

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien



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



Prof. Dr. Andreas Fery
Tel. 0351 4658-225
fery@ipfdd.de

Die Bedeutung der prozessgeführten Strukturbildung bei der Entwicklung neuer polymerer Funktionswerkstoffe und bei der Entwicklung entsprechender Bauteile spiegelte sich auch im Jahr 2016 in einer Reihe von Auszeichnungen wieder, die an Mitarbeiter des Instituts Polymerwerkstoffe (IPW) vergeben wurden. Hervorzuheben ist z. B. die Auszeichnung von Herrn Dr. Nguyen Hoai An Tran mit dem renommierten Paul-Schlack-Chemiefaser-Preis. Gewürdigt wurde Herr Tran für seine Dissertation "Melt spinning and characterization of biodegradable micro- und nanofibrillar structures from poly(lactic acid) and poly(vinyl alcohol) blends", deren Ergebnisse sich auch in einer Serie von Publikationen widerspiegeln (in 2016: J. of Appl. Polym. Sci. 133, Art.No. 44257-44259). Die Übergabe des nach dem Erfinder der Polyamidfaser Perlon benannten Preises der Europäischen Chemiefaserindustrie erfolgt am 20. September auf der 55. Chemiefasertagung Dornbirn/Österreich. Yvonne Spörer erhielt für ihre Diplomarbeit „Morphologiebildung und Eigenschaftsprofil in spritzgegossenen Polyethylenformteilen mit und ohne Bindaht“ den diesjährigen Wilfried-Ensinger-Preis des Wissenschaftlichen Arbeitskreises der Universitäts-Professoren der Kunststofftechnik (WAK). In ihrer Diplomarbeit hat Frau Spörer untersucht, wie sich die prozessbedingte kristalline Morphologie auf das mechanische Versagensverhalten des Werkstoffs Polyethylen auswirkt. Generell wurde in 2016 durch eine Reihe von weiteren Veröffentlichungen sichtbar gemacht, dass die Technologie des Spritzgießens im ST4 als eine Basistechnologie der Kunststoffverarbeitung vielfältige neue prozesstechnische Herausforderungen, innovative Charakterisierungsmethoden und neuartige Anwendungen impliziert (z. B. in 2016: Macromol. Mat. Eng. 301, 160; J. of Appl. Polym. Sci. 133, Art.No. 43608; Macromol. Rapid Comm. 301, 648). In der Gruppe Fery konnten neue AFM-basierte Techniken zur direkten Messung der Wechselwirkungen von Einzelfasern etabliert werden (Polymer 2016, ACS Appl. Mat. Int. 2016). Auch mikrofluidische Technologien eignen sich zur prozessgeführten Strukturbildung. So wurden in der Gruppe Thiele (Leibniz Research Cluster) in Zusammenarbeit mit der Gruppe Fery Hydrogelpartikel mit definierten mechanischen Eigenschaften assembliert und mittels

AFM Techniken mechanisch charakterisiert (Macromol. Chem. Phys. 2016). Diese Partikel finden Anwendungen in der zellfreien Biotechnologie und werden im Rahmen des Graduiertenkollegs 1865 „Hydrogel-basierte Mikrosysteme“ genutzt. Wichtige Ergebnisse der prozessgeführten Materialentwicklung am IPF spiegeln sich auch 2016 in zahlreichen Veröffentlichungen gemeinsam mit den IPF-Fellows wieder. Herr Professor H. Khonakdar (Teheran) wurde in diesem Jahr zum IPF-Fellow ernannt. Gewürdigt wurden damit auch die bisher in über 80 Publikationen gemeinsam mit Kollegen der Abteilung Verarbeitungsprozesse (VP) dargestellten Arbeiten, insbesondere zur Entwicklung und Erforschung thermoplastischer Blendsysteme. Professor De-Yi Wang (Madrid) wurde als IPF-Fellow wiederernannt. Zudem erhielt er in diesem Jahr die Ernennung zum Fellow der Royal Society of Chemistry (UK) aufgrund seiner zusammen mit dem IPF durchgeführten herausragenden Arbeiten zur verbesserten Flammfestigkeit von Kunststoffen, Elastomeren und Textilgeweben (z. B. Chem. Eng. J. 294, 167 [2016]). Unser Glückwunsch! Die Arbeiten zur prozessgeführten Entwicklung von Faser-Kunststoff-Verbunden (FKV) erlebten ebenfalls eine herausragende Würdigung. Den in diesem Jahr von JKL Kunststoff Lackierung GmbH (Ottendorf-Okrilla) geförderten Innovationspreis des IPF erhielten im April 2016 Dr. Axel Spickenheuer, Dr. Lars Bittrich, Kai Uhlig, Emanuel Richter und Nicole Schneider für die Entwicklung neuartiger computergestützter Methoden zur Auslegung, Optimierung und Fertigung von hochbelastbaren, variabel-axialen FKV-Bauteilen. Die preisgekrönten Entwicklungen, insbesondere die Softwareprogramme AOPS und EDOpath, stellen erstmals für die ganze Prozesskette zur Herstellung von FVK-Bauteilen mit variabel-axialer Anordnung der Verstärkungsfasern ingenieurtechnische Softwarewerkzeuge zur Verfügung, die eine effektive Auslegung und Fertigung solcher steifigkeits- und festigkeitsoptimierter Bauteile erlauben.

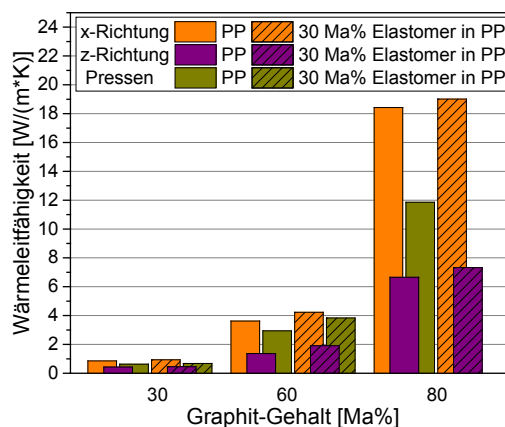
Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Hochgefüllte Komposite für Bipolarplatten und Wärmetauscher

