

# 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

Die prozessgeführte Strukturbildung bei der Entwicklung neuer polymerer Werkstoffe und bei der Entwicklung entsprechender Bauteile spiegelte sich im Jahr 2014 in einer Reihe von Auszeichnungen wider, die an Mitarbeiter des Instituts Polymerwerkstoffe (IPW) vergeben wurden.

So gehörte die aus der Abteilung Reaktive Verarbeitung hervorgegangene Ausgründung perfluorence GmbH zu den acht ausgezeichneten Gewinnern des deutschen Gründerwettbewerbs Weconomy 2014.

Herr Dr.-Ing. Axel Spickenheuer erhielt für seine 2014 verteidigte Dissertation „Zur fertigungsgerechten Auslegung von Faser-Kunststoff-Verbundbauteilen für den extremen Leichtbau auf Basis des variabelaxialen Fadenablegeverfahrens Tailored Fiber Placement“ den Oechsler-Preis, der für herausragende Forschungsarbeiten zur Entwicklung und Konstruktion von Bauteilen aus Kunststoffen vom Wissenschaftlichen Arbeitskreis der Universitäts-Professoren der Kunststofftechnik jährlich vergeben wird. In seiner Arbeit hat Herr Dr. Spickenheuer weit über den Stand der Technik hinausgehende Grundlagen zur Bauteilmodellierung entwickelt. Dadurch wird es möglich, das Leichtbaupotenzial von endlosfaserverstärkten Verbundwerkstoff-Bauteilen deutlich effektiver auszunutzen.

Aus der gleichen Arbeitsrichtung wurde Frau Dipl.-Ing. Amelie Leipprand für Ihre Diplomarbeit „Experimentelle und numerische Untersuchungen der Materialeigenschaften mittels Tailored Fibre Placement gefertigter unidirektionaler Faserkunststoffverbunde“ mit dem Wilfried-Ensinger-Preis für die Entwicklung und Beschreibung technischer Kunststoffe für innovative Anwendungen ausgezeichnet.

Beide Arbeiten wurden in der Abteilung Verbundwerkstoffe im Institut für Polymerwerkstoffe durchgeführt. Neuer Leiter dieser Abteilung ist seit August 2014 Herr Dr. Uwe Gohs. Als Vertreter wurden Dr. Christina Scheffler und Dr. Axel Spickenheuer benannt. Der im September 2014 von der Abteilung VW veranstaltete Thementag „Faser-Matrix-Haftung/Grenzschichtmodifizierung“ der Arbeitsgruppe „Multi-Material-Design“ des Carbon Composites (CC) e.V. wurde von über 100 Teilnehmern besucht und verdeutlichte

damit die Bedeutung des wissenschaftlichen Profils der Abteilung innerhalb des strategischen Themas.

Herr Prof. De-Yi Wang (IMDEA Madrid, Spanien) wurde Anfang 2014 als ein insbesondere mit dem Institut Polymerwerkstoffe, Abteilung Verarbeitungsprozesse eng verbundener IPF-Fellow berufen. Die wissenschaftliche Zusammenarbeit führte bereits zu einer Vielzahl gemeinsamer Publikationen zur Verbesserung der Flammfestigkeit von Kunststoffen mit Hilfe von Schichtmineral-Nanocompositen (z.B. Layered Double Hydroxide – LDH).

Ein neuer Forschungszweig mit LDH in Richtung biomedizinischer Anwendungen wurde in der 2014 erfolgreich verteidigten Dissertation von Dr.-Ing. Burak Kutlu herausgearbeitet. So konnte – in Kooperation mit medizinischen Fachkollegen – ein mit bioziden Substanzen modifiziertes LDH mittels Schmelzemischen in Polythylen eingearbeitet und zu antimikrobiell ausgerüsteten Fäden gesponnen werden (Burak K.; Schröttner, P.; Leuteritz, A.; Boldt, R.; Jacobs, E.; Heinrich, G.: Preparation of melt-spun antimicrobially modified LDH/polyolefin nanocomposite fibers, Mater. Sci. Eng., C 41, (2014), 8-16).

# Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

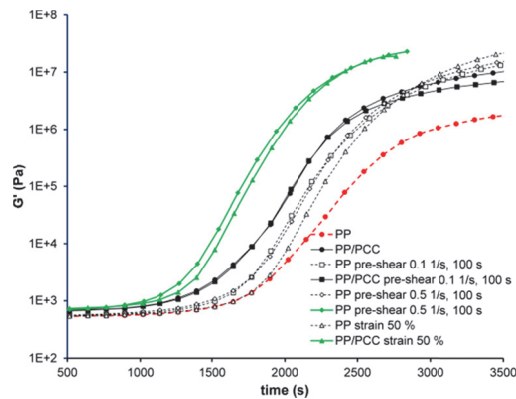
## Shear-induced shish-kebab structures in isotactic polypropylene using acicular precipitated calcium carbonate as whisker

Roland Vogel, Regine Boldt, Liane Häußler

Whiskers are considered to be an interesting alternative to carbon or short glass fibers for reinforcing thermoplastics. In our recent work [1], it was demonstrated that acicular precipitated calcium carbonate (PCC) can be used as inorganic whisker in a typically melt spinning process in order to improve the mechanical properties. A transcrystallization could be achieved in melt-spun isotactic polypropylene (iPP) fibers. The used acicular PCC possesses widely spaced nuclei on its irregularly faceted surface. Therefore no homogeneous epitaxial growth of the lamellae on the surface of the PCC could be generated. But optimum mechanical properties were found at concentration of 5 wt.-% of coated acicular PCC.

Polymer melts are subjected to various shear and extensional flow during processing such as extrusion, melt spinning or injection molding. In the case of semicrystalline polymers, as iPP, crystallization occurs during the flow and the cooling. The mechanical properties are strongly determined by the final crystalline morphology. It is well known that some highly anisotropic crystal superstructures, such as shish-kebab can be produced from the shear-oriented polymer melt.

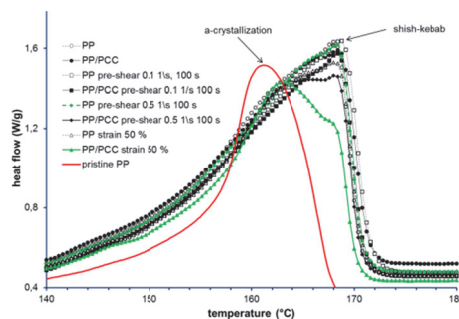
For measurements of the isothermal crystallization the samples were melted at 230 °C and annealed for 4 min at this temperature to eliminate the pristine crystalline structures. Then they were cooled with a rate of -15 K/min to the temperature of 138 °C. Then the pre-shear was applied. Oscillatory shear with a frequency of 1 rad/s was applied during cooling and under the isothermal condition at 138 °C. The strain was set to 0.5 % during cooling and for measurement of isothermal crystallization. The samples 'PP strain 50 %' and 'PP/PCC strain 50 %' were prepared without a pre-shear of the samples. But the strain amplitude was set at 50 % during cooling.



**Fig. 1:** The storage modulus of isotactic polypropylene during isothermal crystallization at 138 °C in dependence on different shear conditions. The samples PP/PCC contain 5 wt.-% acicular precipitated calcium carbonate as whisker particles.

