

Fraunhofer-Institut für  
Angewandte Polymerforschung IAP

Jahresbericht 2004/2005





## Golm – ein Leuchtturm für Brandenburg

Der Campus der Universität Potsdam und der Wissenschaftspark Golm haben im Jahr 2004 eine gute Entwicklung genommen. Die ersten Renovierungen der alten Universitätsgebäude und die Flächengestaltung haben den Campus deutlich attraktiver gemacht. Im Wissenschaftspark wurde mit dem Neubau des Institutsteils Medizinische Biotechnologie AMBT des Fraunhofer-Instituts für Biomedizinische Technik IBMT begonnen. Für das Technologie- und Gründerzentrum GO-IN konnte der erste Spatenstich erfolgen. Potsdam-Golm gewinnt immer mehr Bedeutung als die Adresse für Ausbildung, Forschung, Entwicklung und Innovation des Landes.

Die finanziellen Anstrengungen der öffentlichen Zuwendungsgeber für den Ausbau der Forschungsinfrastruktur sind eine wesentliche Voraussetzung für eine gute Entwicklung von Brandenburg.

Auch das Fraunhofer IAP hat von diesem Wachstum in den vergangenen Jahren profitiert und konnte auch das Jahr 2004 mit einer positiven Bilanz abschließen. Dabei war vor allem die wieder steigende Nachfrage nach Forschungsleistungen durch unsere Partner aus der Wirtschaft ausschlaggebend. Diese positive Tendenz ist jedoch im Bereich öffentlicher Projekte nicht genügend auszumachen. Dieses war auch der Grund dafür, dass wir alle Anstrengungen unternehmen mussten, um das oben genannte positive Jahresergebnis zu erreichen.

Unsere Nähe zur Universität Potsdam sowie zu den Universitäten und Fachhochschulen im Allgemeinen kommt deutlich durch gemeinsame Berufungsverfahren zum Ausdruck, die im vergangenen Jahr ein gutes Stück voran gekommen sind. Namentlich besetzten Universität Potsdam und Fraunhofer IAP gemeinsam die Professur für »Chemie und Verarbeitung technischer Polymere« und die Martin-

Luther-Universität Halle-Wittenberg und das Fraunhofer IAP gemeinsam die Professur »Polymerisationsreaktionstechnik«.

Das Jahr 2004 war für uns im Besonderen gekennzeichnet durch den Aufbau des Fraunhofer-Pilotanlagenzentrums für Polymersynthese und -verarbeitung in Schkopau bei Halle. In diesem Pilotanlagenzentrum – einer gemeinsamen Initiative der Fraunhofer-Institute Angewandte Polymerforschung IAP und Werkstoffmechanik IWM – können wir unseren Partnern Forschung und Entwicklung »vom Monomer bis zum geprüften Bauteil« anbieten. Um das erforderliche Investitionsvolumen von mehr als 25 Mio Euro richtig zu gestalten, mussten alle Beteiligten weit über das Normalmaß hinaus ihr Engagement und ihre Arbeitszeit einbringen. Dafür ein besonderer Dank!

Für die weitere Entwicklung des Landes gleichermaßen bedeutend, wenn nicht noch wichtiger, ist die gute Neu- und Weiterentwicklung der Unternehmen der Region. Eigene Forschung und Entwicklung voranzubringen, ist sicher zuerst Aufgabe der Unternehmen. Einrichtungen der angewandten Forschung wie Fraunhofer-Institute können hier aber einen bedeutenden Beitrag leisten. Neben dieser Zusammenarbeit im Bereich Forschung und Entwicklung gibt es eine Reihe von Themen, die für die Unternehmen von herausragendem Interesse sind.

Es ist deshalb naheliegend, dass das Fraunhofer IAP gemeinsam mit Kunststoff-Erzeugern und Kunststoff-Verarbeitern das Kunststoff-Netzwerk Brandenburg gegründet hat. Dieses Netzwerk wird mithelfen, die Chancen, die diese Region bietet, zügig und effektiv zu nutzen.