Beate Krause, Petra Pötschke

Umfangreiche Untersuchungen zur Entwicklung von hochgefüllten elektrisch und thermisch leitfähigen Materialien mit dem Ziel ihrer Anwendung als Bipolarplatte in Brennstoffzellen oder Redox-Flow-Batterien sowie als Materialien für Wärmetauscher in Blockheizkraftwerken wurden im Rahmen eines öffentlich geförderten Verbundprojektes durchgeführt. Materialseitig bildete dabei Polypropylen (PP) die Matrix. Es wurden neuartige Rezepturen von Kunststoffkompositen entwickelt, die neben kohlenstoffbasierten Füllstoffsystemen (bis zu 90 Ma %, ca. 45 Vol %) auch eine elastomere Komponente enthalten. Der Einsatz einer elastomeren Komponente erfolgte mit dem Ziel, die Sprödigkeit des Materials zu verringern ohne dabei die elektrische und thermische Leitfähigkeit zu reduzieren. Zunächst wurden in Schmelzemischuntersuchungen im Kleinstmengenmaßstab PP-Komposite mit verschiedenen Typen von Graphit, expandiertem Graphit, Graphennanoplatelets (GNP), Kohlenstofffasern (CF), Kohlenstoffnanoröhren (CNT), Ruß, Bornitrid und deren Mischungen (bis 10 Vol%) hinsichtlich der Erhöhung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit im Vergleich zum reinen PP charakterisiert [1]. Für PP-Komposite mit expandiertem Graphit konnten die höchsten Wärmeleitfähigkeiten mit bis zu 1,2 W/(m·K) (5 Vol % Füllstoff) bzw. 2,3 W/(m·K) (10 Vol %) gemessen werden. Gleichzeitig wurde ein gewünscht niedriger elektrischer Volumenwiderstand von 80 bzw. 4 Ohm cm erreicht. Für Füllstoffmischungen (bis 7,5 Vol %) in PP wurden synergistische Effekte bezüglich der elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten gefunden, wenn GNP, CNT und CF gemischt wurden [1]. Jedoch konnten in den Füllstoffkombinationen (bis 10 Vol %), die Graphit und Ruß bzw. expandiertes Graphit und Ruß, Graphit oder GNP enthielten, niedrigere Wärmeleitfähigkeiten und höhere elektrischen Volumenwiderstände im Vergleich zu den PP-Kompositen mit reinem expandiertem Graphit gemessen werden. Die Ergebnisse aus den Kleinstmengenversuchen wurden im Upscaling-Prozess am Institut für Kunststoffverarbeitung der RWTH

Aachen auf einen Laborextruder Coperion ZSK 26 Mc übertragen, bei dem Komposite mit bis zu 90 Ma % Graphit bzw. expandiertem Graphit hergestellt wurden. In diesen Versuchen wurde auch ein Teil des PP durch eine elastomere Komponente ersetzt. In mechanischen Untersuchungen zeigte sich für Komposite mit 80 Ma % Graphit, dass der Einsatz von 30 Ma % Elastomer in der polymeren Komponente zu einer Steigerung der Schlagzähigkeit auf 220 %, einer Reduzierung der Biegefestigkeit auf 40 % und einer Steigerung der Biegedehnung auf 460 % führen im Vergleich zu einem Komposit ohne Elastomer. Durch den Zusatz der Elastomerkomponente konnte gleichzeitig die Verarbeitbarkeit im Vergleich zu bisherig eingesetztem PP/Graphit-Material deutlich verbessert werden [2, 3]. Des Weiteren hatte die Elastomerzugabe keinen reduzierenden Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit, jedoch stieg der elektrische Widerstand mit dem Elastomeranteil leicht an. Im Hinblick auf die Weiterverarbeitung des hochgefüllten Materials zu Demonstratorbauteilen mittels Pressen oder Spritzguss wurden richtungsabhängige Messungen der thermischen Leitfähigkeit durchgeführt (Abb. 1) [4].



Keywords
bipolar plate
highly filled polymers
thermal conductivity
electrical conductivity

Abb. 1:
Richtungsabhängige
Wärmeleitfähigkeit an PP-
bzw. PP/Elastomer-
Graphit-Kompositen [4]

An spritzgegossenen Platten (76 x 26 x 2 mm³) wurde die Wärmeleitfähigkeit einerseits senkrecht zur Spritzgießrichtung (z-Richtung) und andererseits in Spritzgießrichtung (x-Richtung) bestimmt. Die Zusammenstellung der Ergebnisse zeigte, dass die Wärmeleitfähigkeit in Spritzgießrichtung signifikant höher ist als senkrecht dazu. Dieser Effekt lässt sich mit einer starken Orientierung der Graphitplättchen in Spritzrichtung während des Spritzgießprozesses erklären. Beim Herstellen der Probeplatten durch Pressen wurden die Graphit-Partikel weniger stark orientiert und

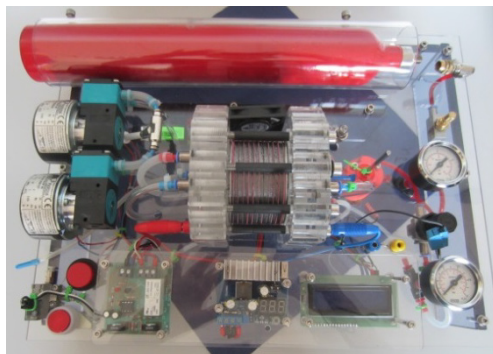
Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

die Wärmeleitfähigkeiten der Komposite, gemessen durch die Platte, lagen zwischen den Werten der beiden Messrichtungen der spritzgegossenen Proben. Für höhere Graphit-Gehalte waren die diskutierten Trends deutlicher ausgeprägt. Ein signifikanter Einfluss des EPDM-Anteils auf die Wärmeleitfähigkeit war nicht erkennbar. Des Weiteren zeigten ortsabhängige Messungen der Wärmeleitfähigkeit an spritzgegossenen Zugstäben, dass die angussferne Seite höhere Wärmeleitfähigkeit (Messung in z-Richtung) als die angussnahe aufweist, was mit der stärkeren Orientierung der Graphitplättchen in Spritzgießrichtung im angussnahen Bereich erklärbar ist.

Als ein wesentliches Ergebnis des Verbundprojektes wurde eine Brennstoffzelle mit 10 Bipolarplatten aus dem im Projekt entwickelten Material durch Firma Eisenhuth GmbH & Co. KG aufgebaut (Abb. 2). Mit diesem Demonstrator konnte eine Leistung von 70 W bei einer Spannung von 5 V und einem Strom von 15 A erreicht werden.

In einem Nachfolgeprojekt wird sich dem Fügen von hochgefüllten Materialien gewidmet, wobei am IPF das Kleben und der Zweikomponenten-Spritzguss im Mittelpunkt stehen und weitere Partner des IPFs einbezogen sind (Dr. A. Müller, Dr. I. Kühnert).

