

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



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

Die prozessgeführte Strukturbildung bei der Entwicklung neuer polymerer Werkstoffe und sowie entsprechender Bauteile spiegelte sich auch im Jahr 2015 in einer Reihe von neuen erfolgreichen Projekteinwerbungen wider. Für diese stark anwendungsorientierten Themen ist dabei nicht die Synthese neuer Polymere die wirtschaftlichere Lösung, sondern Modifizierungen von Polymeren aus einem „Grundbaukasten“ bzw. der Einsatz modifizierter Werkstoffe in neuen Anwendungsfeldern für ein nachhaltiges Wirtschaften und zur Ressourcenschonung.

Beispielsweise wird im interdisziplinären Verbundprojekt „C³ Horizon 2020“ mit an der Einführung von Carbonbeton im Bauwesen gearbeitet, d.h. an der Entwicklung Kohlenstofffaser-bewehrter Betone als Ersatz für Stahlbeton. Durch die Verwendung von nicht korrodierenden C-Fasern können die Bauteildicke und damit die Betonmenge erheblich reduziert werden. Auf dem Gebiet der Pulverlacktechnologie wird im Projekt „Simopoli“ an schnellen Einbrennprozessen von Pulverlacken zur Energieeinsparung geforscht, mit denen durch Integration spezieller IR-Absorber prozesstechnisch die Energieeffizienz optimiert werden soll. Der Einsatz von biokompatiblen Polymermaterialien im Medizinbereich wird in dem neuen Projekt „LoVarMED“ zur Entwicklung eines belastungsgerechten Hernien-Netzes bearbeitet. Hier werden faserbasierte Implantate zur Stabilisierung von Geweben nach Brüchen z. B. in der Bauchwand in einer simulationsgestützten Technologie entwickelt. Des Weiteren werden im Projekt „Glykopack“ Arbeiten zu neuartigen biobasierten HotMelt-Klebstoffen für Anwendungen in Papier- und Kartonagenverpackungen durchgeführt. Durch Nutzung nachwachsender Rohstoffe auf Stärkebasis sollen umweltverträgliche Kleber entwickelt werden, die vor allem Probleme beim Recycling von mit konventionellen HotMelts verklebten Produkten beseitigen sollen.

Im wissenschaftlichen Vordergrund vieler Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zum ST4 standen auch 2015 mehrphasige Polymerwerkstoffe auf Basis von z. B. mittels reaktiver Aufbereitung hergestellter preiswerter und technologisch erprobter Basispolymere. Dank neuester gerätetechnischer Entwicklungen auf

dem Gebiet der Elektronenstrahltechnik ist dabei eine Integration in bestehende Produktionslinien mit geringem Aufwand möglich. Bei diesen nachhaltigen Verfahren sind keine chemischen Initiatoren erforderlich, sodass unerwünschte Nebenreaktionen in nachfolgenden Verarbeitungsschritten reduziert und Einsatzbeschränkungen, die sich aus der Verwendung chemischer Initiatoren in sensiblen Einsatzbereichen wie z. B. Medizinprodukten oder Lebensmittelverpackungen ergeben, aufgehoben werden. Potenzielle Anwendungsfelder sind flammgehemmte Polymere auf der Basis nanoskaliger Füllstoffe und faserverstärkte Polymerkomposite. Weitere Anwendungsfelder sind Life Science und Biotechnologie, da mit dem innovativen Verfahren Biopolymere ohne den Einsatz chemischer Additive modifiziert werden können und somit „Biopolymer bleiben“. Folgerichtig wurden diese Arbeiten 2015 mit dem Innovationspreis des IPF und des Vereins zur Förderung des IPF ausgezeichnet. Das Team der Preisträger - Dr. Uwe Gohs, Dr. Andreas Leuteritz, Prof. Dr.-Ing. Udo Wagenknecht, Jun.-Prof. Dr.-Ing. Sven Wießner und Dr. Michael Wilms - kommt aus vier verschiedenen Struktureinheiten des IPF. Des Weiteren wurden in 2015 zwei herausragende Diplomarbeiten aus Themenbereichen des ST4 mit Preisen geehrt. Judith Hahner erhielt für ihre Arbeit „Ermittlung und Beurteilung entscheidender Einflussgrößen für die sticktechnische Gestaltung der ligamentären Strukturzone eines vorderen Kreuzbandes“ den Professor-Franz-Brandstetter-Preis wurde. Diese Arbeit war Teil eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projekts, das auf die Entwicklung eines neuen, regenerativen Verfahrens für die Heilung von Kreuzbandverletzungen abzielt. Mit dem vom Wissenschaftlichen Arbeitskreis der Universitätsprofessoren der Kunststofftechnik (WAK) vergebenen Oechler-Preis wurde 2015 Matthieu Fischer ausgezeichnet. Der Preis gilt seiner Diplomarbeit „Spritzgießbedingte Grenzsichten: Simulation und neue Prüfmethoden“ und würdigt damit herausragende Forschungsarbeiten zur Herstellung von Bauteilen aus mehreren Kunststoffkomponenten im Spritzgießverfahren und zur Charakterisierung der Verbindungsqualität.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Melt processed composites containing carbon nanotubes for thermoelectric applications

Petra Pötschke, Jinji Luo, Marco Liebscher, Titus Gärtner, Lazaros Tzounis, Brigitte Voit, Gert Heinrich