Wirtschafts- und Arbeitsmarktdaten zei-



gen, dass weiterhin ein hohes Engage-

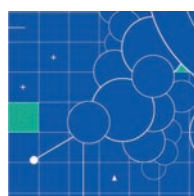
ment notwendig ist, um in Brandenburg das Niveau westdeutscher Flächenländer zu erreichen. Mit einem ausgeglichenen Jahresergebnis ermöglichen wir die Schaffung weiterer Arbeitsplätze und leisten damit einen wichtigen Beitrag zur positiven Entwicklung der Region. Wir bedanken uns an dieser Stelle herzlich bei unseren Kunden und Förderern und bei allen FuE-Partnern für die gute Zusammenarbeit und ihren engagierten Einsatz unter dieser gemeinsamen Zielstellung.

Ein besonderer Dank gilt auch allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fraunhofer IAP. Ihr herausragendes Engagement ist stets die erste Voraussetzung für unseren Erfolg – auch wieder im Geschäftsjahr 2004.

Dr. Ulrich Buller, Potsdam im Frühjahr 2005

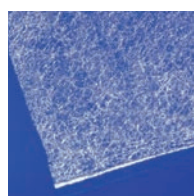


# Inhaltsverzeichnis



## ■ Das Institut

|                           |    |
|---------------------------|----|
| Vorwort                   | 3  |
| Fraunhofer-Forschung 2004 | 6  |
| Kuratorium                | 7  |
| Das Institut in Zahlen    | 8  |
| Organigramm des Instituts | 9  |
| Laboraüstattung           | 10 |



## ■ Native Polymere

|  |    |
|--|----|
| Celluloseforschung im Fraunhofer IAP   | 12 |
| Stärke – Biopolymer für die industrielle Nutzung                                     | 15 |
| Anwendungen, Dienstleistungen  | 16 |
| Natrium-Cellulosesulfat zur Symplexmikroverkapselung von biologischen Objekten       | 18 |
| Entwicklung hydrophober und amphiphiler Stärkeether                                  | 20 |
| Neue Verbundmaterialien unter Verwendung von Cellulose-Spinnfasern                   | 22 |
| Fasern und Vliesstoffe aus Cellulosecarbammat  | 24 |
| Ultraschallverfahren zur Bestimmung der Homogenität der Flächenmasse von Fasermatten | 26 |



## ■ Funktionale Polymersysteme

|   |    |
|---|----|
| Neue Materialien  | 28 |
| Anwendungen, Dienstleistungen                                   | 33 |
| Dotierung von Polymeren mit Nanophosphoren                      | 34 |
| Materialentwicklung für Organische Feldeffekttransistoren       | 36 |
| Strukturierte Oberflächenfunktionalisierung auf Polymerbändern  | 38 |
| Optische Funktionsschichten für Flüssigkristalldisplays         | 40 |
| Thermochrome Polymere   | 42 |
| Anisotrope Flüssigkristallfilme mit polarisierter Lichtemission | 44 |



## ■ Synthese- und Polymertechnik

|   |    |
|---|----|
| Verfahrenstechnik und Synthese                | 46 |
| Anwendungen, Dienstleistungen                 | 51 |
| Herstellung von Polymilchsäure                | 52 |
| Mikrocontainer für reversible Stofftransporte | 54 |
| Verkapselung von Ammoniumpolyphosphat         | 56 |
| Polyamide                                     | 58 |



## ■ Wasserbasierende Polymersysteme

|   |    |
|---|----|
| Wasser als attraktives Medium                 | 60 |
| Anwendungen, Dienstleistungen                 | 63 |
| Neuartige schaltbare Hydrogele                | 64 |
| Alzheimer-Plaques im Visier                   | 66 |
| Polyelektrolyt-Standards für wässrige Systeme | 68 |
| Polymere Haftvermittler                       | 70 |
| Nanotechnologie für Life-Science              | 72 |



## ■ Pilotanlagenzentrum

|   |    |
|---|----|
| Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für<br>Polymersynthese und -verarbeitung | 74 |
|---|----|



## ■ Namen, Daten, Ereignisse

|  |    |
|--|----|
| Der Fraunhofer-Verbund Werkstoffe Bauteile               | 80 |
| Der Fraunhofer-Themenverbund Polymere Oberflächen – POLO | 81 |
| Habilitationen   | 82 |
| Promotion  | 83 |
| Wissenschaftliche Zusammenarbeit                         | 84 |
| Publikationen und Präsentationen                         | 86 |
| Patente  | 91 |
| Impressum  | 92 |