Fig. 1 shows that the sample PP/PCC shows an earlier begin of crystallization and a faster increase of the storage modulus  $G'$  than the reference sample PP. A clear-cut influence of pre-shearing could be detected for both samples. Only the test conditions for the measurement (PP/PCC 0.1 1/s, 100 s) yielded not to a similar effect. The samples 'PP strain 50 %' and 'PP/PCC strain 50 %' were measured with a large strain amplitude during cooling and no pre-shear. They also show an earlier begin of crystallization and a faster increase of the storage modulus.

The measured samples were carefully removed from the rheometer after the isothermal crystallization. These specimens were used for thermal analysis and mechanical testing.



**Keywords**  
polypropylene  
whisker  
precipitated calcium carbonate  
shish-kebab-structure

**Fig. 2:** First heating scans of the samples in Fig.1 after isothermal crystallization

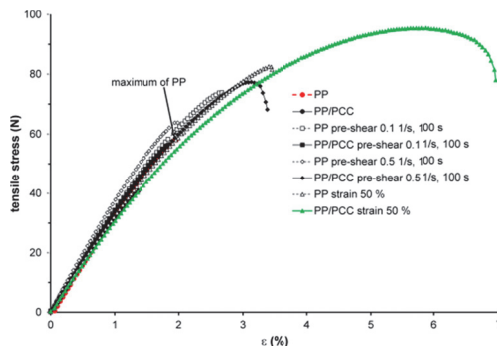
The crystallization behavior was only significantly influenced by the acicular PCC for

# Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

## Keywords

PTFE  
PEEK-PTFE-cc  
compounds  
compatibilization  
reaction  
chemical coupling

the samples 'PP/PCC pre-shear 0.5 1/s, 100 s' and 'PP/PCC strain 50 %'. The higher pre-shear conditions of these samples generate an increase of the peak of  $\alpha$ -crystallization and a decrease of the peak at 169 °C.



**Fig. 3:**  
Stress-strain curves of the micro dumbbell specimens

Varying pre-shear conditions and the addition of PCC on isothermal crystallization were used in order to improve the mechanical properties.

Maximum mechanical properties were found for the sample 'PP/PCC strain 50 %'. TEM micrographs have shown that pre-shear and addition of PCC changes the morphology of the lamellae structure.

From the results of this study, it can be concluded that maximum mechanical properties does not result from degree of crystallinity. The more important factor is the morphology of the lamellae structure.

Co-operation:

SCHAEFER KALK GmbH & Co. KG, Diez

- [1] R. Vogel, R. Boldt, M. Vucak, C. Nover, L. Häußler, H. Brünig: e-Polymers 13 (2013), 1, 300
- [2] R. Vogel, R. Boldt, M. Vucak, L. Häußler: Polym. Eng. Sci. 54 (2014), 2057-2063

## Nachweis der chemischen Kopplungsreaktion zwischen Polyetheretherketon und strahlenmodifiziertem Polytetrafluorethylen

Antje Taeger, Thorsten Hoffmann, Wladimir Butwilowski, Marcel Heller, Thomas Engelhardt, Dieter Lehmann

Polytetrafluorethylen (PTFE) ist ein Hochleistungskunststoff (HPP) mit hervorragenden antiadhäsiven Eigenschaften und wird als Festschmierstoff einer Vielzahl von Kunststoffen zur Verbesserung ihres Gleitverhaltens zugesetzt. Das PTFE liegt im Compound partikulär vor und kann, sofern es zuvor durch Strahlenmodifizierung mit -COF-, -COOH- und Perfluoralkylengruppen funktionalisiert wurde, mit den Matrixmolekülen im Compound chemische Bindungen eingehen, was zur Verbesserung der Material- und tribologischen Eigenschaften infolge der chemischen Kopplung und Kompatibilisierung führt [1].

Der direkte Nachweis einer chemischen Anbindung von Polymerketten an PTFE konnte bisher nur am Beispiel der PA-PTFE-Materialien erbracht werden [2]. Es konnte in diesem speziellen Fall die Amidbindung zwischen dem PTFE und dem PA6 IR-spektroskopisch anhand einer Modellverbindung als separate Bande bei 1708  $\text{cm}^{-1}$  detektiert werden. Üblicherweise wird der indirekte Nachweis geführt, weil die spezielle IR-Absorption für die Bindung zwischen dem PTFE und dem gekoppelten Polymer von anderen IR-Absorptionen überlagert wird, d.h. nicht in einem optischen Fenster detektierbar ist. Durch eine nasschemische Trennung vom PTFE-Mikropulver-Feststoff wird die lösliche Polymerkomponente separiert. Während die nichtgekoppelten Matrixpolymere in einem geeigneten Lösungsmittel quantitativ vom unlöslichen PTFE extrahiert werden können, sind die an das PTFE gebundenen Polymermoleküle nicht extrahierbar und demzufolge über FTIR-Spektroskopie am PTFE-Rückstand nachweisbar.

In Polyetheretherketon(PEEK)-PTFE-Compounds war der direkte Nachweis der chemischen Kopplungsreaktion anhand der (wahrscheinlich vorliegenden) Ether-Bindung zwischen dem PTFE und dem PEEK nicht möglich, da die IR-Absorption der Ether-

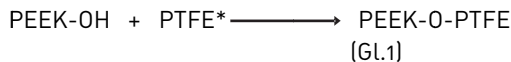
# Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Bindung im Bereich der starken Absorptionsbanden des PTFE liegt. Somit ist nur der indirekte Nachweis möglich. Auch lässt sich PEEK nicht in üblichen Lösungsmitteln lösen bzw. durch Lösungsmittel vom unlöslichen PTFE-Rückstand extrahieren. Ein erster indirekter Nachweis wurde geführt, indem die aromatischen PEEK-Matrixmoleküle durch Sulfonierung in konzentrierter Schwefelsäure in eine lösliche Sulfonsäure-Form überführt wurden, um anschließend die sulfonierten löslichen PEEK-Matrixmoleküle vom PTFE abzutrennen. Im IR-Spektrum konnten am so separierten PTFE-Feststoff sulfonierte PEEK-Reste detektiert werden. Aufgrund der Löseverhältnisse sind derartige Extraktionsprozesse kein sicherer Nachweis für eine bestehende Bindung zwischen PEEK und PTFE, so dass anhand von Modellverbindungen dieser indirekte Nachweis in einer zweiten Variante untersetzt wurde.