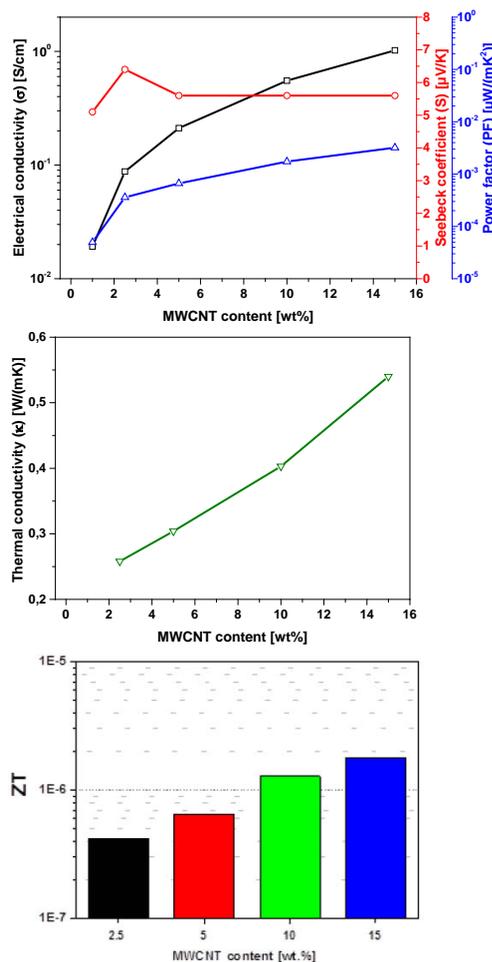
The abundance of waste heat makes thermoelectric generators (TEGs) very attractive in harvesting low cost energy sources. Traditional TEGs made from semiconductor materials are limited to niche applications due to the high production cost, rare earth materials (e.g. tellurium) and brittle characteristics. The principle of TE materials is based on the Seebeck effect: when a material is imposed to a temperature gradient (ΔT), the charge carriers will diffuse from the hot to the cold side, generating an electric potential (ΔU) and the Seebeck coefficient is defined as $\Delta U/\Delta T$ ($\mu\text{V}/\text{K}$). The efficiency of a TE material is evaluated by the figure of merit, $ZT=(\sigma S^2 T)/\kappa$, with σ as the electrical conductivity, S as the Seebeck coefficient, κ as the thermal conductivity and T as the absolute temperature. An efficient TE material should have high power factor (σS^2) and low thermal conductivity at the same time.

In recently years, there has been remarkable progress in developing organic materials, in particular polymers, with high TE performance. Polymers have the advantages of intrinsic low thermal conductivity, together with light weight, high flexibility, nontoxicity, low cost and easy processability by either solution or melt processing. Nevertheless, most of these studies concern conjugated polymers most of which can only be processed in solution.

Recent developments in our institute focus on melt mixed composites of insulating thermoplastic polymers, which are filled with carbon nanostructures to generate electrical conductivity. Such nanocomposites were studied concerning their TE properties. A self-made set-up was developed using a gradient heating table, which allows measuring the generated thermovoltage of compression molded samples in the temperature range between RT and 100°C.

In a first step, composites based on polycarbonate (PC) with multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were prepared using small-scale melt mixing. Thereby, the influence of MWCNT content (Nanocyl NC 7000,

1-15 wt%) was studied, as shown in Fig. 1, illustrating the effect on electrical and thermal conductivity, Seebeck coefficient and power factor and the figure of merit (ZT). In addition, the effect of surface functionalization was investigated. Different research grades of Nanocyl™ MWCNTs were applied which resulted in different dispersion, electrical percolation threshold and electrical conductivity within the PC matrix. For composites (filled with 2.5 wt% MWCNTs) the highest Seebeck coefficient (11.7 $\mu\text{V}/\text{K}$) was obtained when MWCNT-COOH was used, whereas highest power factor and figure of merit resulted for composite filled with MWCNT-OH [1]. The addition of a cyclic butylene terephthalate to MWCNT-COOH based composites resulted in slight improvement in the Seebeck coefficient [2].



Keywords
melt mixing
thermoelectric properties
electrical conductivity
Seebeck coefficient
polycarbonate
polypropylene
carbon nanotube
copper oxide

Fig. 1:
The TE properties for melt mixed PC-MWCNT composites.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

As a next step, composites based on polypropylene (PP) with single walled carbon nanotubes (SWCNTs, Tuball, OCSiAl Ltd.) were studied. Whereas for PC-MWCNT composites loadings of 1 wt% and higher are needed to generate measurable TE effects, for PP-SWCNT composites the electrical percolation threshold is below 0.1 wt% and TE properties could be studied ≥ 0.8 wt% loading. The dependence of electrical conductivity and Seebeck coefficient on SWCNT content is summarized in Fig. 2. It is seen that despite of the slight decrease in the Seebeck coefficient, the power factor reaches a maximum at 4 wt% SWCNT.

Fig. 2:
The effect of SWCNTs on the TE properties of PP-SWCNT composites.

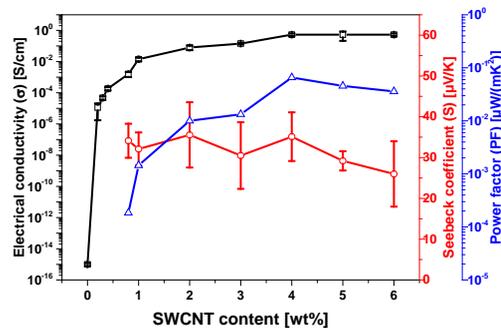
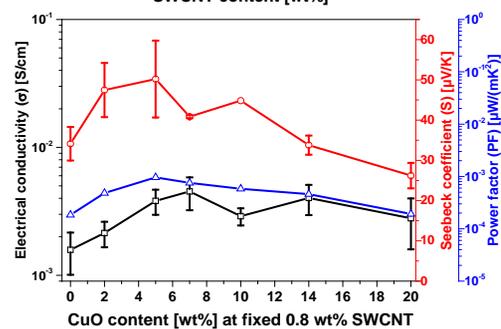


Fig. 3:
Dependence of TE properties on CuO concentration for PP composites filled with 0.8 wt% SWCNTs.



As the Seebeck coefficient of SWCNTs themselves is relatively low, we further introduced copper oxide (CuO) particles with high Seebeck coefficient (400 $\mu\text{V/K}$). At low concentration of CuO, the addition of this filler simultaneously increases the electrical conductivity and Seebeck coefficient. For instance, with 5 wt% CuO addition, the electrical conductivity and Seebeck coefficient are increased from 1.6×10^{-3} S/cm and 34.1 $\mu\text{V/K}$ (for PP with 0.8 wt% SWCNT) to 3.8×10^{-3} S/cm and 50.2 $\mu\text{V/K}$ for PP with 0.8 wt% SWCNT and 5 wt% CuO. The high electrical conductivity brought by the CuO addition is attributed to the injected high charge carrier concentration as it was found in additional investigations.