Abb. 2:
Brennstoffzelle von Firma
Eisenhuth GmbH & Co. KG



Förderer:
Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), KMU-Innovativ Technologiefeld „Ressourcen- und Energieeffizienz“, Projekt „ImpactBlend“, Förderzeichen 01LY1307C, 08/2014-07/2016, Nachfolgeprojekt „InnovativCompound“, Förderzeichen 01LY1512C, 03/2016-08/2018

Kooperation:

Allod Werkstoff GmbH & Co. KG

Calorplast Wärmetechnik GmbH

Eisenhuth GmbH & Co. KG

Kessen Maschinenbau GmbH

PROTECH GmbH

Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) an der RWTH Aachen

- [1] B. Krause, P. Pötschke. AIP Conference Proceedings (1779) 2016, 040003.
- [2] C. Hopmann, C. Windeck, A. Cohnen, J. Onken, B. Krause, P. Pötschke, T. Hickmann. AIP Conference Proceedings (1779) 2016, 030017.
- [3] A. Cohnen, C. Hopmann, P. Pötschke, B. Krause, T. Hickmann. Kunststoffe [6] 2016, 89-92.
- [4] B. Krause, C. Hopmann, A. Cohnen, T. Hickmann, P. Pötschke. Thermal conductivity of impact modified polypropylene-graphite composites, European Polymer Congress 2015 (epf2015), 21-16 June, Dresden, Germany, ISBN 978-3-936028-89-8.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Elektrostatische Ableitfähigkeit von Kunststoffen durch prozessintegrierte Modifizierung als Grundlage für die Pulverlackierbarkeit

Jürgen Nagel, Philipp Zimmermann

Der Leichtbau, speziell im Fahrzeugbau, erfordert eine zunehmende Einbeziehung von Kunststoffen. Aus Gründen des Schutzes vor Umwelteinflüssen, aber auch aus Designgründen, müssen die Kunststoffe lackiert werden können. Umweltfreundlich weil emissionsfrei ist der Einsatz von Pulverlacken, die inzwischen auch für niedrige Einbrenntemperaturen erhältlich sind. Wesentlich für den Einsatz der Pulverlackierung ist die Ableitung von Ladungen. Kunststoffe sind jedoch Isolatoren und können die mit den Pulverlackpartikeln übertragenen Ladungen nicht ableiten, was eine effektive Schichtbildung verhindert. Darüber hinaus sind Kunststoff und Pulverlack in der Regel unverträglich, was zu einer geringen Adhäsion der Lackschicht auf verschiedenen Kunststoffen führt.

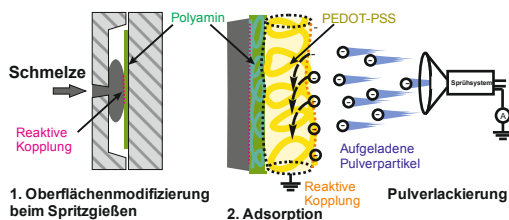
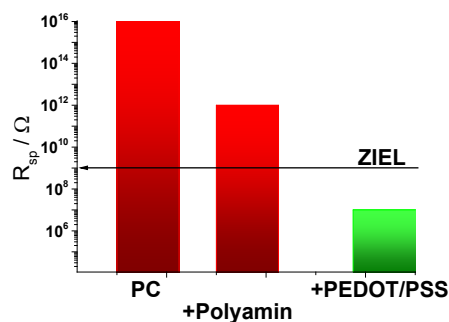


Abb. 1:
Verfahrensschritte von der Formgebung bis zur Lackierung

Ein Lösungsansatz bestand in der chemischen Oberflächenmodifizierung des Formteils durch grenzflächenreaktives Spritzgießen. Im Spritzgießprozess wird eine dünne Schicht eines funktionellen Polymers an die Formteiloberfläche gebunden, wodurch eine funktionalisierte Oberfläche gebildet wird (Abb. 1). Bei Polycarbonaten eignen sich Polyamine hierfür besonders gut. Der Oberflächenwiderstand konnte zwar reduziert werden, allerdings wurde der geforderte Oberflächenwiderstand von $<10^9 \Omega$ noch nicht erreicht (Abb. 2) [1]. Deshalb wurde das Formteil in einem zweiten Verfahrensschritt mit einer wässrigen Lösung aus einem Komplex aus Poly-3,4-ethylen-

dioxythiophen (PEDOT) und Polystyren-sulfonsäure (PSS) behandelt. Der Komplex adsorbiert an der Polyaminschicht. Der Oberflächenwiderstand der getrockneten Formteile wurde auf Werte $\leq 10^7 \Omega$ bei einer Konzentration von 0,1 Ma % gesenkt, was deutlich unter dem anzustrebenden Wert liegt.



Keywords
surface modification
injection moulding
powder coating

Abb. 2:
Spezifische Oberflächenwiderstände von Formteilen nach unterschiedlichen Bearbeitungsmethoden

Für die Pulverlackierung wurden modifizierte Formteile aus Polycarbonat auf der Basis von TMC (4,4'-(3,3,5-Trimethylcyclohexyliden)-bisphenol anstelle BPA) mit einer hohen Wärmeformbeständigkeit eingesetzt. Die Pulverlackpartikel bildeten eine gleichmäßige Lackschicht, was auf eine ausreichende Ladungsableitung der Formteiloberfläche schließen lässt. Das anschließende Einbrennen des Lackes erfolgte bei 140°C für 60 Minuten. Es wurden Pulverlackschichten mit hohen Glanzgraden von 90 GU und höher, sowie Gitterschnittkennwerten um den Wert 0 erhalten [2, 3].

Mit Hilfe des Lösungsansatzes ist es gelungen, geschlossene, glänzende Pulverlackschichten auf Polycarbonatformteilen zu erzeugen, die eine hohe Adhäsion zur Formteiloberfläche aufweisen.



Abb. 3:
Polycarbonatformteil, lackiert mit Pulverlack auf Acrylharzbasis zur Abdeckung eines Fahrzeugsitzes, Zittauer Kunststoff GmbH.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords

rubber blend
carbon nanotubes
filler wetting
filler localization

Förderer:

Das IGF-Vorhaben 18036 BR „Kunststoffformteile mit permanent elektrisch ableitfähiger Oberflächenschicht“ der Forschungsvereinigung DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Der Abschlussbericht kann von der DECHEMA bezogen werden.

Kooperation:

Prof. K. Seibt, Hochschule Zittau/Görlitz,
Institut für Oberflächentechnik

- [1] J. Nagel, F.-A. Pahner, C. Zimmerer, T. Härtig, M. Gehde, G. Heinrich. *Macromol. Mater. Eng.* 2014, 299, 1395–1402.
- [2] J. Krusche, L. Bresler, K. Seibt, J. Nagel, P. Zimmermann. *JOT Journal für Oberflächentechnik*, 2016, 5.
- [3] J. Krusche, L. Bresler, K. Seibt, J. Nagel, P. Zimmermann. *Besser Lackieren*, eingereicht.