## Fraunhofer-Forschung 2004

### Die Fraunhofer-Gesellschaft

Die Fraunhofer-Gesellschaft betreibt anwendungsorientierte Forschung zum unmittelbaren Nutzen für Unternehmen und zum Vorteil der Gesellschaft. Vertragspartner und Auftraggeber sind Industrie- und Dienstleistungsunternehmen sowie die öffentliche Hand. Im Auftrag und mit Förderung durch Ministerien und Behörden des Bundes und der Länder werden zukunftsrelevante Forschungsprojekte durchgeführt, die zu Innovationen im öffentlichen Nachfragebereich und in der Wirtschaft beitragen.

Mit technologie- und systemorientierten Innovationen für ihre Kunden tragen die Fraunhofer-Institute zur Wettbewerbsfähigkeit der Region, Deutschlands und Europas bei. Dabei zielen sie auf eine wirtschaftlich erfolgreiche, sozial gerechte und umweltverträgliche Entwicklung der Gesellschaft.

Ihren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern bietet die Fraunhofer-Gesellschaft eine Plattform zur fachlichen und persönlichen Entwicklung für anspruchsvolle Positionen in ihren Instituten, in anderen Bereichen der Wissenschaft, in Wirtschaft und Gesellschaft.

Die Fraunhofer-Gesellschaft betreibt derzeit rund 80 Forschungseinrichtungen, davon 58 Institute, an über 40 Standorten in ganz Deutschland. Rund 12 500 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter, überwiegend mit natur- oder ingenieurwissenschaftlicher Ausbildung, bearbeiten das jährliche Forschungsvolumen von über 1 Milliarde Euro. Davon fallen mehr als 900 Millionen Euro auf den Leistungsbereich Vertragsforschung. Für rund zwei Drittel dieses Leistungsbereichs erwirtschaftet die Fraunhofer-Gesellschaft Erträge aus Aufträgen der Industrie und öffentlich finanzierten Forschungsprojekten. Ein Drittel wird von Bund und Ländern beigesteuert, um damit den Instituten die Möglichkeit zu geben, Problemlösungen vorzubereiten, die in fünf oder zehn Jahren für Wirtschaft und Gesellschaft aktuell werden.

Niederlassungen in Europa, in den USA und in Asien sorgen für Kontakt zu den wichtigsten gegenwärtigen und zukünftigen Wissenschafts- und Wirtschaftsräumen.

Mitglieder der 1949 gegründeten und als gemeinnützig anerkannten Fraunhofer-Gesellschaft sind namhafte Unternehmen und private Förderer. Von ihnen wird die bedarfsorientierte Entwicklung der Fraunhofer-Gesellschaft mitgestaltet. Ihren Namen verdankt die Gesellschaft dem als Forscher, Erfinder und Unternehmer gleichermaßen erfolgreichen Münchner Gelehrten Joseph von Fraunhofer (1787–1826).

## Kuratorium

### Mitglieder des Kuratoriums

Das Kuratorium berät und unterstützt die Organe der Fraunhofer-Gesellschaft sowie die Institutsleitung. Mitglieder des Kuratoriums im Berichtszeitraum waren:

*Herr Dr. R. Müller-Mall, BASF AG*  
Ludwigshafen, Vorsitzender des Kuratoriums

*Herr Prof. Dr. W. Arlt*  
Technologiestiftung Brandenburg, Potsdam

*Herr Prof. Dr. G. Hinrichsen*  
SciTrans –Science and Technology Transfer GmbH, Berlin

*Herr Prof. Dr. Bernd Hunger*  
Bundesministerium für Bildung und Forschung, Bonn

*Herr Dr.-Ing. P. Koepff*  
GELINOVA GmbH, Heidelberg

*Herr Prof. G. Koßmehl*  
Berlin, Stellvertretender Vorsitzender

*Herr Dipl.-Ing. J. Krüger*  
EBK Elektronische Baugruppen und Komponenten Krüger GmbH, Teltow

*Herr Prof. Dr. J. Kurths*  
Universität Potsdam, Institut für Physik

*Herr Prof. Dr. G. M. Lindhauer*  
Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (BFEL), Detmold