At high CuO concentration (> 5 wt% CuO), the electrical conductivity deteriorates and the Seebeck coefficient is reduced which may be assigned to a worse CuO dispersion.

Nevertheless, a high power factor up to 9.62×10^{-4} $\mu\text{W}/(\text{mK}^2)$ is obtained with 5 wt% CuO compared to the power factor of 1.84×10^{-4} $\mu\text{W}/(\text{mK}^2)$ for the PP-SWCNT composite without CuO addition.

Even if these values are still far below of those for traditional TE materials, the strategy of incorporating semiconductor materials together with conductive carbon nanostructures is promising to further improve the TE properties. New projects have been started to study in more detail the influence of, e.g., different semiconductors, processing conditions, polymer matrix properties on TE properties.

Co-operation:
Technische Universität Chemnitz
Fraunhofer-Institut für Elektronische
Nanosysteme (ENAS)

- [1] M. Liebscher, T. Gärtner, L. Tzounis, M. Mičušík, P. Pötschke, M. Stamm, G. Heinrich, B. Voit: Composites Science and Technology 101(2014), 133-138.
- [2] L. Tzounis, T. Gärtner, M. Liebscher, P. Pötschke, M. Stamm, B. Voit, G. Heinrich: Polymer, 55(2014) 5381-5388.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

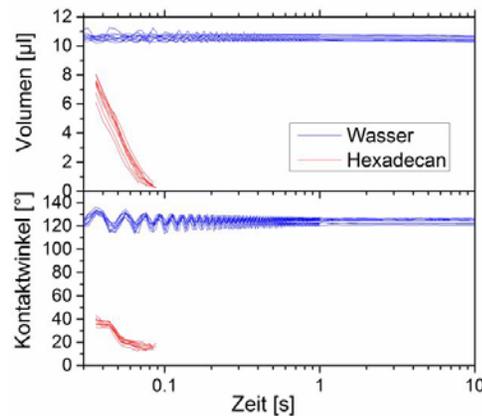
Analytische, textil-technologische und anwendungsrelevante Untersuchungen zum zielgerichteten Herstellen neuer Vliesstoffe für die Ölfiltration

Astrid Drechsler, Oliver Kobsch, Karina Grundke

Fast überall, wo sich mechanische Bauteile gegeneinander bewegen, werden Schmieröle zur Minderung von Reibung und Verschleiß eingesetzt. Die vom Öl aufgenommenen Abrieb- und Schmutzpartikel, aber auch Alterungs- und Abbauprodukte des Öls müssen während des Betriebs kontinuierlich durch Filter entfernt werden. Diese sollten das Öl nicht nur effizient reinigen, sondern auch eine hohe Schmutzaufnahmekapazität besitzen, um Ausfallzeiten durch den oft aufwändigen Austausch von Ölen und Filtern zu minimieren.

Moderne Schmiermittel bestehen aus unterschiedlichen synthetischen oder Mineralölen und enthalten eine Vielzahl von Additiven. Als Ölfilter finden meist Verbunde von Vliesstoffen aus natürlichen und synthetischen Fasern Verwendung. Bei der Flüssigkeitsfiltration spielen eine Reihe unterschiedlicher Mechanismen eine Rolle: Sperreffekt, Trägheit, Diffusion und elektrostatische Wechselwirkungen [1]. Um Filtermedien für bestimmte Anwendungen und Öle optimieren zu können, ist es von großem Interesse, Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Filtermedien und einzelnen Filtermechanismen zu erforschen. Dafür wurde eine Vielzahl handelsüblicher Ölfilter umfassend physiko-chemisch charakterisiert. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 1) wurden Struktur und Faserdurchmesser ermittelt.

Schnelle dynamische Benetzungsmessungen (Abb. 2) zeigten, dass die meisten Filtermedien Wasser abweisen, Hexadecan (als Modellöl) und Getriebeöle aber schnell aufsaugen.



Penetrations- und Gasadsorptionsmessungen zeigten Oberflächenenergie und Porosität der Vliesstoffe auf. Zetapotenzialmessungen dienten als Grundlage für das Verständnis elektrostatischer Effekte. Vom Projektpartner Sächsisches Textilforschungsinstitut e. V. (STFI) wurden die Filter hinsichtlich textilphysikalischer Parameter (Luftdurchlässigkeit, Porengröße, mechanische Eigenschaften) charakterisiert. Zudem wurde die Stabilität der Filter gegen Öl, Wasser- und Temperatureinwirkung untersucht. Aus den gewonnenen Ergebnissen wurde ein umfassender Eigenschaftskatalog für Filtermedien erarbeitet. Dieser zeigt, dass Struktur und Eigenschaften der derzeit als Ölfilter verwendeten Materialien eine große Bandbreite aufweisen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden vom STFI neuartige Filtermedien auf der Basis von Polymervliesstoffen entwickelt und für die Ölfiltration optimiert.

Keywords
gear oil filtration
polymer nonwovens
textile filters

Abb. 2:
Volumen und Kontaktwinkel von Wasser- und Hexadecan-Tröpfchen auf einem hydrophoben, oleophilen Filtermedium als Funktion der Zeit.

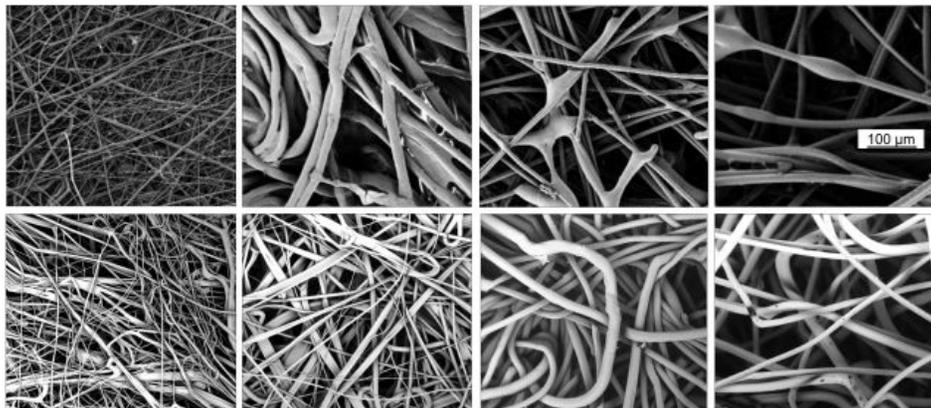


Abb. 1:
REM-Bilder handelsüblicher (oben) und neu entwickelter Filtermedien (unten)