In depth combined theoretical and experimental analyses of micromechanism of mechanical properties alternations in PLA/EVA/clay nanocomposites

Hossein Ali Khonakdar, Udo Wagenknecht, Gert Heinrich

One of the most promising and commercially available bio-based polymers that has attracted the interest of many researchers in recent years is poly(lactic acid), (PLA). PLA is well-known biodegradable aliphatic polyester that has been widely investigated for tissue engineering, drug delivery systems, human medicine and also for vast industrial applications. PLA because of its high stiffness, modulus and strength, and at the same time satisfying the requirements of large scale production has been used in many applications such as food packaging, films, and textiles. On the other hand, some of its properties such as heat distortion temperature (HDT), melt strength, impact resistance, gas barrier properties, moisture sensitivity, fast physical ageing, etc., are not good enough for a number of end-use applications such as packaging. Among the mentioned drawbacks the main limitations of PLA in industrial applications which need simultaneous biodegradability and plastic deformation at high stress, are those related to mechanical characteristic of PLA. From mechanical aspects, PLA depending on its molecular weight, enantiomeric purity and degree of crystallinity, exhibits a tensile modulus in the range of 2–4 GPa, tensile strength between 30–50 MPa with deformation at break in span of 1–7 %. As a result of such low deformability it behaves as a quite glassy and brittle material. Blending of PLA as host matrix with polyolefinic materials is one of the most attractive routes to overcome with this drawback while improving its processability. Among polyolefins ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA) with rubbery nature and combination of outstanding physical, chemical, mechanical, thermal and electrical properties seems as an excellent choice for blending with PLA in order to cope the main mechanical deficiencies particularly the low impact resistance and elongation at break. Nevertheless, the majority of polymer pairs because of thermodynamic reasons, are immiscible or incompatible in molecular scale. Poor interfacial adhesion resulted from macro

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

phase separation, can highly frustrate expected advantages obtained from blending of hydrophilic PLA and hydrophobic EVA. Therefore, existence of a third component, namely a well-defined diblock or triblock copolymer as compatibilizer seems necessary to modify the phase interface, reduce interfacial tension, refine size of dispersed phase and also to assist with dispersion of other possible existing components, e.g. filler. Moreover, incorporation of appropriate nanoparticles such as, organoclay even at low contents (1–10 wt.%) due to its high aspect ratio can impose further improvements on mechanical properties of PLA blends. In the present work, attempts were made to investigate effect of various materials parameters such as nanoclay, compatibilizer and a second polymeric phase i.e. EVA on mechanical performance of PLA with the aim to have a balanced improved mechanical properties. Micromechanisms of mechanical properties alternations as a result of addition of each specific component to PLA in correlation with morphological variations were discussed in details. Accordingly, besides experimental determination of mechanical properties, differential scanning calorimetry and various morphological methods were employed to corroborate the results. Furthermore several existing theoretical models were used, firstly to approximate the experimental mechanical results and secondly, to define morphological characteristics from the obtained mechanical properties.

Fig. 1 shows the comparison of experimental and calculated modulus of PLA/EVA blends versus wt.% of EVA. The parallel and series models as basic relations give rough estimations to determine upper and lower limit of the theoretical data. It is seen that the upper model gives better estimation than the lower one implying that for these blends the iso-strain condition is more dominant than the iso-stress condition. Also, there is no positive deviation in experimental data with respect to the mixtures law. This indicates that there is no substantial interaction between phases over the whole range of composition.

In order to obtain an accurate sense about relative validity of iso-strain or iso-stress model, at each composition by setting the parallel modul in Hirsch model equal to experimental tensile modulus, parameter was calculated for each sample and the results are

demonstrated in Fig. 1. By comparing the x values it is concluded that the iso-strain assumption in blends with PLA as matrix is more dominant. Moreover, this parameter notably changes near the phase inversion composition. To predict tensile values, the Coran model was fitted to the data and minimum difference among theoretical and experimental data was obtained at 0.57. In addition as it was observed in trend of values in Hirsch model, Coran and Patel were reported that this value in their model changes most rapidly near to the phase inversion composition. On comparing the various methods it can be concluded that the Coran model as an empirical equation and the Brantsen as a theoretical approach provide the best estimations for tensile modulus of the blends.

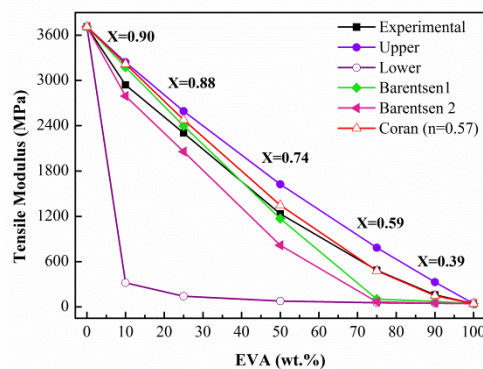


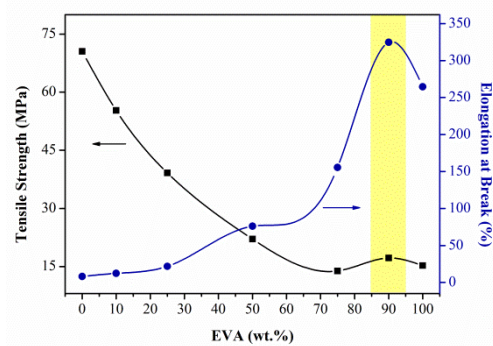
Fig. 1:
Comparison of
experimental and
calculated modulus of
PLA/EVA blends versus
wt.% of EVA

Fig. 2 shows tensile strength and elongation at break of blends with PLA matrix. It is seen that by incorporation of EVA into PLA matrix the tensile strength decreases. Reduction of yield strength can be attributed to the debonding of dispersed phase while increase in interfacial adhesion can results in enhancement of tensile strength. In case of EVA-rich blends by introducing PLA slight increase in strength is seen for 10/90. This indicates that adhesion between rubbery EVA matrix and rigid PLA dispersed particles is high enough for occurrence of stress transfer. Furthermore, it is seen that the strength reduction is higher in blends with rigid matrix as compared to the case in which the rubbery phase forms matrix. By comparing the elongation at break values it is seen that by increasing EVA content of blends because of rubbery nature of EVA and its inherent high elongation at break, the strain at break of blend increases, as well. The 10/90 shows the highest elongation at break among all samples even higher than that of neat EVA and consequently it has the high toughness. It seems that a specific mechanism take place in the

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Fig. 2:
Tensile strength and elongation at break of PLA/EVA blends versus wt.% of EVA

case of this sample which help to increment of elongation at break. It was reported that rigid fillers under certain conditions can mimic rubber toughening mechanisms.



The Charpy impact strength of blends as a function of EVA wt.% are depicted in Fig. 3. In PLA-rich samples adding of 10 and 25 wt.% of EVA results in 112 and 146 % increment in impact strength. Rubber toughening of polymers takes place by 3 main mechanisms: i) multiple shear yielding, ii) multiple crazing and iii) network yielding [49]. The former mechanisms is dominant in the temperatures above of matrix and the last one occurs when small particles of thermoplastic are embedded into a rubber network [40]. Therefore, mechanism which leads to 112 and 146 % increment in impact strength of 90/10 and 75/25 blends can be attributed to multiple crazing. As it was concluded from tensile strength results there is weak bonding between EVA particles and PLA matrix, accordingly because of stress concentration at these zones crazes usually initiate from interface perpendicular to the loading direction and eventually lead to enhancement of toughness by dissipating energy during fibril formation and formation of new surfaces. By further adding of rubbery EVA and changing type of blends from PLA-matrix to EVA-matrix substantial increment in impact strength of samples is seen and 50/50 and 25/75 unlike the other samples which show complete break in impact test show partial and hinge type of failure, respectively.

