verbundbildung im Hochmagnetfeld zeigen sich darin, dass auch in inneren Grenzschichten gezielt Energie eingetragen werden kann. Es gibt keine Einschränkungen hinsichtlich der Material-

stärken. Alle Haftungspunkte im Magnetfeld können gleichzeitig aktiviert werden. Thermischer Stress, Verformungen oder Abbauprozesse der Kunststoffe finden nicht statt [3].

Zukünftig werden Untersuchungen zu Haftstärken, molekulare Grenzschichtanalysen und Korrelationen zu Grenzschichtdicken durchgeführt. In Kooperation mit der TUD werden insbesondere faserähnliche Strukturen in den Grenzschichten mittels Coherent Antistokes Raman Spektroskopie (CARS) untersucht.

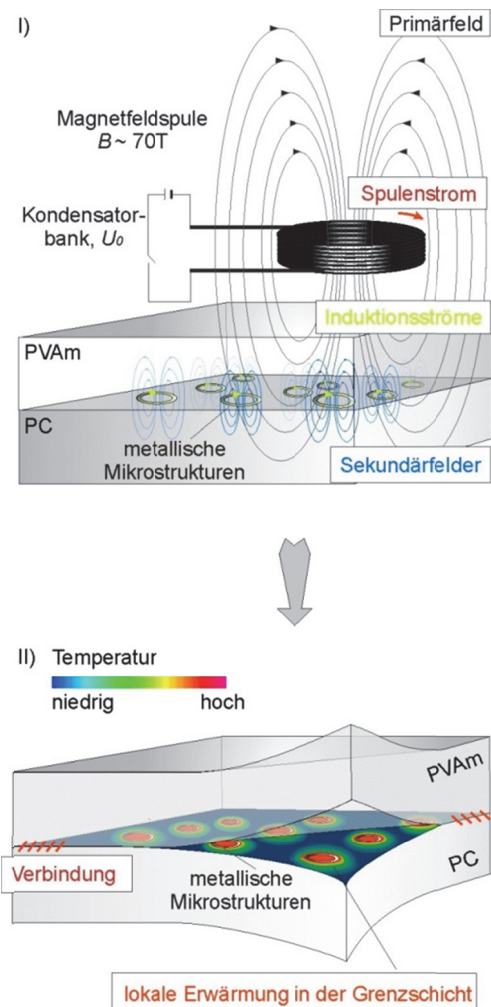


Abb. 1:
 I Elektromagnetisches Pulsfeld (maximale Feldstärke 70 Tesla),
 II Falschfarbige Darstellung der induktiven Erwärmung in der Grenzschicht PC-PVAm

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Förderer:

EU Proposal, Facility of High Magnetic Field Research Centre

Kooperationen:

F. Wolff-Fabris, ehemals Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf

G. Steiner, Technische Universität Dresden, Medizinische Fakultät Carl Gustav Carus

- [1] Analytis JG, McDonald RD, Riggs SC, Chu JH, Boebinger GS, Fisher IR: Nature Physics 2010; 6(1038) 960-4
- [2] Audouard A, Fortin J-Y: Comptes Rendus Physique 2013; 14(1) 15-26
- [3] Zimmerer C, Heinrich G, Wolff-Fabris F, Koch E, Steiner G: Polymer 2013; 54 6732-8
- [4] Zimmerer C, Steiner G, Heinrich G: Patent DE 10 2012 201 426.8, angemeldet 01.02.2012, "Verfahren zum Verbinden von Kunststoffen und Verfahren zum Lösen einer Verbindung im Kunststoffverbund und Kunststoffverbund"
- [5] Illergård J, Enarsson L-E, Wågberg L, Ek M: ACS Applied Materials & Interfaces 2010; 2(2) 425-433
- [6] Chen X, Wang Y, Pelton R: Langmuir 2005; 21(25) 11673-7
- [7] Stoeckhert K, Woebcken W: 1997 Kunststoff-Lexikon, 9. Ed. Hanser Verlag München, Germany
- [8] Zimmerer C, Sablinskas V, Steiner G, Heinrich G: Oberflächenverstärktes FTIR-spektroskopisches Imaging von Polymergrenzflächen, Analytische Konferenz (Anakon), 2009, Germany
- [9] Zimmerer C, Heinrich G, Sablinskas V, Steiner G: Gold Nanoparticles: Direct Molecular Imaging of Polymer Interfaces, 8th European Conference on non linear Spectroscopy and 28th European CARS Workshop (ECONOS), 2009, Italy

Nanoparticles in homopolymer matrices. The role of temperature and many-particle interactions

Jens-Uwe Sommer, Xue-Zheng Cao

It is well known that particles in polymer matrices attract each other even if there is no direct interaction between them. The reason are so-called entropic depletion forces which are caused by the gain of free volume if the depletion-zones of the particles with respect to the polymers overlap. According to scaling theory the size of these depletion-zones are given by the correlation length of the polymer solution or, in the case of dense melts, by the size of flexible monomer units. In previous work we have used Molecular Dynamics simulations to measure the force between two nanoparticles directly and to calculate the corresponding two-particle interaction potentials in athermal polymer-nanoparticle mixtures. These results were in excellent agreement with the scaling predictions, a typical result for the depletion-attraction potential is given in the upper panel of Fig. 1 ('Two-Body') [1]. Entropic depletion-attraction leads to phase segregation of nanoparticles in polymer matrices even for the case of fully compatible particle-monomer mixtures. The formation of clusters of particles and even particle crystallization in the bulk is further enhanced by three-body interaction, see upper panel of Fig. 1 ('Three-Body'). All this represents a major difficulty in dispersing nanoparticles in polymers.