*Herr Prof. Dr. G. Marowsky*  
Laser Laboratorium Göttingen e.V., Göttingen

*Herr Prof. Dr. R. Mitzner*  
Potsdam

*Herr Prof. Dr. Helmuth Möhwald*  
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Potsdam-Golm

*Herr Dr.-Ing. Ch. Mühlhaus*  
Dow Olefinverbund GmbH, Schkopau

*Herr Dr. Th. Müller-Kirschbaum*  
Henkel KGaA, Düsseldorf

*Herr Dr. K. Nachtkamp*  
Wolff Cellulosics GmbH & Co KG, Walsrode

*Frau Dr. B. Reiche*  
Hesco Kunststoffverarbeitungs GmbH, Luckenwalde

*Frau Dr. I. Schlotzhauer*  
Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kultur des Landes Brandenburg, Potsdam

*Herr Prof. Dr. A.-D. Schlüter*  
ETH Zürich, Materialdepartement, Institut für Polymere

*Herr Dr.-Ing. agr. A. Schütte*  
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR), Gülzow

*Herr Prof. Dr. K. P. Schulze*  
ZAB – ZukunftsAgentur Brandenburg, Potsdam

*Herr Dr. G. H. Vitzthum*  
Acordis Research GmbH, Obernburg



# Das Institut in Zahlen

## Betriebshaushalt

Der Betriebshaushalt betrug im Jahr 2004 etwa 9,0 Mio Euro. Gegenüber dem Vorjahr stieg er um 0,3 Mio Euro.

## Betriebshaushalt 2004 (in Mio Euro)

|                |       |
|----------------|-------|
| Sachkosten     | 3 200 |
| Personalkosten | 5 800 |

## Kontakt



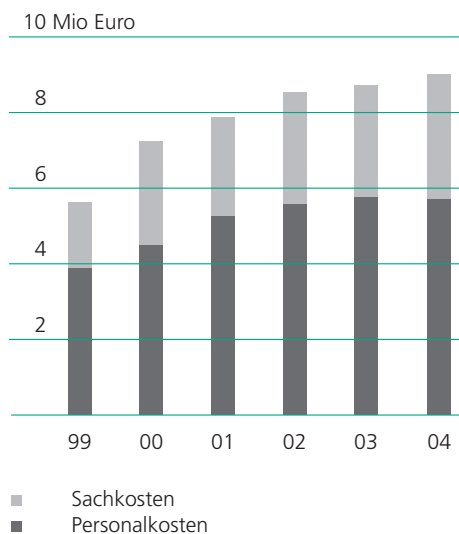
**Dipl.-Ing. Marina Hildenbrand**  
 Verwaltungsleiterin seit 01.12.2004  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 11 57  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00  
 E-Mail: marina.hildenbrand@iap.fraunhofer.de

## Ertragsstruktur

Die Wirtschaftserträge im Jahr 2004 betragen 2 995 T Euro. Das entspricht 33,1 % des Betriebshaushaltes.

Die Erträge setzten sich wie folgt zusammen (in T Euro):

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| Wirtschaftserträge          | 2 995 |
| Forschungsförderung DFG     | 49    |
| Vertragsforschung BMVEL/FNR | 797   |
| Vertragsforschung BMBF      | 1 642 |
| Vertragsforschung BMWA      | 218   |
| Vertragsforschung EU        | 504   |
| Sonstige Erträge            | 429   |
| Grundfinanzierung           | 2 376 |



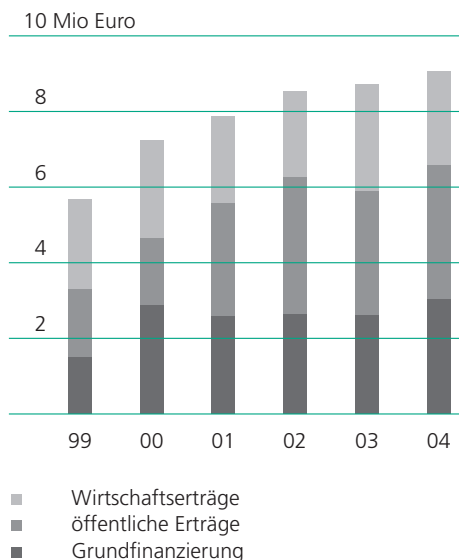
## Investitionshaushalt

Das Investitionsvolumen betrug insgesamt 7,4 Mio Euro, davon wurden 6,4 Mio Euro für das Pilotanlagenzentrum in Schkopau verwendet. Etwa 1,0 Mio Euro waren normale und strategische Investitionen.