In den Modelluntersuchungen wurden speziell synthetisierte PEEK-Oligomere mit phenolischen Hydroxy-Endgruppen [PEEK-OH] und PTFE-Mikropulver mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden eingesetzt, was sich als innovativer Ansatz zum sicheren Nachweis der reaktiven Kopplung in Compounds aus PEEK und strahlenchemisch modifiziertem PTFE erwies [3]. Die PEEK-OH-Oligomere lösen sich im Gegensatz zu den kommerziellen PEEK-Polymeren sehr gut in Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) und alternativ in N,N'-Dimethylacetamid (DMAc). Der Nachweis der Kopplungsreaktion wurde in Lösung unter Schutzgasatmosphäre und Verwendung von Diphenylsulfon (DPhS) als hochsiedendes Lösemittel in drei Schritten durchgeführt:

1. Schmelzen und Lösen des PEEK-OH-Oligomers in DPhS bei 220 °C,
2. Zugabe des strahlenmodifizierten PTFE und Kopplung mit dem PEEK-OH nach Gleichung 1 bei 330 °C und
3. Extraktion/Abtrennung des DPhS und des ungebundenen PEEK-OH mit  $\text{CHCl}_3$  vom PTFE-Festprodukt → Probe für FTIR-Untersuchung

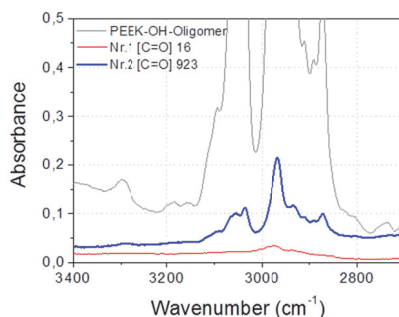
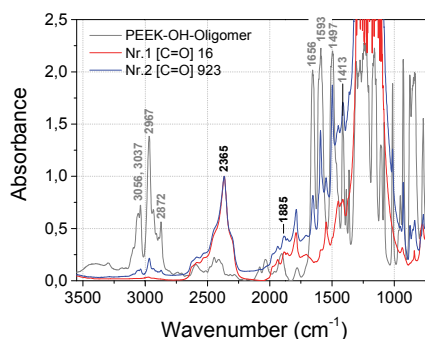
Die Kopplungsreaktion erfolgt entsprechend Gl. 1.



Dabei ist

- PEEK-OH: PEEK-Oligomer mit phenolischen Endgruppen
- PTFE\*: strahlenchemisch modifiziertes PTFE mit -COF-, -COOH- und Perfluoralkylen-Gruppen
- PEEK-O-PTFE: (wahrscheinlich) über Etherbindungen gekoppeltes PEEK-Oligomer am PTFE

Für PTFE mit geringer Funktionalisierung (Nr.1,  $[\text{C=O}]/[\text{CF}_2] \times 10^6 = 16$ ) war nach Extraktion des Rückstandes mit Chloroform eine Kopplung analytisch nahezu nicht nachweisbar. Mit der Erhöhung der Konzentration an funktionellen Gruppen (Nr.2,  $[\text{C=O}]/[\text{CF}_2] \times 10^6 = 923$ ) stieg dagegen der Anteil nicht extrahierbarer, chemisch gebundener Oligomeranteile am PTFE stark an, was über FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte, s. Abb. 1 und 2.



**Abb.1:**  
IR-Spektren der unlöslichen PTFE-Rückstände nach der Kopplungsreaktion mit PEEK-OH-Oligomeren und Extraktion mit Chloroform sowie das Spektrum des reinen PEEK-OH-Oligomer zum Vergleich Probe Nr.1: PTFE mit geringer Funktionalisierung ( $[\text{C=O}]/[\text{CF}_2] \times 10^6 = 16$ )  
Probe Nr.2: PTFE mit hohem Funktionalisierungsgrad ( $[\text{C=O}]/[\text{CF}_2] \times 10^6 = 923$ )

**Abb.2:**  
Vergrößerung des IR-Spektren-ausschnitts aus Abb. 1, Legende analog

Über die Modelluntersuchungen konnten damit reaktive Verknüpfungen zwischen funktionalisiertem PTFE und PEEK-Matrixmolekülen zweifelsfrei über IR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

# Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

**Keywords**  
electrical conductivity  
carbon nanotubes  
polymer composites  
sensor application

In chemisch gekoppelten PEEK- und allgemein Hochleistungspolymer-PTFE-Materialien werden durch diese Anbindung und Kompatibilisierung und der resultierenden verarbeitungsstabilen Morphologie die mechanischen und tribologischen Eigenschaften von Compounds weiter verbessert. Die Eigenschaften sind demzufolge nicht allein von der Zusammensetzung der Compounds abhängig, sondern werden maßgeblich von der Kompatibilisierung und damit dem Grad der Zer- und Verteilung des PTFE in der Matrix bestimmt.

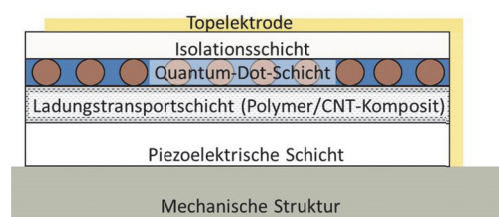
Förderer:  
Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  
Förderprogramm ‚ForMaT‘ (Forschung für den Markt im Team) als Bestandteil der BMBF-Innovationsinitiative Neue Länder  
‚Unternehmen Region‘ (FKZ.: 03F02172)

- [1] D. Lehmann, B. Hupfer, U. Staudinger, L. Häußler, D. Jehnichen, A. Janke, K. Kunze, R. Franke, I. Haase: „Reibungs- und Verschleißverhalten von chemisch gekoppelten PTFE-PA-6.6-Materialien“, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 35 (2004) 696-706.
- [2] D. Lehmann, B. Hupfer, U. Lappan, G. Pompe, L. Häußler, D. Jehnichen, A. Janke, U. Geißler, R. Reinhardt, K. Lunkwitz, R. Franke, K. Kunze: „New PTFE-polyamide compounds“, *Designed Monomers and Polymers*, 5 (2002) 2-3, 317-324
- [3] A. Taeger, T. Hoffmann, W. Butwilowski, M. Heller, T. Engelhardt, D. Lehmann: High Performance Polymers: Evidence of chemical compatibilization reaction between poly(ether ether ketone) and irradiation-modified poly(tetrafluoroethylene). *26(2)* (2014), 188-196

## Entwicklung und Prozessierung von leitfähigen Polymerkompositen mit Kohlenstoffnanoröhren für Anwendungen in optischen Sensorsystemen

Ulrike Staudinger, Thomas Michael Müller, Petra Pötschke, Brigitte Voit

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundprojektes „Kompetenznetzwerk für Nanosystemintegration – Anwendung von Nanotechnologien für energieeffiziente Sensorsysteme (nanett)“, Teilvorhaben: Leitprojekt C – Materialintegrierte Sensorik basierend auf Nanoeffekten“ wurde im IPF in der Abteilung Funktionale Nanokomposite und Blends ein auf Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) basierender leitfähiger Polymerkomposit entwickelt, welcher als Elektrode und Ladungstransportschicht in einem optischen Sensor eingesetzt werden kann. Ziel des Teilvorhabens unter der Leitung der Technischen Universität Chemnitz ist die Integration dieser Sensorik in Bauteile des Strukturleichtbaus zur Visualisierung und Speicherung von Belastungszuständen. Das Sensorschichtsystem (Abb. 1) besteht aus einer belastungsindikativen Schicht, welche temporäre mechanische Spannungen mittels eines piezoelektrisch aktiven Polymers in elektrische Ladungen umwandelt.