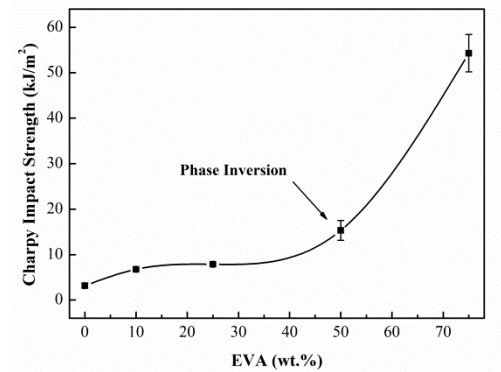


Fig. 3:
Charpy impact strength of PLA/EVA blends versus wt.% of EVA

- [1] E. Nassiopoulou, J. Njuguna. *Materials & Design*. 2015;66:473-85.
- [2] H. Ebadi-Dehaghani, H. A. Khonakdar, M. Barikani, S. H. Jafari. *Composites Part B: Engineering*. 2015;69:133-44.
- [3] L. As'habi, S. H. Jafari, H. A. Khonakdar, B. Kretschmar, U. Wagenknecht, G. Heinrich. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013;130:749-58.
- [4] M. R. Aghjeh, H. A. Khonakdar, S. H. Jafari. *Composites Part B: Engineering*. 2015;79:74-82.
- [5] M. Entezam, H. A. Khonakdar, A. A. Yousefi, S. H. Jafari, U. Wagenknecht, G. Heinrich, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2012;297:312-28.
- [6] M. Entezam, H. A. Khonakdar, A. A. Yousefi, S. H. Jafari, U. Wagenknecht, G. Heinrich. *Materials & Design*. 2013;45:110-7.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Low fouling membranes

Bijay P. Tripathi, N. C. Dubey, R. Subair, Soumyadip Choudhury, Frank Simon, Manfred Stamm

The increasing application of membrane based technologies in various fields, such as desalination and water treatment, food and dairy industry, separation and purification technology, medical, catalysis and environmental remediation, etc. led to an increased focus in recent past [1]. For all these applications porous, antifouling, tunable, and permeable membranes are required. One of the most important problems with current membranes is the low resistance to fouling. Membrane fouling, caused by the adsorption, accumulation, and growth of various organic, inorganic, and biofoulants on a membrane surface or in a membrane matrix during filtration, results in reduced productivity, additional operating costs, and the need for frequent chemical cleaning that shortens membrane lifespan. One of the strategies to combat the fouling on the membrane surfaces is to incorporate hydrophilic nanoparticles such as inorganic nanoparticles. However the inorganic nanoparticles tend to agglomeration and exclusion from the membrane matrix due to low miscibility and interaction with the polymer phase.

In this work, we synthesized uniform nanometer sized silica nanoparticles by Stöber method and modified the surface of the nanoparticles by bio-inspired polydopamine (DOPA) to enhance the polymer-nanoparticle interaction to obtain well dispersed and homogeneous membranes using polyacrylonitrile (PAN) as membrane forming material [2]. The stepwise membrane preparation is depicted in Fig. 1.

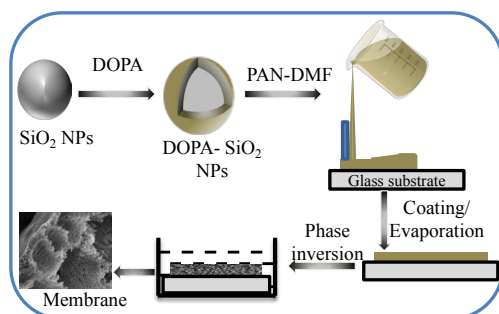
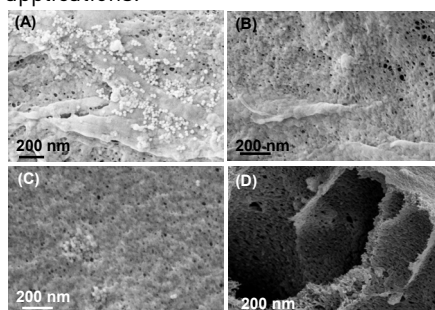


Fig. 1:
DOPA modification and membrane preparation

The membranes were characterized for their surface and cross-section morphology using scanning electron microscopy (SEM). We observed that agglomeration and matrix exclusion of nanoparticles were greatly reduced after surface modification with DOPA (Fig. 2). The presence of modified silica nanoparticles also enhanced the hydrophilicity of the film. Thus, the achieved stronger interaction with water molecules during the phase inversion process led to the formation of a highly porous membrane with macrovoids in the matrix. The cross-section image clearly indicates that big macrovoids together with small voids which were formed in this case. The upper layer was relatively thin as compared to the neat PAN membrane which may be due to the faster penetration of non-solvent and low drying rate. The prepared membranes were used for permeation studies with pure water, rejection of bovine serum albumin (BSA) protein and Congo red dye as well as fouling analysis. It was observed that the pure water flux of PAN-SiO₂-DOPA-15 % was more than 10 times higher than the neat PAN membrane. The higher water permeation through nanoparticle containing membranes can be explained by the higher water affinity of SiO₂ and SiO₂-DOPA nanoparticles in comparison to the relatively hydrophobic PAN. The nanocomposite membranes also showed improved rejection performance for BSA protein and Congo red dye. The fouling behavior of the prepared membranes was studied in terms of flux recovery using BSA protein. Fig. 3 clearly indicates that more than 75 % flux was recovered in case of the PAN-SiO₂-DOPA-15% membrane as compared to only 49 % for a neat PAN membrane. These results clearly indicate the improved antifouling, high permeation, rejection, and flux recovery performance of the nanocomposite membrane. These properties indicate the usefulness of the PAN-SiO₂-DOPA membranes for water filtration and separation applications.



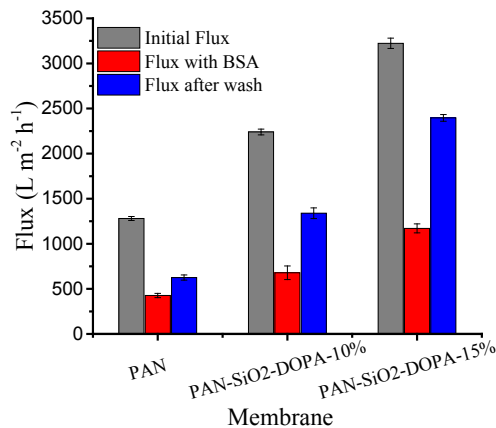
Keywords
polydopamine
silica nanoparticle
polyacrylonitrile
antifouling
water purification

Fig. 2:
SEM images of the membranes:
(A) PAN-SiO₂-5%;
(B) PAN-SiO₂-DOPA-5%;
(C&D) PAN-SiO₂-DOPA-15%

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords
nucleation
flash DSC
polypropylene
melt spinning

Fig. 3:
Fouling assessment of the membranes by flux recovery performance after BSA filtration



- [1] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Marinas, A. M. Mayes. *Nature*, 2008, 452, 301-310.
- [2] B. P. Tripathi, N. C. Dubey, R. Subair, S. Choudhury, M. Stamm. *RSC Advances*, 2016, 6, 4448.