## Mitarbeiterentwicklung

Ende 2004 waren im Fraunhofer IAP insgesamt 160 Personen beschäftigt.

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| Stammpersonal                 | 116 |
| davon                         |     |
| Wissenschaftliche Mitarbeiter | 63  |
| Technische Mitarbeiter        | 44  |
| Verwaltung                    | 9   |
| Nachwuchs                     | 44  |
| davon Doktoranden             | 15  |
| Auszubildende                 | 13  |
| Hilfskräfte                   | 11  |
| Praktikanten                  | 5   |



Ertragsstruktur 2004

# Organigramm

Stand 01.04.2005

|   |   |   |  |
|---|---|---|--|
|    | Fraunhofer-Institut<br>für Angewandte<br>Polymerforschung | <u>Dr. Ulrich Buller</u><br>Institutsleiter                         | <u>Marina Hildenbrand</u><br>Verwaltungsleiterin               |
|    | Forschungsbereich<br>Native Polymere                      | <u>Dr. habil. Hans-Peter Fink</u><br>Leiter des Forschungsbereiches |  |
|   |   | Dr. habil. Steffen Fischer<br>Polysaccharidchemie                   | Dr. Horst Ebeling<br>Processing                                |
|   |   | Dr. Waltraud Vorwerg<br>Stärke                                      | Dr. habil. Hans-Peter Fink<br>Strukturcharakterisierung        |
|  | Forschungsbereich<br>Funktionale<br>Polymersysteme        | <u>Dr. Armin Wedel</u><br>Leiter des Forschungsbereiches            |  |
|   |   | Dr. habil. Rudi Danz<br>Physikalisch aktive Polymere                | PD Dr. habil. Joachim Stumpe<br>Polymerphotochemie             |
|   |   | PD Dr. habil. Silvia Janietz<br>Polymere und Elektronik             | Dr. Arno Seeboth<br>Chromogene Polymere                        |
|   |   | Dr. Andreas Holländer<br>Oberflächen                                | PD Dr. habil. Dietmar Janietz<br>Optische Funktionsmaterialien |
|  | Forschungsbereich<br>Synthese- und<br>Polymertechnik      | <u>Dr. habil. Gerald Rafler</u><br>Leiter des Forschungsbereiches   |  |
|  | Forschungsbereich<br>Wasserbasierende<br>Polymersysteme   | <u>Prof. Dr. André Laschewsky</u><br>Leiter des Forschungsbereiches |  |
|  | Forschungsbereich<br>Pilotanlagenzentrum<br>Schkopau      | <u>Dr. Mathias Hahn</u><br>Leiter des Forschungsbereiches           |  |



## Laboraausstattung

### Analytik

#### *Chemische Analyse*

- Geräte zur Elementaranalyse (C,H,N,S,O)
- ICP-Spektrometer
- Nasschemische Methoden
- Gaschromatograph
- Ionenchromatograph
- Hochleistungs-Flüssig-Chromatograph (HPLC)
- Massenspektrometer
- Online IR-Spektrometer
- Thermogravimetrie

#### *Physikalisch-chemische Charakterisierung von Polymerlösungen*

- kalibrierter Gel-Permeations-Chromatograph (GPC), HP-GPC-MALLS,
- Membranosmometer, Ultrazentrifuge

- Oszillationsrheologie (Speicher- und Verlustmodul, Netzwerkbildung)
- Elektrochemische Charakterisierung
- Gelpermeationschromatographie mit Multidetektion (VISCO, MALLS, UV, RI),
- Feldflussfraktionierung
- Interferometrisches Refraktometer (dn/dc-Bestimmung)
- Präparative Molmassenfraktionierung
- Analytische Ultrazentrifugation
- Biegeschwinger (partielles spezifisches Volumen, Polymerisationskinetik)
- Statische und dynamische Lichtstreuung
- Membranosmometer
- Dampfdruckosmometer
- Automatische Verdünnungs-Viskosimeter
- Partikelcharakterisierung (Partikelgrößenanalyse, Zetapotential, Oberflächenladung)
- Tensiometer (Platte/Ring), Spinning drop Tensiometer
- Trübungsphotometer