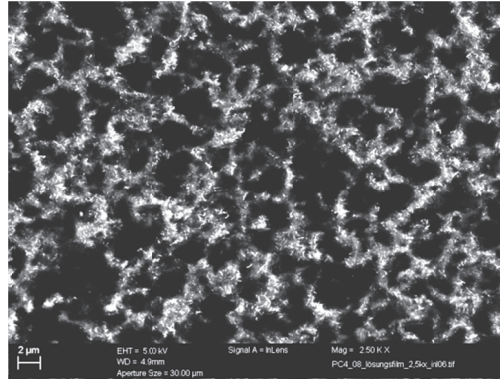
**Abb. 1:**  
Schichtaufbau eines Quantum-Dot-basierenden optischen Sensors (schematisch)

Diese werden durch den leitfähigen Polymer/CNT-Komposit zu Nanokristallen (Quantum Dots) geleitet. Derartige Kristalle besitzen eine durch ihre Größe definierte Lichtemission, welche jedoch mittels eingebrachter elektrischer Ladungen beeinflusst werden kann. In der belastungsindikativen Schicht werden die



# Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Quantum Dots durch die erzeugten Ladungen elektrisch vorgespannt und ihre Emission vollkommen unterdrückt. Durch eine angepasste elektronische Struktur im Schichtsystem aus Quantum Dots und der umgebenden leitfähigen Matrix kann durch temporäre Speicherung der Ladungen in den Quantum Dots ein Memory-Effekt erzeugt werden, welcher wiederum in einem „Belastungsgedächtnis“ des Bauteils resultieren kann. Die Polymermatrix muss hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit und Prozessierbarkeit exakt auf die Anforderungen der verschiedenen Sensorschichten eingestellt werden. Eine wesentliche Aufgabe bestand dabei in einer effektiven Verteilung und Vereinzelung der CNTs in der Polymermatrix. Über einen Schmelzprozess konnten bereits mit geringen CNT-Anteilen von ca. 0,5 Ma% leitfähige Polymerkomposite, z.B. auf Basis von Polycarbonat (PC), Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) erzeugt werden. Für die Integration solcher Komposite in eine Sensorfolie war eine Präparation aus der Lösung notwendig. In einem geeigneten Lösungsmittel wurden die Polymere gelöst und die CNTs mit Hilfe einer Ultraschallbehandlung dispergiert. Die CNT-Dispersionen müssen eine gute Stabilität aufweisen, damit Reagglomeration der CNTs während der Filmherstellung vermieden wird. Das Sedimentationsverhalten der CNTs in den Dispersionen wurde mit Hilfe einer analytischen Zentrifuge untersucht. Die Stabilität der CNTs in einem Lösungsmittel wird dabei signifikant von der CNT-Konzentration, der Ultraschallbehandlungszeit, der Zugabe an Polymer sowie der Vordispersierung der CNTs in der Polymerschmelze beeinflusst [1]. Über die Methode der Tropfbeschichtung konnten leitfähige Polymerkompositschichten mit geringen CNT-Anteilen von 2 Ma% erzeugt werden (Abb. 2), die zudem eine gute Transparenz aufweisen.



**Abb. 2:**  
REM-Aufnahme eines perkolierten CNT-Netzwerkes in einem PC/CNT-Komposit mit 2 Ma% CNTs

Um eine großflächige Herstellung der Sensorschicht zu realisieren, wurde für die Polymer/CNT-Komposite in Kooperation mit dem Institut für Physik an der TU Chemnitz sowie dem Fraunhofer IAP in Golm eine Sprühtechnologie entwickelt, um einerseits die Polymerelektroden mit der piezoelektrischen Wandlerfolie zu verbinden und andererseits die leitfähige Matrix auf die Quantum-Dot-Schicht großflächig zu prozessieren [2].

Förderer:

Bundesministerium für Bildung und Forschung

Kooperationen:

Technische Universität Chemnitz

Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme (ENAS)

Fraunhofer- Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP)

- [1] U. Staudinger, B. Krause, C. Steinbach, P. Pötschke, B. Voit: *Polymer* 55 (2014), 6335-6344
- [2] U. Staudinger, F. Lüttich, P. Thoma, O.D. Gordan, P. Pötschke, B. Voit, D.R.T. Zahn: Thin layers of electrically conductive polymer/MWCNT composites prepared by spray coating. 8th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, 16.-19.9.2014, Dresden, Germany, Proceedings, P89, ISBN 978-3-9816007-1-1

# Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

## Keywords

layered double hydroxide  
polypropylene  
nanocomposite  
UV-protection

## Lichtschutz für Polypropylen mittels Layered Double Hydroxides

Andreas Leuteritz, Burak Kutlu, Sunil Lonkar

Umwelteinflüsse induzieren Abbaureaktionen in Polymerwerkstoffen wie Polypropylen verbunden mit Eigenschaftsverschlechterung. Derartige radikalische Abbaureaktionen werden durch Licht, Sauerstoff und Wärme ausgelöst. Zur Unterdrückung dieser Reaktionen werden daher Radikalfänger (z.B. „Hindered Amine Light Stabilizer“, HALS) und organische UV-Absorber (z.B. Benzotriazole) eingesetzt. Solche Verbindungen tendieren jedoch aufgrund ihres eher polaren Charakters dazu, aus der Polymermatrix zu diffundieren und verlieren dadurch ihre Wirksamkeit. Die Verwendung von bekannten anorganischen UV-Absorbieren wie ZnO oder TiO<sub>2</sub> führt zu intransparenten Werkstoffen.

Sowohl durch Integration von Radikalfängern [1] als auch durch die Integration von UV-absorbierenden Molekülen [2] in Hydrotalkite konnten Abbaureaktionen von Polypropylen unterdrückt werden. Hydrotalkite werden aus hexagonal angeordneten Hydroxylionen gebildet, in deren Oktaederlücken Magnesium- und Aluminium-Ionen sind, wobei Carbonat in der Zwischenschicht einen Ladungsausgleich bewirkt. Verallgemeinert bezeichnet man derartige Schichtminerale als Layered Double Hydroxides (LDH) mit der Formel  $[M_{1-x}^{II} M_x^{III}(\text{OH})_6] (\text{A}^{n-})_{x/n}$ .

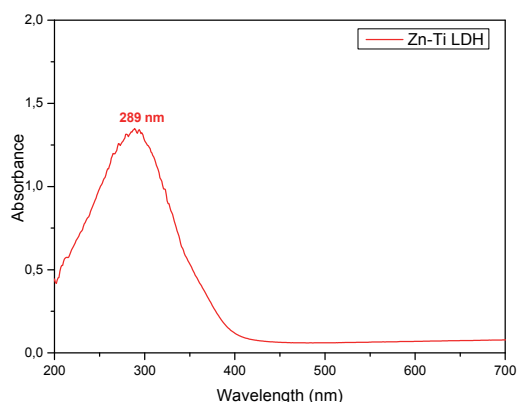
Ersatz des zweiwertigen Magnesiums durch Zn sowie des Aluminium durch Ti LDHs als UV-Absorber (vgl. Abb. 1) hergestellt und nach organischer Modifizierung so verteilt werden können, dass der Beginn der Abbaureaktionen (Induktionsperiode) um das Vierfache verzögert werden konnte [3].

Als einfaches Maß zur Bewertung der Effektivität hat sich die Ermittlung einer Induktionsperiode etabliert, womit die Zeit bis zur ersten nachweisbaren Zunahme der Carbonylbanden infolge des beginnenden Abbaus charakterisiert wird.