Evaluation of the crystallization of polypropylene at melt spinning conditions using the green chemical orotic acid as nucleating agent

Roland Vogel, Michaela Gedan-Smolka, Harald Brünig, Liane Häußler

The melt spinning process makes extremely high demands on the melted polymer. It must be able to deform continuously by highest deformation rates. The rheological properties of the melt were also significantly increased during the rapid cooling in the spin-line. The cooling rate of the fiber increases above 400 K/s for the applied melt spinning conditions in the used device. Additionally, for semi-crystalline polymers occurs crystallization during the spinning process at typical temperatures. The mechanical properties step up in order of magnitudes immediately. Crystallization is strongly dependent on the cooling rate. Therefore, Flash DSC was used in order to realize real cooling rates for evaluation of crystallization in the spin-line. However, there is still a need to improve the mechanical properties of polypropylene fibers. A common modification is an improvement of the heterogeneous nucleation using a nucleating agent. For example, the green chemical orotic acid was used as appropriate nucleating agent.

It has been shown that the samples containing 0.5 and 1 wt.-% orotic acid show a remarkably earlier begin of crystallization and a faster increase of the storage modulus G' than the reference sample [1].

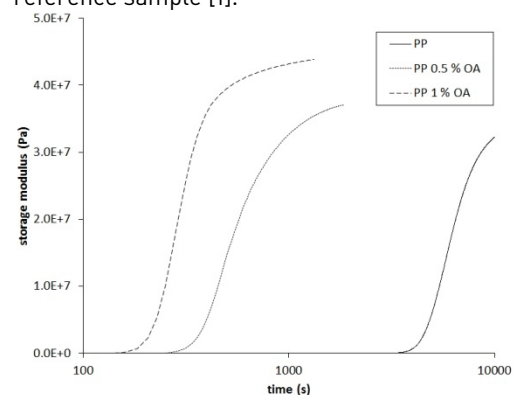


Fig. 1:
The storage modulus during isothermal crystallization at 140 °C

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

The melt spinning was realized without any difficulties for all formulations. The results of the tensile tests of the melt-spun fibers are shown in Table 1.

Sample	F _H (cN)	R _H (cN/tex)	ε _H (%)	R _{YS} (cN/tex)	T (tex)	E _t (GPa)
PP	23.8	10.3	690	2.57	2.3	1.19
PP 0.5 % OA	19.6	8.5	720	3.46	2.3	1.58
PP 1 % OA	19.7	8.6	710	3.24	2.3	1.59

Table 1:

Mechanical parameters of the melt spun fibers

Maximum mechanical properties were found for the formulations containing orotic acid. Both the Young modulus at 1 % elongation E_t and the yield stress R_{YS} are significantly higher than values of the reference sample PP. Thermal characterizations were realized using Flash DSC in order to realize real cooling rates of the melt spinning process for evaluation of crystallization in the spin line without influences from reorganization processes during the measurements. Samples were heated from -80 until 230 °C with a heating rate of 1000 K/s and subsequently cooled using different cooling rates (2-2000 K/s). Table 2 shows some selected results.

Sample	Cooling rate (K/s)	Peak onset (°C)	Peak maximum (°C)	Enthalpy (J/g)	Glass Transition (°C)
PP	250	93	73	-33	-
	500	90	69	-11	-1
	800	91	59	-4	-3
	1000	94	58	-3	-5
	1500	96	64	-1	-5
PP 0.5 % OA	250	93	74	-33	-
	500	91	66	-15	-2
	800	94	57	-6	-5
	1000	85	51	-2	-3
	1500	94	58	-1	-6
PP 1 % OA	250	92	73	-31	-
	500	89	57	-11	-2
	800	90	56	-4	-2
	1000	86	62	-2	-3
	1500	94	59	-1	-5

Table 2:

Thermal properties from Flash DSC

From the results of these Flash DSC measurements could be seen that the peak maximum of the crystallization were shifted from 100 to 50 °C and the enthalpies of the peaks decreased with increasing cooling rates. No further crystallization was detected above critical cooling rates of 1500 K/s for the pure PP and

2000 K/s for the nucleated samples. Different cooling rates caused different types of crystallization. Only one peak (β-crystals) was seen in the range from 2 until 100 K/s. At cooling rates above 200 K/s occur double peaks (α- and β-crystals). Identical curves were observed at lower crystallization temperatures in the range of the mesophase. The results are in accordance with reports in the technical literature.

In consideration of the short residence time (ca. 0.1 s) of the polymer in the spin-line during the melt spinning process, must be assumed that only a partially crystallization occurs in the spin-line.

Co-operation:

Prof. Ch. Schick, University Rostock, Polymer Physics, Germany
Dr. J. E. K. Schawe, Mettler-Toledo, Switzerland

- [1] R. Vogel, H. Brünig, L. Häußler. Adv. Mater. Res. 4 (2015), 207-214.
- [2] J. E. K. Schawe. J. Therm. Anal. Cal. 116 (2014), 1165-1173.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords

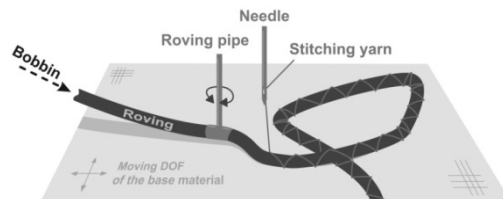
tailored fiber placement
carbon fiber reinforced
plastics
representative unit cell
fiber waviness

Meso-scaled finite element analysis of fiber reinforced plastics made by tailored fiber placement

Kai Uhlig, Matteo Tosch, Lars Bittrich,
Axel Spickenheuer, Gert Heinrich

This work presents a numerical study on the influence of a stitching yarn on the resulting mechanical properties of continuous carbon fiber reinforced plastics made by Tailored Fiber Placement (TFP). The TFP technology was invented and developed at the Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. [1] to produce curvilinear fiber pattern. TFP is an embroidery based textile preform manufacturing technique which allows a flexible orientation of arbitrary reinforcement rovings. As illustrated in Fig. 1, a single continuous roving is placed along programmable curves in a two-dimensional (2D) plane and fixated by a stitching yarn on a flat textile base material using a double locked stitch in a zigzag stitch pattern. The continuous fiber roving is oriented according to the design path by rotating the roving pipe and moving the base material in two perpendicular directions.

Fig. 1:
Basic principle of the TFP process



To design and simulate CFRP part made by Tailored Fiber Placement (TFP) mechanical properties, e.g. stiffness and stress behavior of continuous placed need to analyzed in detail.