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Ausgewählte Proben wurden chemisch funktionalisiert, um variable Oberflächeneigenschaften (Ladung, Benetzbarkeit) bei gleicher Faserstruktur und Porengröße der Medien einzustellen. Abb. 3 zeigt beispielhaft die Änderung des Zetapotenzials von Vliesstoffen, deren Benetzbarkeit durch handelsübliche Textilveredlungsmittel variiert wurde. Die neu entwickelten Filter wurden analog zu den handelsüblichen Filtern charakterisiert und auf Medienbeständigkeit getestet. Der Projektpartner an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg (BTU) untersuchte an einem eigens entwickelten Filterteststand die Filterwirkung handelsüblicher und neuer Filtermedien unter besonderer Berücksichtigung ihrer elektrostatischen Aufladung.

Im Ergebnis zeigte sich, dass die Filterwirkung von Polymervliesstoffen bei kleinen Porengrößen hauptsächlich durch den Siebeffekt bestimmt wird; die Größe der zurückgehaltenen Partikel korreliert mit der Porengröße der Filtermedien. Bei dickeren und grobporigeren Medien spielen zusätzliche Effekte der Tiefenfiltration eine Rolle, die von der Zusammensetzung des Öls und den Oberflächeneigenschaften der Filter beeinflusst werden. Ein eindeutiger Effekt z. B. des Zetapotenzials oder der Benetzbarkeit der Filter auf die Filterwirkung und die Aufladung der Filter wurde nicht nachgewiesen, da die Wechselwirkungen zwischen Ölbestandteilen, Schmutzpartikeln und Filtern bei der Ölfiltration sehr komplex sind und nicht jeder Einflussparameter im Einzelnen untersucht werden konnte [2, 3].

Förderer:

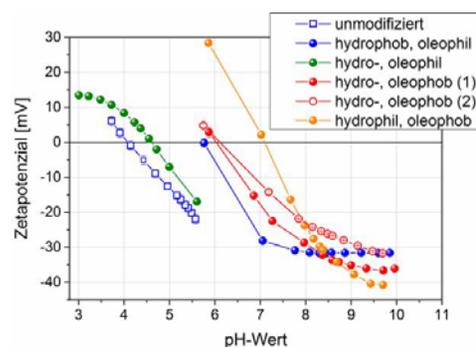
Bundesministerium für Wirtschaft über AiF-Förderprogramm IGF, Förderkennzeichen 17515 BR/1
Forschungskuratorium Textil,
Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V.,
Forschungs-Gesellschaft Verfahrens-Technik e.V.,
Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (DECHEMA)

Kooperation:

Dr. S. Kaufmann (Projektleitung), Sächsisches Textilforschungsinstitut e. V. Chemnitz
Prof. U. Riebel, Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Lehrstuhl Mechanische Verfahrenstechnik
28 Firmen, darunter viele KMU (Faser-, Filter-, Ölhersteller, Maschinenbauer, Windkraft-Betreiber u.a.)

- [1] H. Banzhaf: Dissertation, Universität Stuttgart, 2004.
- [2] S. Kaufmann et al.: Analytik News (2015) <http://www.analytik-news.de/Fachartikel/2015/48.html>.
- [3] Schlussbericht IGF-Vorhaben 17515 BR/1 (2015), Verleih auf Anfrage.

Abb. 3:
Zetapotenzial neu entwickelter Filtermedien mit unterschiedlicher Funktionalisierung.



Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Low-Fouling und Chlor-resistente Umkehrosmosemembranen

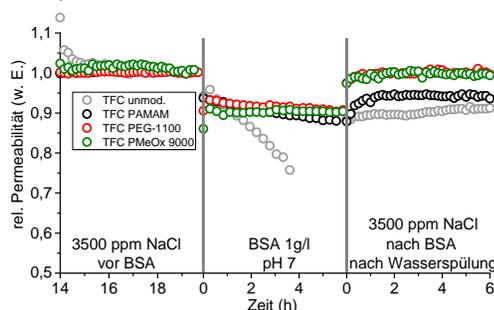
Christian Langner, Kornelia Schlenstedt, Daria Nikolaeva, Brigitte Voit, Jochen Meier-Haack

Die Wasserknappheit und die Versorgung der Weltbevölkerung mit sauberem Trinkwasser ist eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Obwohl die Erdoberfläche zu mehr als 70 % mit Wasser bedeckt ist, sind nur 2,5 % davon Frischwasser, von dem wiederum ein Großteil nicht genutzt werden kann. Insgesamt werden von dem zur Verfügung stehenden Frischwasser nur 10% als Trinkwasser genutzt [1]. Die Wasserknappheit ist aber nicht auf bestimmte Regionen beschränkt, sondern stellt auch in Südeuropa, den USA oder Australien ein Problem dar. Der aktuelle und wachsende Bedarf an sauberem Wasser erfordert die Entwicklung von hoch effizienten und kostengünstigen Wasserreinigungssystemen sowie die Nutzung unkonventioneller Wasserressourcen wie z. B. aufgereinigtes kommunales Abwasser [2]. Eine Schlüsselrolle kommt hierbei der Membrantechnologie zu. Sie erlaubt es, selbst aus Meerwasser mit einer hohen Salzkonzentration, Trinkwasser mittels Umkehrosmose (engl. reverse osmosis; RO) herzustellen. Fouling, d. h. die Minderung der Leistungsfähigkeit während des Betriebs, stellt für alle Membranverfahren trotz umfangreicher Forschung immer noch ein großes Problem dar. Zur Minderung des Foulings wurden sowohl verfahrenstechnische als auch chemische Lösungsansätze entwickelt. Letztere zielen zumeist auf die Modifizierung (Hydrophilierung) der Membranoberflächen ab [3]. Zudem zeigen insbesondere Umkehrosmose- und Nanofiltrationsmembranen, deren trennaktive Schicht aus Polyamid besteht, eine hohe Chlorempfindlichkeit.