Im Gegensatz zu organischen Schutzagentien sind Hydrotalkit-artige Schichtminerale praktisch migrationsfrei und ermöglichen z.B. im Unterschied zu Ruß auch transparente Werkstoffe.

- [1] Lonkar, S. P.; Leuteritz, A.; Heinrich, G., RSC Advances 3 (2013) 1495-1501.
- [2] Kutlu, B.; Leuteritz, A.; Häußler, L.; Oertel, U.; Heinrich, G., Polymer Degradation and Stability 102 (2014) 9-14.
- [3] Leuteritz, A., The 1st Joint Turkish - German Workshop on Polymeric Nanocomposites. - Istanbul, Türkei, 29.08.2014 - 31.08.2014

Abb. 1:  
Bestimmung der Induktionsperiode von Polypropylen sowie modifiziertem und unmodifiziertem ZnTi-LDH



Kürzlich ist es gelungen zu zeigen, dass Hydrotalkit-artige Schichtminerale durch

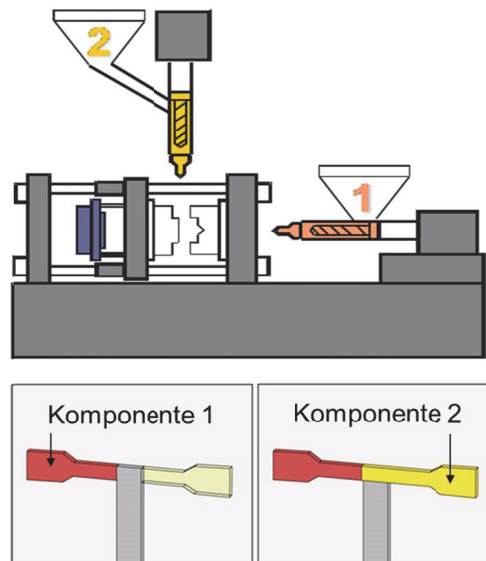
# Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

## Spritzgießbedingte Grenzschichtmorphologie und resultierende mechanische Eigenschaften

Ines Kühnert, Martin Zimmermann, Matthieu Fischer

Mit dem Montagespritzgießverfahren lassen sich Werkstoffverbunde kosteneffektiv in Großserie realisieren. Kunststoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften (z. B. mechanische, elektrisch oder/und thermisch leitende, optische und haptische Eigenschaften), aber auch Kunststoffe mit anderen Werkstoffen (z. B. Metall, Glas) können so miteinander kombiniert werden. Je nach Werkstoffverträglichkeit und Anforderung an den Kontaktbereich sind stoff-, form- oder kraftschlüssige Verbunde herstellbar. Vorteile der speziellen Spritzgießtechnologie bestehen in der ressourcenschonenden Werkstoffnutzung, der nahezu freien Formgebung von Kunststoffen und insgesamt kürzeren Prozessketten bis zum fertigen Produkt.

Beim Spritzgießen werden zwei Kontaktflächenarten thermodynamisch unterschieden: Bindenähte werden durch Mehrfachguss beim Formfüllvorgang in großen komplexen Bauteilen gebildet und sind kaum vermeidbar. Das Zusammentreffen mindestens zweier so getrennter Schmelzeströme mündet entweder in einen stumpfen, stagnierenden Schmelze-Schmelze-Kontakt oder in eine nach der Vereinigung parallel weiter strömende sog. Fließnaht. Die Grenzschichten in Mehrstoff-Spritzgießteilen werden dagegen im mehrstufigen Montagespritzgießverfahren als Schmelze-Feststoff-Kontakt definiert erzeugt. In diesem Fall wird erst ein sog. Vorspritzling hergestellt, danach ein Teil der erstarrten Oberfläche freigestellt (z. B. durch Kernzug in geschlossenem Werkzeug, Abb. 1) und anschließend die zweite Kunststoffschmelze heiß mit der freigewordenen Oberfläche überströmt.



Durch die erneute Erwärmung der Oberflächenschicht können chemisch-physikalische Haftmechanismen induziert werden, die werkstoff-, konstruktions- und prozessabhängig zu unterschiedlich hohen Verbindungsfestigkeiten führen.

Es ist nach wie vor eine große Herausforderung, eine Korrelation zwischen der polymerwerkstoff- und prozessbedingten Grenzschichtbildung sowie der optimalen Bindenaht- und Verbundfestigkeit herzustellen. Darüber hinaus sind Modellversuche an einfachen Kontaktgeometrien zur Auswahl der geeigneten Werkstoffpaarung, deren Herstellung und Funktionalität kaum auf die konstruktiv komplexere Situation im Produkt übertragbar. Diese Tatsache ist u. a. der noch unvollständigen Kenntnis von Prozess-Struktur-Eigenschaft-Beziehung in verschiedenen Skalen geschuldet. Daher widmen sich aktuelle Arbeiten in unserer Gruppe der grundlegenden Untersuchung von prozessgeführter Strukturbildung beim Spritzgießen und den entstehenden Grenzschichten. Zusammen mit einer systematischen Analyse des Verarbeitungsverhaltens von amorphen, teilkristallinen und gefüllten Thermoplasten werden neue Prüfmethode entwickelt, um das Versagensverhalten der Verbunde besser zu verstehen.

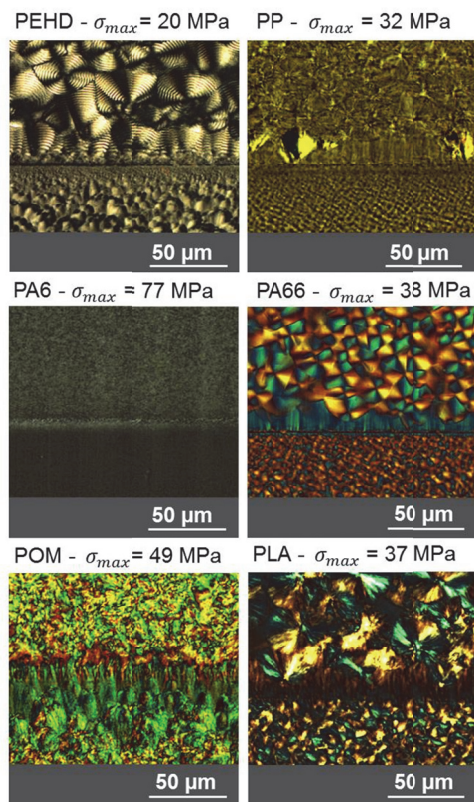
**Keywords**  
interface  
interface  
weld line  
injection moulding  
semi-crystalline  
morphology  
bonding strength

**Abb. 1:**  
oben: Montagespritzgießmaschine mit zwei Plastifizieraggregaten (schematisch);  
unten: Zwei-Stufen-Verfahren - Beispiel für Verfahrensprinzip mit Kernzug für Zugstabprobekörper



# Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

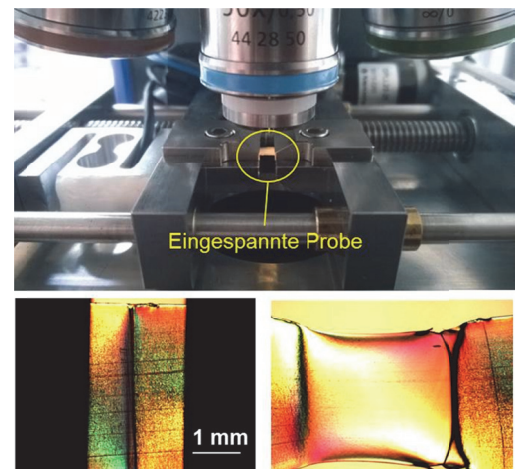
Die spritzgießbedingten Grenzschichtstrukturen sind je nach Polymerwerkstofftyp unterschiedlich ausgeprägt (Abb.2).