Therefore the geometrical impact of the used stitching yarn on the fiber waviness was experimentally determined in a single uni-directional carbon fiber reinforced plastic layer made by TFP. Starting with a geometrical analysis using micro sections of manufactured specimens based on a typical TFP parameter set, a detailed view of the internal structure of the fiber reinforced plastic was obtained (Fig. 2).

The micro sections were used to measure the dimensions of the roving, the stitching yarn, resin rich zones and amplitudes of fiber waviness and to evaluate the local fiber volume content. Based on these data and previously obtained waviness data a parametrical three-dimensional FE model of a representative unit cell (RUC) has been developed to numerically determine the local fiber volume content as well as the stress and strain distribution under uniaxial loading (Fig. 3).

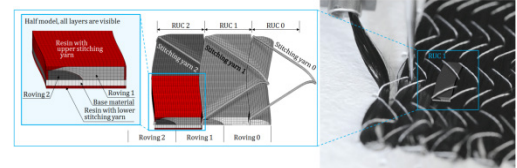
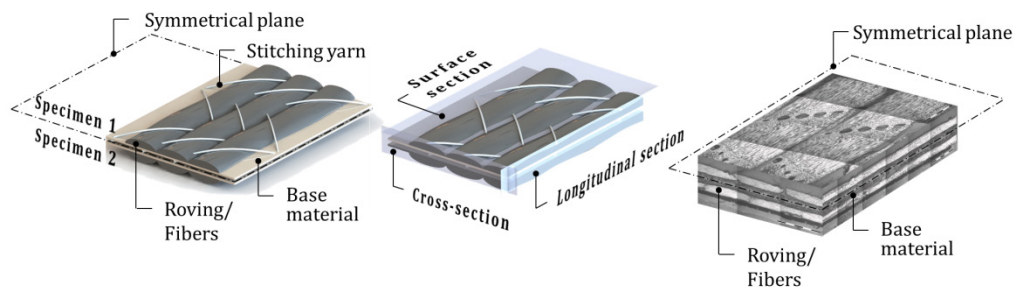


Fig. 3:
Three rows of representative unit cells (RUC), whereas different layers are visible. All layers are shown in the half model (detail left). The stitching yarn is shown only in this illustration but is considered as resin material in the simulation. On the right the RUC is graphically embedded in the textile preform during the stitching process.

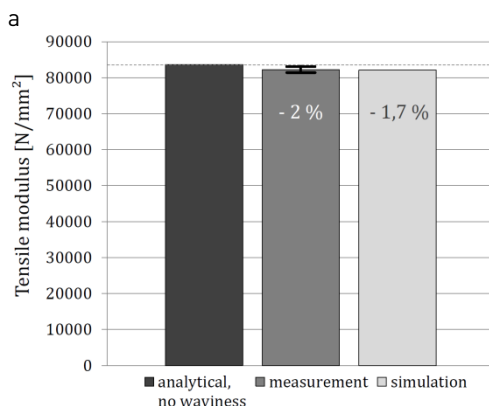
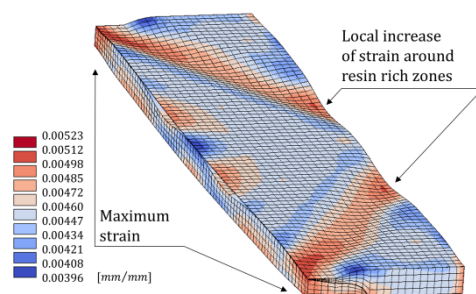
The RUC reflects the inhomogeneous local fiber volume content due to the displacement volume of the stitching yarn and the waviness of the roving. To verify the numerical results on-axis tensile tests according to DIN-EN 527-5 on unidirectional TFP specimens with identical TFP parameter have been conducted.

Fig. 2:
Illustration of a TFP sample (left), the outline of sections in three orthogonal orientations (mid), combined three-dimensional view of micro sections on a TFP specimen with symmetrical layup (right)



Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Experimental and numerical results showed a very good agreement and the deviations of the experimentally determined data were comparatively low. For the chosen TFP parameters the global reduction of stiffness due to the TFP induced fiber waviness can be considered as minor compared to ideal material properties of unidirectional CFRP laminates with the identical fiber volume content.



b

Fig. 4:

a: Local strain distribution in fiber direction of the CFRP layer (resin and base material sections are not shown),
b: Tensile modulus – comparison of the numerical results and the theoretical stiffness of a perfectly unidirectional aligned laminate with identical material parameters

The mean stiffness from the measured specimen is 1.7 % lower than the reference while the representative unit cell predicts a reduction of 1.9 % (Fig. 4 b). Locally the differences are much more pronounced. In the numerical model in zones close to the stitching yarn strain values up to 26 % higher parallel to the fiber direction were determined (Fig. 4 a). Thus, lower global tensile strength values are expected. A variation of TFP process parameters changes the average wave amplitude of the fibers and the amount of stitching yarn in the representative unit cell which leads to

significant differences in the resulting material properties. However, even considering the relatively strong geometrical impact of the stitching yarn on the local stress levels, due to the high flexibility of the TFP technology fibers can follow directly calculated load paths. Thus, the final mechanical performance of structural parts can be much higher compared to CFRP parts made of stacked UD prepreg layers. In further investigations the numerical results will be compared to experimentally obtained data, regarding a global and local stiffness distribution. The qualitative behavior of different stitching parameters on the stiffness results is similar. For quantitative numerical data on specific production parameter sets further specimen have to be produced to obtain relevant dimensions from micro sections. The representative unit cell approach of this work provides the basis for calculating effective material data for laminates manufactured by TFP. Thus these effective material data can be applied for macro scaled FE simulation specifically tailored to the corresponding production parameters. Further details to this work can be found in [2].

Sponsor:
 Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)
 grant HE 4466/29-1

Co-operation:
 Prof. L. Kroll, Technische Universität
 Chemnitz, Institut für Strukturleichtbau

- [1] P. Mattheij, K. Gliesche, D. Feltin. Journal of Reinforced Plastics and Composites 17 (9) (1998), 774-786.
- [2] K. Uhlig, M. Tosch, L. Bittrich, A. Spickenheuer, G. Heinrich. Composite Structures 143 (2016), 53-62.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords

π -conjugated polymer
molecular stack
charge transfer rate
constant
Marcus theory
cofacial and herringbone
packing
electron/hole hopping

Charge transport in stacked pairs and crystalline phases of small conjugated molecules for organic electronics