### Strukturanalyse von Lösungen und Festkörpern

- Röntgenbeugungsmethoden (Klein- und Weitwinkelstreuung)
- NMR-Spektroskopie (400 und 500 MHz)
- FTIR-, UV-VIS- und Fluoreszenz-Dioden-Array-Spektrometer
- Fluoreszenz-Spektrometer (Spex Fluorolog)
- Automatisches Wasserdampfsorptionsmessgerät
- Elektronenmikroskop (TEM, REM, EDX)
- Atomic-Force-Mikroskop
- Fluoreszenzmikroskop mit CCD Kamera
- Elektronenspektrometer zur chemischen Analyse (ESCA)
- Lichtmikroskop
- Automatisches Kontaktwinkelmesssystem
- Geräte zur thermischen Analyse
- Reaktionskalorimeter
- Schmelzindexbestimmung
- Messplatz zur Bestimmung von Porengrößenverteilungen und Oberflächenporöser Festkörper (Hg, N, H<sub>2</sub>O)
- Ellipsometer
- Differenzialkalorimeter

## Ausstattung

- Reinraum (Klasse 1000 und 10000)
- Syntheselabors
- Labore zur physikalischen Charakterisierung

## Kombinierte Messverfahren

- Messplatz zur Bestimmung der elektrischen und optischen Eigenschaften von OLED
- OLED-Lebensdauer messplatz
- Messplatz zur Bestimmung der Eigenschaften von Organischen Feldeffekttransistoren
- Messplatz zur Bestimmung der Effizienz von Solarzellen
- Spektroelektrochemischer Messplatz
- Schichtdickenmesstechnik im Bereich 20nm bis 20  $\mu\text{m}$
- Messplätze zur Bestimmung der piezo- und pyroelektrischen Eigenschaften

## Lasertechnik

- holographischer Messplatz
- Aufbau zur laserinduzierten Anisotropie
- Ar<sup>++</sup>-Laser
- Kr<sup>++</sup>-Laser
- Diodengepumpter Festkörperlaser
- HeCd-Laser
- HeNe-Laser

## Optische Messtechnik

- UV-Vis, Fluoreszenz und FTIR Spektrometer mit Mikroskopiermöglichkeiten
- Spektroskopische Ellipsometer
- Polarisationspektrometer
- Messplätze für nichtlineare optische Eigenschaften
- Spektoradiometer zur winkelabhängige Charakterisierung optischer Bauelemente

## Mechanische Prüfung

- Bestimmung der Kennwerte Zug-, Biege- und Weiterreißfestigkeit
- Zug- und Biegemodul
- Brucharbeit
- Schälkraft
- Reibungskoeffizient
- Abrieb
- Härte und Schlagzähigkeit
- Standzeiten unter verschiedenen Dauer- oder Wechselbeanspruchungen

## Polymersynthese und -derivatisierung

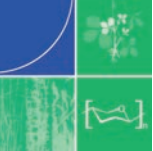
- Labor- und kleintechnische Apparaturen zur Polymersynthese durch Schmelzpolykondensation, Masse-, Emulsions- und Lösungspolymerisation sowie für polymeranaloge Umsetzungen
- Explosionsgeschützter 50 l-Reaktor zur heterogenen Modifizierung von Cellulose und Stärke
- Apparatur zur UV-Vernetzung und UV-Stabilität
- Automatische Reaktorsysteme RC1, LabMax
- Laborautoklaven
- Hochdruckreaktorsystem mit Gasdosieranlage

## Modifizierung von Oberflächen und Filmen

- Anlagen zur Oberflächenmodifizierung von Polymeren mit Niederdruck-Atmosphärendruckplasma und VUV-Strahlung
- Elektrische Polarisierungs- und Bedampfungstechniken
- Sprüh- und Spin-coater

## Polymerverarbeitung

- Verarbeitung von Polymeren und Polymerlösungen
- Einrichtungen zur kleintechnischen Herstellung und Verformung thermoplastischer Kunststoffe
- Nassspintechnik für Viskose und Carbamat
- Lyocelltechnologie für Fasern und Folien
- Technika zur Herstellung dünner Polymerschichten
- Messextruder mit diversen Verformungswerkzeugen
- Technikums-Sprührockner
- Gefriertrocknungsanlagen
- Wirbelschichttrockner
- Jet-Kocher
- Mikrowellenreaktor
- Ultrafiltrationsanlagen
- 5-Schicht-Flachfolien-Extruderanlage
- Berghofzellen zur Latexreinigung (bis zu 2 l)