**Abb. 2:** Polarisationslichtmikroskopische Aufnahmen, Dünnschnitte: im Montagespritzgießen erzeugte monopolymere Grenzschichtmorphologie und optimierte Verbundfestigkeit

In unseren Grundlagenuntersuchungen wurden deshalb zunächst teilkristalline Thermoplaste desselben Typs im Kernzugverfahren verbunden, um den Werkstoff- und Prozesseinfluss auf Bindaht- bzw. Verbundfestigkeit unabhängig von der chemisch-physikalischen Verträglichkeit zu bestimmen. Im Zugversuch wurden die Grenzschichtproben mit Proben ohne Störstelle verglichen. Die Ergebnisse zu Prozessfenstern und entsprechender Morphologieausprägung lassen wertvolle Rückschlüsse auf den Einsatz dieser Thermoplaste entweder als Vorspritzling oder überspritzende Komponente zu. Im Montagespritzgießverfahren muss die erste Oberflächenschicht so gestaltet sein, dass bei Kontaktherstellung mit der weiteren Komponente die notwendigen Haftmechanismen thermodynamisch effektiv initiiert werden können.

Etablierte mechanische Prüfverfahren ermöglichen nur integrale Aussagen zur Verbundfestigkeit. Es ist jedoch aus eigenen Arbeiten zur Bruchflächenanalyse bekannt, dass entscheidende Informationen zum Versagen auslösenden Gebiet lokal verborgen sind. In Zusammenarbeit mit der Professur Kunststoffe (TU Chemnitz) und der Forschungstechnik des IPF wurde deshalb eine neue Vorrichtung entwickelt, die zur Prüfung von Dünnschnitten der Grenzschichtbereiche genutzt werden kann. Erstmals werden unter dem Polarisationsmikroskop detaillierte Einblicke in das strukturbedingte Versagensverhalten der Grenzschichten erlaubt. Mit diesem grundlegenden Ansatz soll schrittweise eine skalenübergreifende Aufklärung zunächst an teilkristallinen Thermoplastverbunden erfolgen. In Abb. 3 werden die Prüfvorrichtung und Aufnahmen zum Ausgangs- sowie Deformationszustand für einen monopolymere Verbund aus Polypropylen gezeigt.



**Abb. 3:** oben: Prüfvorrichtung mit Probe unter Mikroskop positioniert; unten: polarisationsoptische Aufnahmen, Dünnschnitt (Polypropylen); unten links: Ausgangszustand vor Zugversuch; unten rechts: deformierte Probe während Zugversuch

# Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Kooperationen:  
Technische Universität Chemnitz, Professur Kunststoffe,  
Université de Bretagne Sud, Frankreich

- [1] Ehrenstein, G. W. (Hrsg.): Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik. Hanser Verlag, 2004.
- [2] Schmachtenberg, E.; Johannaber, F.: Montagespritzgießen – Verfahrensprinzipien und Definition. In: Schuck, M.; Kühnert, I.; Schmachtenberg, E. (Hrsg.): Montagespritzgießen. Formschluss – Kraftschluss – Stoffschluss. Erlangen. 2007, S. 1-18
- [3] Haufe, A.; Kühnert, I.; Mennig, G.: Zum Einfluss strömungsinduzierter Fehlerstellen auf das Versagensverhalten in spritzgegossenen Kunststoffbauteilen. Gummi Fasern Kunststoffe 52 (1999) 5, S. 354–357
- [4] Kühnert, I.: Grenzflächen beim Mehrkomponentenspritzgießen. Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 2005
- [5] Kuhmann, K.: Prozess- und Materialeinflüsse beim Mehrkomponentenspritzgießen. Dissertation, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, 1999
- [6] Kühnert, I., Pomsch, I.: Morphology and strength of injection molded parts with interfaces. Tagungsbeitrag, SPE-ANTEC, 2011
- [7] Kühnert, I., Schönfeldt, A.: Correlation between interfacial morphology, strength and Process parameters. Tagungsbeitrag, SPE-ANTEC, 2012
- [8] Kühnert, I., Fischer, M., Ausias, G.: Influence of Interfaces/ weld lines on fracture behavior of polypropylene specimens related to material properties. Tagungsbeitrag, SPE-ANTEC, 2013

## Entwicklung funktionsintegrierender endlofaserverstärkter Polypropylen-Glasfaser-Verbundwerkstoffe

Niclas Wiegand, Harald Brüinig, Edith Mäder

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches (SFB) 639 „Textilverstärkte Verbundkomponenten für funktionsintegrierende Mischbauweisen bei komplexen Leichtbauanwendungen“ werden am IPF in enger Kooperation mit Instituten der Technischen Universität Dresden grundlegende Forschungsarbeiten zu endlofaserverstärkten Polypropylen-Glasfaser-Verbundwerkstoffen durchgeführt. Seit Beginn des SFB im Jahr 2004 wird das Teilprojekt A1 (Kurztitel: Online-Hybridgarnspinnen / Funktionale Grenzschichten) bearbeitet. In den Jahresberichten wurde bereits kontinuierlich über diese Arbeiten berichtet. Beginnend mit den technologischen Grundlagen sowie dem Aufbau der Pilotanlage zum Online-Hybridgarnspinnen von Glasfaser- und Thermoplastfilamenten, wurde systematisch darauf aufbauend an der Entwicklung von Hybridgarnen für effektive Verbundeigenschaften sowie zu grundlegenden Aspekten zu funktionalen Grenzschichten und zum Grenzschichtsensor (spezielle Schlichtekomponenten, Dispergierung von Carbon Nanotubes (CNTs) in wässrigen Medien, Wechselwirkung der Nanopartikel mit Tensiden) gearbeitet.

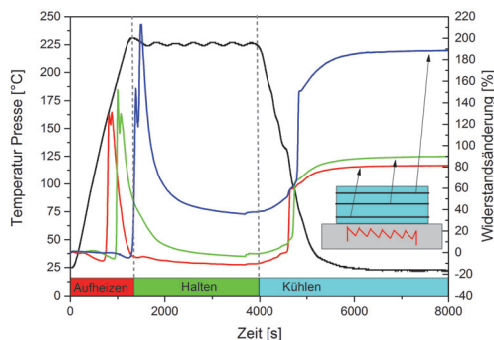
Seit 2012 wird gemeinsam mit dem Institut für für Textilmaschinen und Textile Hochleistungswerkstofftechnik (ITM) der TU Dresden an dem Teilprojekt B1 (Kurztitel: Nähtechnische Montage) gearbeitet. Zielstellung dieses Teilprojektes ist die Entwicklung und Realisierung konfektionstechnischer Prozesse für Polypropylen-Glasfaser-Strukturen mit lokal veränderlicher Nachgiebigkeit sowie Schlagzähigkeit durch belastungsgerechte Gradientenvernetzung zähmodifizierter PP-Folien mittels energiereicher Elektronen. Damit besteht die Möglichkeit, form- und steifigkeitsangepasste generische Komponenten für den Demonstrator zu entwickeln und umzusetzen.