Ziel des Projektes war die Entwicklung von Umkehrosmosemembranen mit verbesserten Foulingeigenschaften und einer verbesserten Chlorresistenz. Hierzu wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt. Zum einem wurden überschüssige Säurechloridgruppen zur Ankopplung eines hoch verzweigten Poly[amidamins] (PAMAM) genutzt. Zum anderen wurde Ethinylanilin in die Polyamid-schicht einpolymerisiert. An die Ethinylgruppe

wurden mittels „Click-Chemie“ Azid-terminierte lineare hydrophile Polymere wie Polyethylenglykolmonomethylether (PEG) oder Polymethyloxazolin (PMeOx) gekoppelt. Eine Umkehrosmosemembran besteht aus drei Schichten: a) einem Vlies, b) einer darauf aufgebrachtten porösen Polyethersulfonschicht, beide zusammen dienen als Stüttschicht für die darauf aufgebrachtte trennaktive Schicht (c) aus einem Polyamid.

Die Umkehrosmosemembranen wurden nach dem klassischen Verfahren der Grenzphasenpolymerisation hergestellt. Es hat sich herausgestellt, dass sich ein Zusatz von 0,5 Vol.-% Tetrahydrofuran zur Säurechloridlösung positiv auf die Entwicklung der Polyamid-schicht auswirkt [4]. Typische Leistungsparameter derartiger Membranen sind eine Permeabilität von $0,71 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ und ein Salzurückhalt von $> 98 \%$ (gemessen bei 50 bar und 3500 ppm NaCl). Die Modifizierung der RO-Membranen erfolgte einerseits mit einem hoch verzweigten Aminogruppen-haltigen Polymer Poly[amidamin] und andererseits mit linearen hydrophilen Polymeren wie Polyethylenglykolmonomethylether und Polymethyloxazolin. Die erfolgreiche Kopplung des PAMAM wurde durch REM und AFM-Aufnahmen sowie XPS-, Kontaktwinkel- und Zetapotenzial-Messungen nachgewiesen [4,5].



Keywords
reverse osmosis (RO)
membranes
surface modification
low fouling
chlorine resistance

Abb. 1:
Foulingtest durch Filtration einer Bovine Serum Albumin Lösung (50 bar; $V_{\text{Feed}} = 90 \text{ kg/h}$). TFC = Thin Film Composite

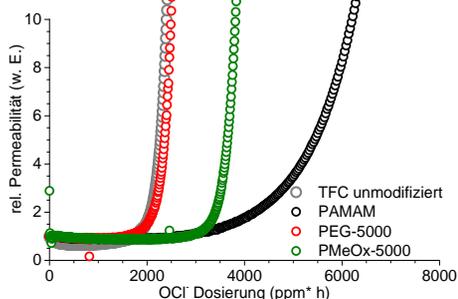
Durch die Beschichtung der RO-Membran mit den hydrophilen Polymeren wurden keine signifikanten Änderungen in Permeabilität und Salzurückhalt festgestellt. Im Vergleich zu einer unmodifizierten Membran wurde ein deutlich verbessertes Foulingverhalten der modifizierten Membranen bei der Filtration einer Proteinlösung beobachtet (Abb. 1). Auch ließen sich die modifizierten Membranen durch Spülen mit Wasser besser reinigen. Für die mit PEG und PMeOx modifizierten Membranen, TFC PEG-1100 und TFC PMeOx-5000, konnte der anfängliche Permeatfluss zu 100 % wieder hergestellt werden, d. h. das Protein wurde bei

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords
Polypropylen
Strukturbildung bei
Verarbeitung
Kristallisation

Abb. 2:
Ermittlung der Chlorresistenz von RO-Membranen durch Filtration einer Hypochloritlösung bei pH 7.

diesen Membranen nur reversibel adsorbiert. Neben dem verbesserten Foulingverhalten konnte zumindest für die PAMAM-modifizierte Membran eine deutlich verbesserte Chlorresistenz im Vergleich zur unmodifizierten Membran verzeichnet werden (Abb. 2).



Förderer:
Bundesministerium für Bildung und Forschung
über Förderprogramm GERF Förderkennzeichen 01DH12008

Kooperation:
Dr. M. Abdel Rehim, National Research Centre,
Kairo, Ägypten

- [1] www.unesco.org/water/wwap/facts_figures/
- [2] www.pub.gov.sg/newater/pages/default.aspx
- [3] M. Ulbricht: Polymer 47 (2006) 2217-2262.
- [4] D. Nikolaeva, Chr. Langner, A. Ghanem, M. Abdel Rehim, B. Voit, J. Meier-Haack: J. Membr. Sci. 476 (2015) 264-276.
- [5] D. Nikolaeva: Masterarbeit TU Dresden (2014).

In-situ Synchrotron Röntgenstreuung zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von β -nukleiertem iPP in einem weiten Bereich von Scherraten und -temperaturen

Jianhong Chen, Roland Vogel,
Konrad Schneider

Bei der Verarbeitung und Formgebung teilkristalliner Polymere erfährt die Schmelze sehr unterschiedliche thermische und Scherbelastungen. Diese wiederum haben einen starken Einfluss auf das Kristallisationsverhalten der Schmelze. Mittels in-situ Synchrotron-Röntgenweit- und -kleinwinkelstreuung ist es möglich, die Kristallisation und die Morphologieentwicklung unter freier Abkühlung wie auch unter Scherbedingungen zu untersuchen.

Es wurden Experimente mit isotaktischem Polypropylen mit unterschiedlichen Konzentrationen eines β -Nukleierungsmittels durchgeführt.

Bei geringen Schergeschwindigkeiten wurde eine Kristallisationsgeschwindigkeit des β -nukleierten iPP gefunden, die leicht unter der des frei abgekühlten iPP liegt. Das führt vorwiegend zu Veränderungen der nukleierungsabhängigen Prozesse nach Anlegen der Scherpulse, die eine starke Reduzierung der Nukleierungswirkung hervorrufen. Wird die Scherrate von 2 auf 50 s⁻¹ erhöht, erhöht sich die Langperiode der lamellaren Struktur leicht. Bei der scherinduzierten Kristallisation ist eine Verringerung der Temperatur mit einer Verringerung der Dimensionalität des Kristallwachstums bei zunehmender Kristallisationsgeschwindigkeit verbunden.