Olga Guskova, Deyan Raychev,
Jens-Uwe Sommer, Maria Makarova

Although the physics of semiconducting macromolecules has been intensively studied for a quarter of a century [1], some phenomena related to complex polymer structure are not well understood. On the one side, the charge transport (CT) theories and models are borrowed from solid state physics. On the other side, the experiments preferably yield general information rather the details of the molecular properties. A promising solution to this problem lays in the study of monodisperse small parts of polymers with well-defined chemical structures. So called "oligomeric" approach allows for monitoring properties systematically providing a direct comparison with experimentally studied samples. In our recent publications [2, 3] we have theoretically studied the blocks with benzothiadiazole (BTZ, 1) or diketopyrrolopyrrole (DPP, 2) acceptor units symmetrically decorated with thiophene or bithiophene flanks (Fig. 1). Since such molecules form semi-crystalline thin films, they are characterized by a certain degree of structural disorder. Thus, the electron density can be considered as highly localized on the individual molecules. In order to hop between disordered sites, the electron or hole requires an energy input. The most commonly accepted energy-activated CT model is a semiclassical Marcus theory, according to which the rate constant k_{CT} of the CT between identical molecules depends on the reorganization energy (λ) and the intermolecular electronic coupling (V):

$$k_{CT} = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} e^{-\frac{\lambda}{4k_B T}} \quad (1)$$

Here λ represents the energetic penalty associated with molecular charging and is a single-molecule property. By contrast, V is a complicated function of electronic overlap between adjacent molecules. Therefore, the CT properties of organic materials depend dramatically on the local arrangement of the conjugated blocks.

The effective electronic coupling V can be calculated for idealized molecular stacks which are illustrated in Fig. 2 for compound 1. Despite the simplicity, such a model reprodu-

ces well the basic structural motif of conjugated polymers (π - π stacking). This approach is most applicable for the systematic studies of charge and energy transfer as a function of d , k and l (Fig. 2) and for the characterization of segregated *versus* mixed stacking in donor/acceptor block copolymers [4].

Low-molecular conjugated molecules, however, crystallize into a layered herringbone packing of π -stacks (Fig. 3). Such arrangement causes anisotropic 2D transport within the stacked organic layers. In this case, the aforementioned approach cannot be applied. Here, the crystal modelling using MM/MC technique could yield the expected molecular packing of small conjugated molecules. One example of the predicted crystal structure for compound 2 is presented in Fig. 3. The charge rate constants are calculated on the basis of this packing motif and exhibit significant differences among six hopping pathways $\mathfrak{z}_i$. For example, for the cofacial molecular arrangement ($\mathfrak{z}_1$), the electronic coupling for electron transfer is four times larger than for the transfer of holes. On the other side, for the herringbone-packed molecules of $\mathfrak{z}_4$ and $\mathfrak{z}_5$ pathways, the balanced values of the k_{CT} constants for electron and hole exchange are observed, suggesting the ambipolarity of the charge transfer [3].

In summary, our work contributes to the further development of the systematic computations that could be implemented not only for idealized π -stacks of polymers but also for the crystalline solid-state structures of small conjugated molecules.

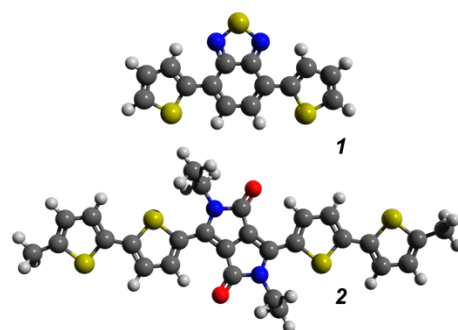


Fig. 1:

The objects of the study: the structures of BTZ- (1) and DPP-based (2) small conjugated molecules with thiophene flanks. This figure illustrates the most energetically favourable conformers obtained using DFT methods [2, 3].

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

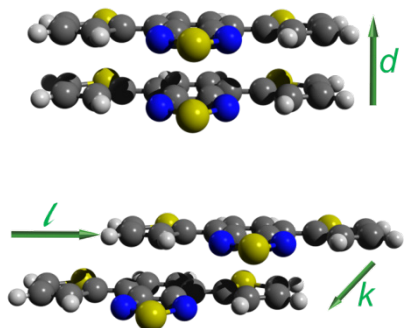


Fig. 2:

'Hand-made' stacked pairs of BTZ-derivative 1: All possible cofacial configurations are defined by d , k , l -variables. In this case, the electronic coupling V for a range of potential stacking motifs can be described as a function of π - π distance (d), the displacements along longitudinal (l) or short (k) molecular axes.

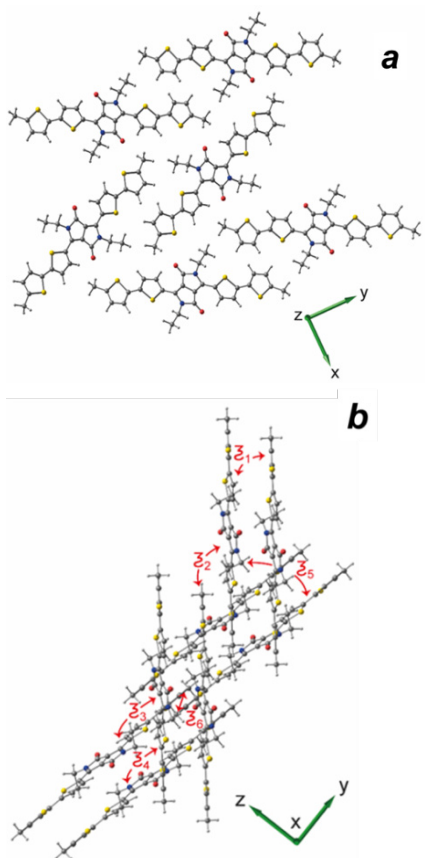


Fig. 3:

(a) The herringbone arrangement of DPP-derivative 2 from predicted crystal structure (monoclinic P2, unit cell; $a=4.248$ Å; $b=15.172$ Å; $c=20.288$ Å, $\alpha=\gamma=90.0^\circ$; $\beta=91.1^\circ$). Panel (b) illustrates various charge hopping pathways z_i . The modelling approach is MM/MC (Molecular Mechanics/Monte Carlo). Adapted from Ref. 3

Sponsor:

ESF Young Investigators Group "CoSiMa – Computer Simulations for Materials Design", DCMS, Technische Universität Dresden

Co-operation:

PD Dr. S. G. Semenov, National Research Centre 'Kurchatov Institute', Nuclear Physics Institute, Gatchina, Russia
Prof. G. Seifert, Technische Universität Dresden, Theoretical Chemistry
Technische Universität Dresden, Center for Computational Materials Science (DCMS)

- [1] A. J. Heeger. Chem. Soc. Rev. 39, 2354-2379, 2010.
- [2] D. Raychev, O. Guskova, G. Seifert, J.-U. Sommer. Comp. Mater. Sci. 126, 287-298, 2017.
- [3] M. V. Makarova, S. G. Semenov, O. A. Guskova. Int. J. Quantum Chem. 116, 1459-1466, 2016.
- [4] M. Brinkmann, E. Gonthier, S. Bogen, K. Tremel, S. Ludwigs, M. Hufnagel, M. Sommer. ACS Nano 6, 10319-10326, 2012.