Schwerpunkt der aktuellen Forschungsarbeiten im Teilprojekt A1 ist die Funktionalisierung der Grenzschichten in Hybridgarn-

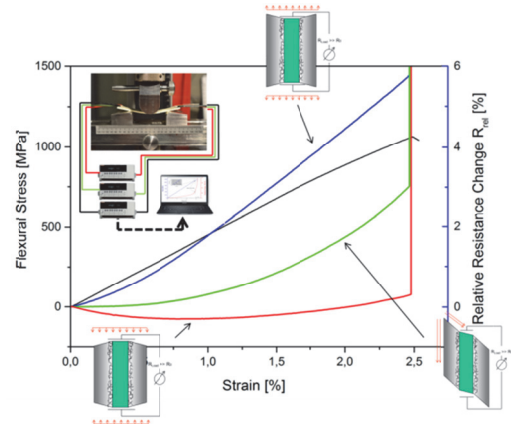
# Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Textil-Thermoplast-Verbunden durch gezielten Einsatz von CNTs. Dabei steht die Entwicklung elektrisch leitfähiger Grenzschichten im Vordergrund, die neuartige Möglichkeiten der Verbundwerkstoffcharakterisierung gestatten. Aktuelle Forschungsarbeiten fokussieren auf die Erarbeitung werkstofflicher und messtechnischer Grundlagen für die Charakterisierung der Verbundbildung sowie die Strukturüberwachung des konsolidierten Verbundbauteils. Hierbei wird ein ganzheitlicher Ansatz verfolgt, d. h. der Grenzschichtsensor, der für die Charakterisierung der Verbundbildung verwendet wird, kann im nächsten Schritt auch für die Bauteilüberwachung genutzt werden. Exemplarisch ist das Verhalten mehrerer Grenzschichtsensoren während der Konsolidierung von Polypropylen-Glasfaser-Verbundwerkstoffen in Abb. 1 gezeigt. Zur Überwachung der Konsolidierung wurden 3 Sensoren über die Dicke eingebracht, wobei in Abhängigkeit von der Werkzeugoberfläche die Aufheizung und damit Widerstandsänderung sensitiv detektiert wird. Um eine hohe Verbundqualität zu erzielen, bedarf es einer homogenen Temperaturverteilung gefolgt von der Interdiffusion zwischen Matrixpolymer und Schlichte. Anhand der elektrischen Widerstandsänderungen können sowohl das Schmelzen in der Aufheizphase als auch die Kristallisation beim Kühlen in-situ lokal detektiert werden.

**Abb. 1:**  
Verhalten mehrerer Grenzschichtsensoren während der Konsolidierung von Polypropylen-Glasfaser-Verbundwerkstoffen



Die Möglichkeit einer Bauteilüberwachung ist anhand eines Biegeträgers in Abb. 2 gezeigt.



**Abb. 2:**  
Schematische Darstellung der Bauteilüberwachung am Beispiel eines Biegeträgers

Jeweils ein Sensor wurde an den Positionen der höchsten Zug-, Druck- und Schubspannungen integriert. In Abhängigkeit von der Beanspruchung treten unterschiedliche elektrische Widerstände in den Grenzschichtsensoren auf. Die betragsmäßig größten Änderungen treten bei der Zugbeanspruchung der Glasfasern auf. Die Schubbeanspruchung führt zu einem exponentiellen Anstieg des Widerstands. Im Gegensatz dazu verringert sich der Widerstand im elastischen Bereich der Biegung bei Druck entlang der Fasern. Sobald die ersten irreversiblen Schädigungen im Prüfkörper beginnen, steigt auch bei der Druckbeanspruchung der Widerstand an.

# Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

## Verwendung matrixvorimprägnierter Fasern im Tailored Fibre Placement-Verfahren

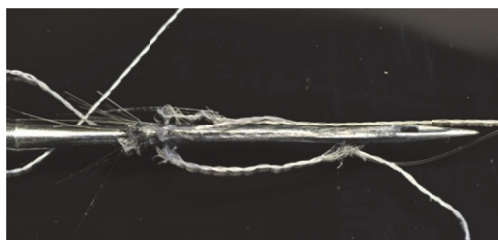
Axel Spickenheuer, Kai Uhlig

Das im IPF entwickelte Tailored Fibre Placement (TFP)-Verfahren ist eine Technologie zur effizienten, endkonturnahen Fertigung von Faserhalbzeugen (Preforms) mit variabel-axialer Faserorientierung für Bauteile aus Faser-Kunststoff-Verbunden (FKV) mit Endlosfaserverstärkung. Bisher ist das TFP-Verfahren nur für die Verarbeitung trockener, nicht matrixvorimprägnierter textiler Verstärkungsfasern in Rovingform geeignet. Im Rahmen des noch bis 11/2015 laufenden BMBF Wachstumskerns *highSTICK plus* wurden vom IPF technologische Lösungen und werkstoffliche Grundlagen zur Verarbeitung matrixvorimprägnierter Rovings auf Epoxidharzbasis auf einer TFP-Anlage erarbeitet. Weiterhin am Projekt beteiligte Unternehmen und Institutionen sind die Dietrich Wetzell KG, das Sächsische Textilforschungsinstitut Chemnitz, die Firma IFC Composite GmbH und die Firma KSL Keilmann Sondermaschinenbau GmbH.

Die Motivation zur Weiterentwicklung der TFP-Technologie liegt in der Einsparung des bei trockenen TFP-Preformen nachgelagerten Prozessschrittes der Matrixinfiltration. Die hierfür notwendigen Werkzeuge und Infiltrationsanlagen sind technologisch aufwendig und teuer. Die Verwendung vorimprägnierter Rovings erlaubt dagegen den Einsatz vergleichsweise einfacher Presswerkzeuge zur Bauteilherstellung. Weiterhin kann der Faservolumengehalt bereits im Roving eingestellt werden. Statt einer diskontinuierlichen Preforminfiltration wird der Verstärkungsfaden über eine kontinuierliche Rovingimprägnierung mit Matrixmaterial versehen.

Das adaptierte Verfahren wird aufgrund des verwendeten Prepreg-Rovingmaterials als Tailored Prepreg Placement (TPP) bezeichnet. Bisher ist die Verarbeitung von Halbzeugen, die mit Epoxidharz vorimprägniert sind, im TFP-Prozess bzw. in textiltechnischen Prozessen allgemein nicht möglich gewesen. Die Gründe hierfür liegen in der Klebrigkeit (Tack) und der geringen Viskosität der standardmäßig verwendeten Matrixsysteme.

Die am Stichbildungsprozess beteiligten Maschinenteile werden mit den Harzsystemen benetzt und verkleben rasch und merklich (vgl. Abb. 1).