Außerdem wurde eine anomale Vergrößerung der Langperiode mit der Zeit für β -nukleiertes PP nach Scherung bei 133 °C gefunden.

Kooperation:
Dr. S.V. Roth, Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg

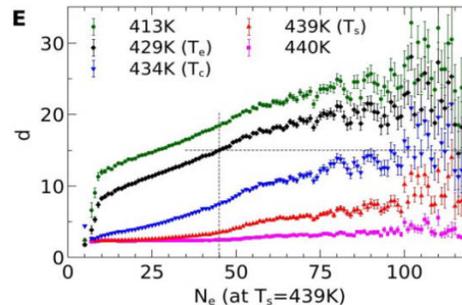
- [1] J. Chen, K. Schneider, S.-L. Gao, R. Vogel, G. Heinrich: Polymer 76 (2015) 182-190.
- [2] J. Chen, K. Schneider, B. Kretzschmar, G. Heinrich: Polymer 55 (2014) 5477-5487.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

The role of entanglements in polymer crystallization

Jens-Uwe Sommer, Chuanfu Luo

Polymer chains form non-equilibrium metastable lamellar structures during crystallization. With lower temperatures thinner lamellae are formed by folding parts of the chains. The origin of the thickness selection is debated since a long time and is usually related with kinetic effects. Since folded chain lamellae are observed in entangled polymer melts the role of topological constraints have been debated already in the literature. While some models assume a disentanglement of the melt by crystallization, for instance by "reeling-in" of chains, experiments indicate that the entanglement structure should be largely conserved. Since entanglements between linear chains are not a conserved topological quantity but rather obtained in dynamic it is difficult to measure the entanglement properties during the process of crystallization, and thus their role for polymer crystallization could not be clarified up to now. In previous work [1] we have used a coarse grained PVA model to simulate lamellar growth in long-chain polymer melts. Within computer simulations it is possible to calculate the entanglement density using the primitive path analysis (PPA) in any conformational state of the system. We have applied this method to follow the entanglement density during the cooling-crystallization-melting cycle of the polymer.



The entanglement density is not homogeneously distributed in a polymer melt. Our implementation of PPA allows to calculate the averaged local entanglement length at the position of the sample for a given temperature at any given time during the crystallization process. On the other hand, order parameters of the crystallization process such as the stem length and the density can be calculated locally as well. This enables us to consider in situ correlation functions of the entanglement density measured immediately before the onset of crystallization, and various order parameters in the crystalline state, to explore the role of the local entanglement density for the crystallization properties. In Fig.1 we display our results for the local stem length at various temperatures in the crystalline phase, and the local entanglement density taken at the temperature just before the onset of crystallization. Our results show that a larger local entanglement length leads to larger stems. Similar results are obtained for the density after crystallization.

Keywords
 polymer crystallization
 entanglements
 thickness selection
 memory effect

Fig. 1:
 Stem length as a function of the local entanglement length for various temperatures below the onset of crystallization. The local entanglement length is calculated at the onset of crystallization [2]

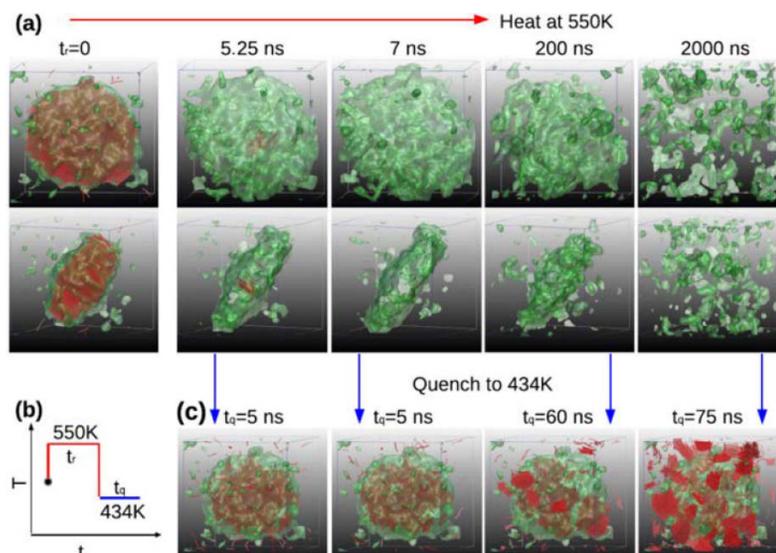


Fig. 2:
 Self-seeding is controlled by local disentanglement. The iso-entanglement surface with $N_e = 60$ envelopes the crystalline lamella (upper row top view, middle row side view). Melting is completed after 5.25 ns at 550K, but the entanglement state is still preserved by this time. Homogenization of the entanglement density takes place after about 200ns. If the sample is quenched to 434K memory of the original crystal is recovered as long as the entanglement state of the former crystalline phase is preserved [2].

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords
lifetime prediction
degradation kinetic
rigid polyurethane foam
plastic jacket pipes

A direct consequence of this correlation between local entanglement density and crystalline order is displayed in Fig. 2. During the formation of a crystalline lamella the entanglements are pushed out of the crystalline phase which leads to a local reduction of the entanglement density. This is shown by the iso-entanglement surface which envelops the lamella. This heterogeneity of the distribution of the entanglement density is preserved for some time period after the crystal is molten.

We have shown that slow relaxation of the heterogeneity of the entanglement state after the fully molten crystal leads to a memory effect of the sample if crystallized again, see Fig. 2. Since in computer simulations we can exclude any remains of the crystalline phase we have shown for the first time that the memory of the local disentanglement by crystallization is sufficient for the so-called self-seeding effect proving the correlation between local entanglement state and nucleation [2].

In our current work we study the correlation of the entanglement state and crystallization properties near hard walls, under dilution and under shear.

Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)
SO 277/6-2.

- [1] C.-F. Luo and J.-U. Sommer: *Macromolecules* 44, 1523 (2011).
- [2] C.-F. Luo and J.-U. Sommer: *Physical Review Letters* 112, 195702 (2014).