Keywords

nanoparticle-polymer mixtures
depletion attraction
molecular dynamics
crystallization
wall-effects

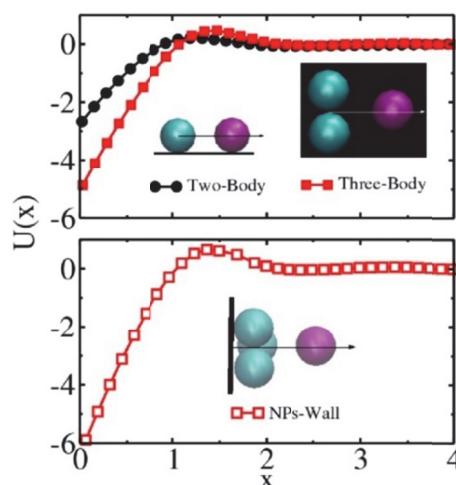


Fig. 1: Interaction potential between nanoparticles as obtained in MD simulation in concentrated athermal polymer solutions. Upper panel: two-body interactions and three-body interactions in the bulk. Lower panel: Depletion attraction of a single nanoparticle and a crystal-line layer of nanoparticles at the wall [1]

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Attractive forces between particles and monomers can compensate for this effect as long as the attraction is small. For larger particle-monomer interactions each particle can be considered as being 'coated' with a dense polymer layer which interacts with other 'coated' particles again via an effective depletion attraction [2]. Thus, only in a small window of interaction (or temperature) depletion-attraction can be compensated and particles can be perfectly dispersed in a polymer matrix. These results are in good agreement with calculations using density-functional methods [2].

The presence of a hard wall has a similar effect as an infinitely large particle. Thus, particles are entropically attracted to hard walls. If two particles are located close to the wall the effective depletion attraction between them is further enhanced (as for the case of three-body interactions) and lead to the formation of a first crystalline layer. This, in turn presents a 'tailored' surface for bulk particles which are attracted very strongly by the crystalline layer, see Fig.1, lower panel. As a result we observe a strong tendency for crystallization of nanoparticles induced by repulsive hard walls, see Fig. 2. The crystallization of particles induced by the wall can be influenced by a direct attraction between monomers and the wall. If this interaction is dominating, i.e. at low temperature, the particles are depleted from the surface and are immersed in the bulk.

At high temperature the athermal limit is reached again and the particles crystallize at the wall, see Fig. 2. Thus, we observe an temperature-inverted melting-crystallization transition for these systems. An appropriately functionalized substrate/polymer system is thus stimuli-responsive both with respect to temperature and to pressure (by inducing a change in density and thus in depletion attraction). The thus induced crystallization of nanoparticles at the surface can lead to direct optical or plasmonic effects.

Sponsors:

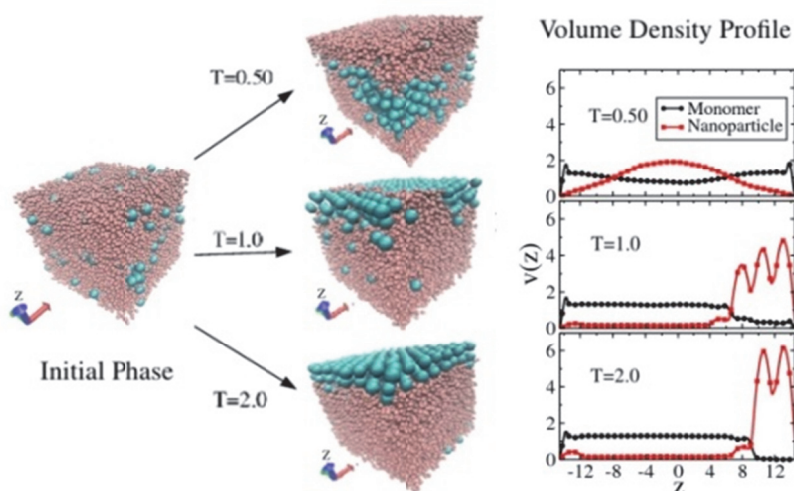
Cluster of Excellence "European Center for Emerging Materials and Processes Dresden" (ECEMP),
Deutsche Forschungsgemeinschaft SPP 1369, SO 277/7

Collaborations:

Prof. Dr. Holger Merlitz, Xiamen University, China
Prof. Dr. Sergei Egorov, University of Virginia, USA

Fig. 2:

The effect of temperature on the segregation and crystallization of nanoparticles at hard surfaces. Starting from the disordered initial phase (left snapshot) low temperatures leads to segregation of particles in the bulk (upper right snapshot, $T=0.5$). High temperatures lead to crystallization of nanoparticles on the substrate induced by enhanced depletion attraction between particles at the wall and subsequent enhanced attraction between a bulk particle and the crystalline layer at the wall (middle and lower right snapshots, $T=1.0$, 2.0). The right hand side displays the distribution of monomers and nanoparticles as a function of the distance to the wall [1].