Bei der sticktechnischen Fadenablage kommt es dadurch bereits nach wenigen Sekunden zum Riss des Ober- oder Unterfadens. Weiterhin ist die Handhabung solcher Prepregs schwierig und die Lagerfähigkeit bei Raumtemperatur ist nicht gegeben. Im Rahmen des Projektes hat das IPF die Aufgabe, die notwendigen Eigenschaften geeigneter Matrixsysteme für den TPP-Prozess zu identifizieren und ein geeignetes kommerziell erhältliches Matrixsystem zu ermitteln, um im Labormaßstab Prepregrovings herzustellen und diese hinsichtlich des Einsatzes im TPP-Prozess zu untersuchen.

Essentiell für die Eignung eines Prepreg-Rovings im TPP-Prozess ist eine ausreichende Flexibilität, ein geringer Tack und die Verarbeitbarkeit des Matrixmaterials bei Raumtemperatur (RT = 20 °C). Außerdem wurden weitere technologische Anforderungen durch einen Projektpartner, der im TPP-Verfahren hergestellte Bauteile kommerziell einsetzen möchte, im Vorfeld definiert. So muss die Glasübergangstemperatur des Matrixsystems für den Einsatz in Strukturbauteile mind. 120 °C betragen und das Matrixsystem soll bei Raumtemperatur mehrere Tage lagerfähig sein. Dieses Eigenschaftsprofil lässt sich z. B. mit 2- oder 3-Komponenten-Harzsystemen erreichen, die zunächst im B-Stage-Zustand ein Vorkondensat bilden. Im Matrixsystem befindet sich dann bei Raumtemperatur noch eine latente Härterkomponente, die als Feststoff vorliegt und nur an der Phasengrenze reagiert. Bei höheren Temperaturen erfolgt eine Homogenisierung der einzelnen Bestandteile

**Keywords**  
tailored fibre placement  
prepreg  
tailored prepreg  
placement

**Abb. 1:**  
TPP-Versuche auf IPF-Anlage (T = 25 °C) - Nähfadenverklebung an der Nadel bei Verarbeitung kommerziell erhältlicher Prepreg Gewebe (Fa. TCR) - die Stichbildung ist nicht reproduzierbar möglich



# Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

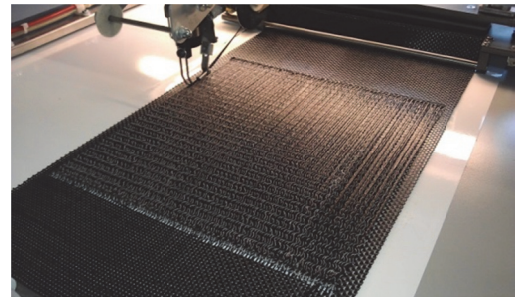
und die funktionellen Gruppen können mit den Harzbestandteilen endvernetzen. Die Fa. Huntsman bietet hierfür geeignete Komponenten an. Als am besten geeignet zeigte sich die Kombination Huntsman Araldite LY 5150/ Aradur 1571 / Hardener XB 3471. In einer Parameterstudie wurden die Anteile der Härterkomponenten variiert, um ein ausgewogenes Verhältnis aus minimalem Tack und noch ausreichender Flexibilität zu realisieren. Weiterhin wurde die Lagerfähigkeit des Systems durch DSC-Untersuchungen bestimmt. Die Herstellung des Vorvernetzungsstates im Matrixsystem erfordert eine Temperierung von etwa 90 °C bei 3 min Haltezeit. Die Versuchsanlage zur Rovingimprägnierung des Projektpartners IFC besitzt eine entsprechende Temperierzone. In Kooperation mit dem IPF wurde daher die Herstellung von Prepreg-Rovings bei der Firma IFC durchgeführt (vgl. Abb. 2).



**Abb. 2:**  
Herstellung eines  
Prepreg-Glasfaserrovings  
auf der Versuchsanlage  
zur Rovingimprägnierung  
beim Projektpartner IFC  
Composite GmbH

Eine weitere Prozessoptimierung, die den sich einstellenden Faservolumengehalt betrifft, wird bis zum Projektende abgeschlossen sein. Neben dieser Entwicklung bietet die Fa. Mitsubishi Rayon seit 2014 einen Prepreg-Roving mit einem ähnlichen Eigenschaftsprofil kommerziell an. Diese als Towpreg bezeichneten Rovings wurden ursprünglich für Wickelanwendungen entwickelt. Sowohl mit den kommerziell erworbenen als auch im Projektrahmen hergestellten Prepreg-Rovings konnten erfolgreich TPP-Versuche durchgeführt werden. Bei

Temperaturen von max. 20 °C ist die TPP-Technologie auch bei hohen Ablagegeschwindigkeiten prozesssicher (vgl. Abb. 3).



**Abb. 3:**  
TPP-Prozess auf einer Anlage der Dietrich Wetzel KG – Ablage eines Prepreg-Kohlefaserrovings (Newport Towpreg, Matrix HMT 701) auf einem vorimprägnierten Kohlegewebe

Matrixdepositionen an den stichbildenden Maschinenelementen konnten nicht festgestellt werden (vgl. Abb. 4).



**Abb. 4:**  
TPP-Prozess mit Prepreg-Roving auf der Anlage der Dietrich Wetzel KG - Nadel nach ca. 14.000 Stichen – keine Matrixdepositionen sichtbar

Mechanische Tests an daraus hergestellten UD-Laminaten zeigten praktisch keinen Unterschied zu Referenzprüfkörpern, die auf Basis klassischen TFP-Preformen gefertigt wurden. Im Rahmen des Projekts ist abschließend die Fertigung und Prüfung von Subkomponenten und eines Demonstratorbauteils vorgesehen. Als Demonstratorbauteil ist eine Koppelscheibe für Windkraftanlagen durch das Projektkonsortium definiert und eine TPP-Variante am IPF entwickelt worden. In Abb. 5 ist ein mit dem TPP-Verfahren hergestelltes Segment der Koppelscheibe mit variabel-



# Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

axialem Fadenverlauf und metallischen Inserts dargestellt. Im verbleibenden Projektzeitraum soll ein funktionsfähiger Demonstrator am IPF gefertigt und beim Projektpartner IFC geprüft werden.

Mit Hilfe der Entwicklungsarbeit am IPF konnte erstmalig gezeigt werden, dass die TFP-Technologie sich auch zur Ablage von vorimprägniertem Rovingmaterial eignet. Zukünftig können somit variabelaxiale, beanspruchungsgerechte FKV-Strukturen mit duromerer Matrix kostengünstiger als bisher hergestellt werden.



**Abb. 5: Am IPF durch Pressen hergestelltes TPP-Segment einer Koppelscheibe mit metallischen Inserts**

- [1] Uhlig, K.; Spickenheuer, A.; Heinrich, G.:  
Funktionalisierte Prepregs -  
Ressourcenschonende Verwendung von  
Prepregs zur Fertigung von hoch  
beanspruchten, endlosfaserverstärkten  
Composite-Bauteilen. -  
Strickereitechnologie für Zukunftsmärkte  
- Wachstumskern highStick plus. -  
Chemnitz, 16.05.2017

Förderer:  
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Kooperation:  
IFC Composite GmbH  
Dietrich Wetzels KG  
Sächsisches Textilforschungsinstitut Chemnitz  
KSL GmbH