Reliability of lifetime prediction of district heat pipes using thermogravimetric analysis and EN253

Andreas Leuteritz, Jaime Alejandro Puentes, Ines Kuehnert

One of the most common application of rigid polyurethane (PUR) is as a thermal insulator in plastic jacket pipes because of its low cost, its relatively easy and quick production in large scales as well as isolation capabilities. Much literature has focused on the degradation kinetic and thermal degradation of rigid polyurethanes. Still there exists a large gap between predicted lifetime and physical life, when PUR foam is utilized as an insulation material. The objective of this work is to compare results of accelerated aged parts with results from different analysis methods using thermogravimetry in order to improve the reliability of life time prediction. In a second step, the refined method will be tested on naturally aged parts to qualify for use in district heat pipes.

Generally following the EN 253 plastic jacket pipe samples were artificially aged at different temperatures. Taking into account the different related processes, additionally to heating the medium pipe, the casing was heated in order to accelerate the gas exchange with the environment to the same level as required for the physical life of 30 years. Temperatures at the inner steel, and outer polyethylene casing of 180°C and 60°C were realized, respectively. Polyurethane samples in direct contact to the metal surface were evaluated by TGA.

Degradation kinetic parameters were calculated in order to determine a total and residual lifetime of fresh and preaged samples using three different approaches: Flynn-Wall, Chang and Friedman (Table 1).

Tests were conducted at four different heating rates, 2, 5, 10 and 20 K/min. From the methods evaluated, the Chang method gave the best approximation, at a continuous operation temperature of 150°C, when compared to parallel running experiments of accelerated plastic jacket pipe ageing tests evaluated by axial shear strength measurement.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

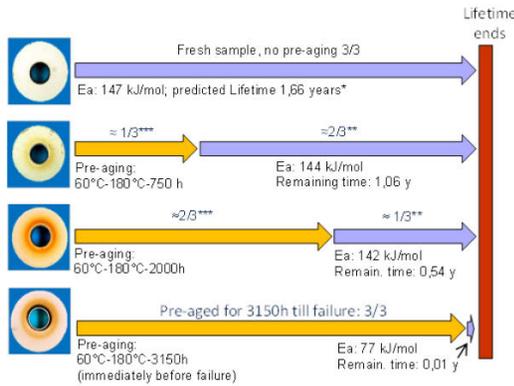


Fig. 1:

Lifetime predictions following Chang method assuming a continuous operation temperature of 150°C at 10K/min

* Previous mechanical tests at a continuous operation temperature of 150°C gave a lifetime of 1.2 years.

** Fraction of the remaining lifetime regarding to the fresh sample (upper purple arrow).

*** Fraction of the pre-aging failure time, 3150 hours, indicated by the lower yellow arrow

Exposure time [h]	Flynn Wall	Chang			Friedman		
	Ea [kJ/mol]	Ea [kJ/mol]	lnA	n	Ea [kJ/mol]	lnA	n
0	224	148	27,3	4,5	82	30,9	5
750	157	144	26,8	5	81	30,8	5,5
2000	133	141	26,9	5,6	60	21,8	4,4
3150	138	77	26,6	1,1	60	21,9	3,3

Table 1:

Degradation kinetics parameters following Flynn-Wall, Chang and Friedmann methods at 10K/min

Fig. 1 shows both results from accelerated ageing and subsequent axial shear testing as well as results of the TGA based analysis. Purple arrows represent the lifetime predictions and activation energy (Ea) calculated by Chang method, assuming a continuous operation temperature of 150°C. Yellow arrows indicate the pre-aging exposure times, in hours, and temperatures at the inner and outer surface of the pipes. The calculated lifetime of the fresh sample with no pre-aging was 1.66 years, as opposite, the failure time of a pre-aged sample was established after 3150 hours of exposure to the respective temperatures.

Sponsors:

Co-funded by Bundesministerium für Wirtschaft und Forschung 03ET1080C, BASF Polyurethanes GmbH, Covestro AG (Bayer MaterialScience AG), Brugg Rohrssysteme AG, Canusa CPS, GermanPipe, Huntsman, Isoplus Fernwärmetechnik GmbH, Ke Kelit Kunststoffwerk GmbH, Logstor A/S, Municipal utilities from Berlin, Chemnitz, Dinslaken, Dresden, Duisburg, Essen, Frankfurt/M., Gelsenkirchen, Hannover, Kassel, Leipzig, Nürnberg, München, Rostock, Stuttgart, Ulm, Wien, Würzburg.

Co-operation:

Th. Thieme, W. Schuricht, GEF Chemnitz GmbH J. Finnberg, H. Below, E. Rätzsch, IMA Materialforschung und Anwendungstechnik GmbH

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Keywords

two component
composites
rigid-flexible-composites
PPS, TPU
adhesion layer
peel test

Neue Zweikomponentenverbunde aus Polyphenylensulfid und thermoplastischem Polyurethan

Matthias Bräuer, Matthias Edelmann, Michaela Gedan-Smolka, Ines Kühnert, Uwe Lappan, Konrad Schneider, Marcel Tuschla

In Zweikomponenten-(2K)-Verbunden lassen sich die Eigenschaften zweier Kunststoffe in einem Formteil kombinieren. Berichtet wird über die Ergebnisse der Untersuchungen zur Herstellung von Verbunden mit dem Hochleistungsthermoplast Polyphenylensulfid (PPS) als Hartkomponente und einem thermoplastischen Polyurethan (TPU) als flexibler niedermoduliger Weichkomponente. Die untersuchten 2K-Verbunde bestehen aus PPS, einer Adhäsionsschicht aus einem im IPF entwickelten Niedertemperatur-Polyurethanpulverlack (Urettdionlack) sowie einem TPU mit einer Shorehärte A von 87. Vor Applikation der Adhäsionsschicht muss die PPS-Oberfläche durch eine Niederdruck-Sauerstoffplasma-Behandlung aktiviert werden. Die Herstellung der Verbunde erfolgt entweder in der Laborpresse oder durch Spritzgießen. Die 2K-Verbunde (siehe Abb. 1) werden im Schälversuch (Peeltest/90°) geprüft. Als Maß für die mechanische Verbundfestigkeit wird die kritische Energiefreisetzungsrate bei Mode-I-Belastung (Glc) angegeben.