- [1] X.-Z. Cao, H. Merlitz, C.-X. Wu, J.-U. Sommer: ACS Nano 7, 9920 [2013]
- [2] X.-Z. Cao, H. Merlitz, C.-X. Wu, S. A. Egorov, J.-U. Sommer: Soft Matter 9, 5916 [2013]

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Surface analysis of basalt fibers: Tailoring the interphase of 'green' fibre reinforced composites

Theresa Förster, Edith Mäder

Basalt is a volcanic rock, which offers the possibility to manufacture reinforcement fibres analogously to glass fibre manufacturing by well-known melt spinning process.

Challenging research tasks exist in fields of processing as well as fundamental works of tailored interphase design [1].

Typical compositions of available continuous basalt fibres are about 52 to 61 wt% RO_2 , 21 to 31 wt% R_2O_3 and 13 to 21 wt% $RO+R_2O$. Basalt fibres contain up to one fifth oxides, which may act as modifiers in the glass network ($RO+R_2O$). The main component is silica. Other components, in order of their amount, are oxides of aluminium, iron, calcium, magnesium, as well as sodium, potassium, and titanium.

Unsize and silanized surfaces of basalt fibres were investigated by XPS. In spite of the very complex chemical composition of basaltic glass fibres, the surface is dominated by silica and aluminium. Although, iron oxide is one of the characteristic constituents of the basalt glass structure it is comparatively rarely present on the fibre surface (Fig. 1).

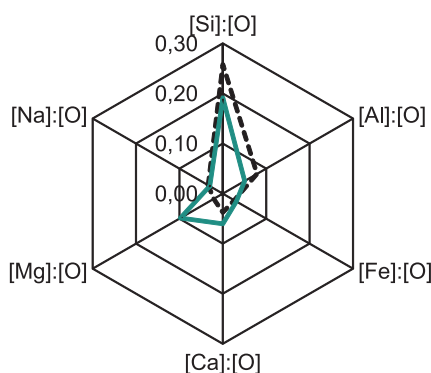


Fig. 1: XPS data: Chemical composition of basalt fibres surface displayed as ratio of atomic concentrations (a) unsized basalt fibre BAS11 (dashed line) and unsized basalt fibre BAS12 (green line); X/O ratio with X=Si, Al, Fe, Ca, Mg or Na

Therefore, bonding is expected due to reaction of coupling agent, being an important constituent of fibre sizings, and hydroxyl groups on basalt fibre surface. It is concluded that interactions of organofunctional groups with fibre surface, bonding within the siloxane layer, as well as incorporated ions from the glass surface affect the structure and of course the properties of interfacial silane deposition [2]. Furthermore, heat treatment experiments indicate that the high temperature performance of basalt fibres preferably depends on their chemical composition. Thereby, for basalt fibres having specific chemical composition a potential of reprocessing is offered. However, the application of reprocessed basalt fibres as secondary raw material requires probably changed concepts for surface modification. XPS investigations of heat treated basalt fibres show a reduced presence of silica on fibre surface. Therefore the calcium content is increased (Tab. 1).

Element (line)	Basalt fibre BAS11			
	Initial state		Heat treated	
	Peak BE	[X]:[O]	Peak BE	[X]:[O]
Si(2p)	102.6	0.26	101.9	0.18
Al(2p)	74.5	0.08	74.1	0.05
Fe(2p)	711.2	0.03	711.0	0.02
Ca(2p)	348.0	0.04	347.4	0.18
Mg(1s)	1304.5	0.02	1304.3	0.01

Keywords
 basalt fibre
 surface
 XPS
 chemical composition

Tab. 1: XPS data of unsize and heat treated (600°C/5h) basalt fibres given as ratio of atom.-concentration (BE = binding energy)

Sponsor:
 Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), ZIM-KF 2022809 SU0.

Cooperation:
 D.A. Jesson, J. F. Watts, Surrey Materials Institute, University of Surrey, Guildford, United Kingdom

- [1] T. Förster, J. W. Liu, E. Mäder: Proc.34th Risø International Symposium on Materials Science, Risø, Denmark, 2 to 5 Sep. 2013
- [2] T. Förster, E. Mäder, D. A. Jesson, J. F. Watts: Proc. 19th International Conference on Composite Materials (ICCM 19), Montreal, Canada, 28 July to 2 Aug. 2013