Abb. 1:
PPS/TPU-Verbund



In Abb. 2 sind die Glc-Werte in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Hartkomponente PPS graphisch dargestellt. Im optimierten PPS/TPU-Verbund, d. h. Verbundbildung mit Plasmabehandlung und reaktiver Adhäsionsschicht, wird ein Glc-Wert von ca. 12 N/mm erreicht.

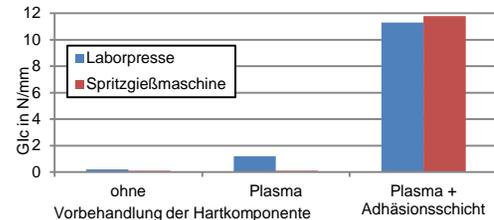


Abb. 2:

Glc-Werte für PPS/TPU-Verbunde

- [1] D. Lehmann, B. Hupfer, M. Gedan-Smolka, M. Bräuer, J. Nagel, M. Edelmann: DE-OS 10 2008 040 967 A1, (2008).
- [2] M. Bräuer, M. Edelmann, I. Kühnert, U. Lappan, K. Schneider, M. Tuschla: KGK 67 (2014) 5, 22-32.
- [3] M. Bräuer, M. Edelmann, I. Kühnert, U. Lappan, D. Lehmann, H. Scheibner, K. Schneider, M. Tuschla: Polymerwerkstoffe P-2012, Halle/Saale, 12.-14. September 2012, 130.

Prozessgeführte Strukturbildung polymerer Materialien

Prozessgeführte Morphologiebildung in HD-PE mittels energiereicher Elektronen

Regine Boldt, Uwe Gohs

Die strahlenchemische Modifizierung von HD-Polyethylen führt zu Veränderungen der chemischen und physikalischen Struktur, wobei unter Ausschluss von Luftsauerstoff bevorzugt Langkettenverzweigungen und Vernetzungen generiert werden. Die sich einstellenden thermischen, morphologischen und mechanischen Eigenschaften sind von der Reihenfolge der Prozesse Aufbereitung, Bestrahlung und Formgebung abhängig. So führt die Bestrahlung von Polyethylen nach der Formgebung im Festkörperzustand zur Vernetzung und einer erhöhten Wärmeformbeständigkeit. Dabei werden Kristallisationsgrad, kristalline Struktur und Morphologie nicht wesentlich beeinflusst, wohingegen die Bruchdehnung bei konstanter Zugfestigkeit und konstantem E-Modul abnimmt. Erfolgt jedoch die Elektronenbehandlung von HD-Polyethylen während der Elektronen induzierten reaktiven Aufbereitung unter den dynamischen Bedingungen des Schmelzprozesses, werden die hochmolekularen, langkettenverzweigten und z. T. vernetzten Makromoleküle des HD-PE unter dem Einfluss von Dehn- und Scherkräften zerteilt und verteilt.

Die aufgrund ihrer höheren Molmasse weniger beweglichen Polymerketten wirken als Eigen-nukleierungskeime, sodass sich die Kristallisationstemperatur erhöht, wodurch die Morphologiebildung sowohl auf mikroskopischer Ebene als auch im nanoskaligen Bereich beeinflusst wird. Bei konstanter Langperiode und gleichbleibender Kristallinität nehmen die Lamellendicke und Lamellendickenverteilung sowie die Zugfestigkeit zu. Durch das Mischen von langkettenverzweigten und geringfügig vernetzten Makromolekülen mit nicht oder geringfügig modifiziertem HD-Polyethylen entsteht ein HD-Blend, dessen Phasengrenzen voneinander getrennt sind. In einem feinkristallinen Gefüge, dessen Strukturen im Lichtmikroskop nicht mehr auflösbar sind, befinden sich gleichmäßig über den gesamten Probenquerschnitt verteilt Bereiche mit Sphärolithen in Größenordnungen mehrerer μm , deren Anordnung und Verteilung lokal so stabil sind, dass nachfolgende Verarbeitungsprozesse diese mittels Elektronen induzierter reaktiver Aufbereitung (EIRA) erzeugte inhomogene Morphologie nicht verändern (Abb. 1), wodurch eine zunächst über Prozessführung gesteuerte Morphologiebildung ermöglicht wird, die anschließend prozessunabhängig ist [1].

- [1] R. Boldt, U. Gohs, M. Stamm, G. Heinrich: Process induced morphology of irradiated HD-PE, Proceedings of The 31st International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-31), Jeju, Korea, June 7 – 11. 2015. p.170-174.

Keywords
process induced morphology
high energy electrons
polyethylene

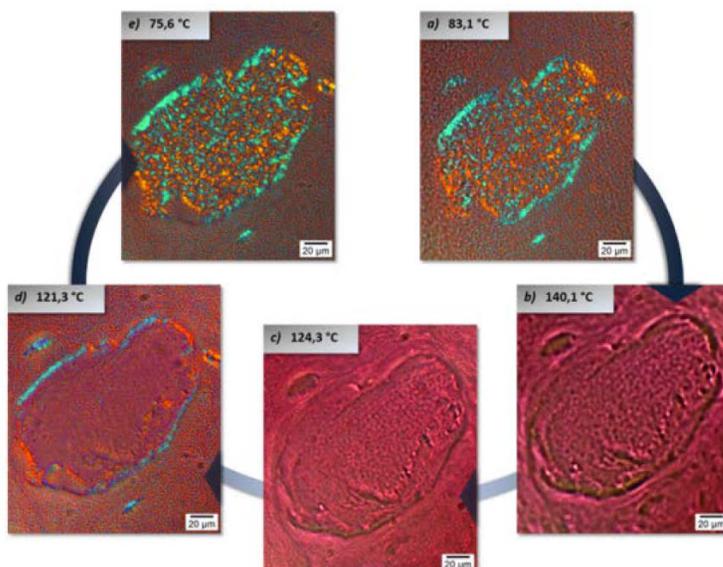


Abb. 1:
Änderungen der Morphologie von mittels EIRA strahlenmodifiziertem HD PE 25055E während des Heitzschversuches.