## Celluloseforschung im Fraunhofer IAP

### Cellulose, ein bedeutender natürlicher Rohstoff

Cellulose ist das am häufigsten vorkommende Biopolymer auf der Erde und mit einer Bildungsrate von etwa 1,5 Billionen Tonnen jährlich der global bedeutendste nachwachsende Rohstoff. Cellulose als Hauptbestandteil der pflanzlichen Gerüstsubstanz weist hervorragende molekulare Eigenschaften auf und einen durch Selbstorganisation der Moleküle verwirklichten hierarchischen Aufbau, der heute durch synthetische Materialien noch nicht erreicht wurde. Neben der Verwendung in Form von Holz und Papier ist Cellulose auch ein bedeutender Rohstoff für die chemische Industrie, der zum einen zu Regeneratcelluloseprodukten (u. a. Fäden, Folien, Schwämme, Membranen) verarbeitet wird und aus dem zum anderen vielfältig einsetzbare Cellulosederivate (Fasern, Zigarettenfilter, Klebstoffe, Bauhilfsstoffe, Bohrmittel, Hygieneprodukte, Pharmaka-Komponenten etc.) hergestellt werden. Verglichen mit der jährlichen Wachstumsrate wird heute allerdings nur ein verschwindend geringer Teil der Cellulose wirtschaftlich genutzt. Die Ursachen hierfür liegen zum einen in dem hohen Aufwand zur Gewinnung reiner Cellulose und den mit Naturprodukten häufig einhergehenden Eigenschaftsschwankungen und zum anderen in den Schwierigkeiten, die unsmelzbare und in üblichen Lösungsmitteln nicht lösbare Cellulose industriell zu verarbeiten. Im Fraunhofer IAP liegen umfangreiche Kompetenzen und langjährige Erfahrungen auf dem gesamten Gebiet der Celluloseforschung vor, deren Stärke in der Kooperation von Chemikern, Physikern und Ingenieuren begründet ist und die von der angewandten Grundlagenforschung im Labor bis zum Betrieb von kleintechnischen Anlagen reicht.

### Celluloseregenerattechnologien

Einen Schwerpunkt der Arbeiten des IAP stellen Celluloseregenerattechnologien dar, wobei neben dem Viskoseverfahren umweltfreundliche Alternativen wie die Lyocelltechnologie und das Carbamatverfahren zur Herstellung von Fasern, Folien und Vliesstoffen im Auftrag der Industrie weiterentwickelt werden. Da Celluloseregeneratfasern und Wursthüllen heute weltweit noch überwiegend nach der Viskosetechnologie hergestellt werden, ist das Fraunhofer IAP als Erfahrungsträger für Fragen des Rohstoffeinsatzes, verbesserte Produkte oder optimalen Chemikalieneinsatz weiterhin gefragt. Auf der Grundlage des umweltfreundlichen Lyocellverfahrens wurde im Fraunhofer IAP erstmals die Möglichkeit der Herstellung von Blasfolien aus Cellulose aufgezeigt und als eine neue Technologie zur Herstellung von Wursthüllen bis zur Überführungsreife vorangetrieben. Die Entwicklung weiterer Produkte wie Verpackungsfolien oder Membranen nach dem Lyocell-Blasextrusionsverfahren wird angeboten. In Kooperation mit der Industrie wurde das Cellulosecarbammatverfahren zum umweltfreundlichen »Revamping« bestehender Viskosefabriken entwickelt. Gleichzeitig wurden umfangreiche weitere Anwendungsfelder des Cellulosecarbamats für z. B. Teppichreiniger, hochporöse Materialien, Hohlfasern und Nonwovens aufgezeigt. Durch Kombination von Elementen der Carbamat- und Lyocelltechnologie (Lösen von Cellulosecarbammat in NMMO) gelang es, hochkonzentrierte flüssigkristalline Systeme zu hochfesten Fasern oder meltblown Nonwovens zu verspinnen (siehe Einzelbeitrag).

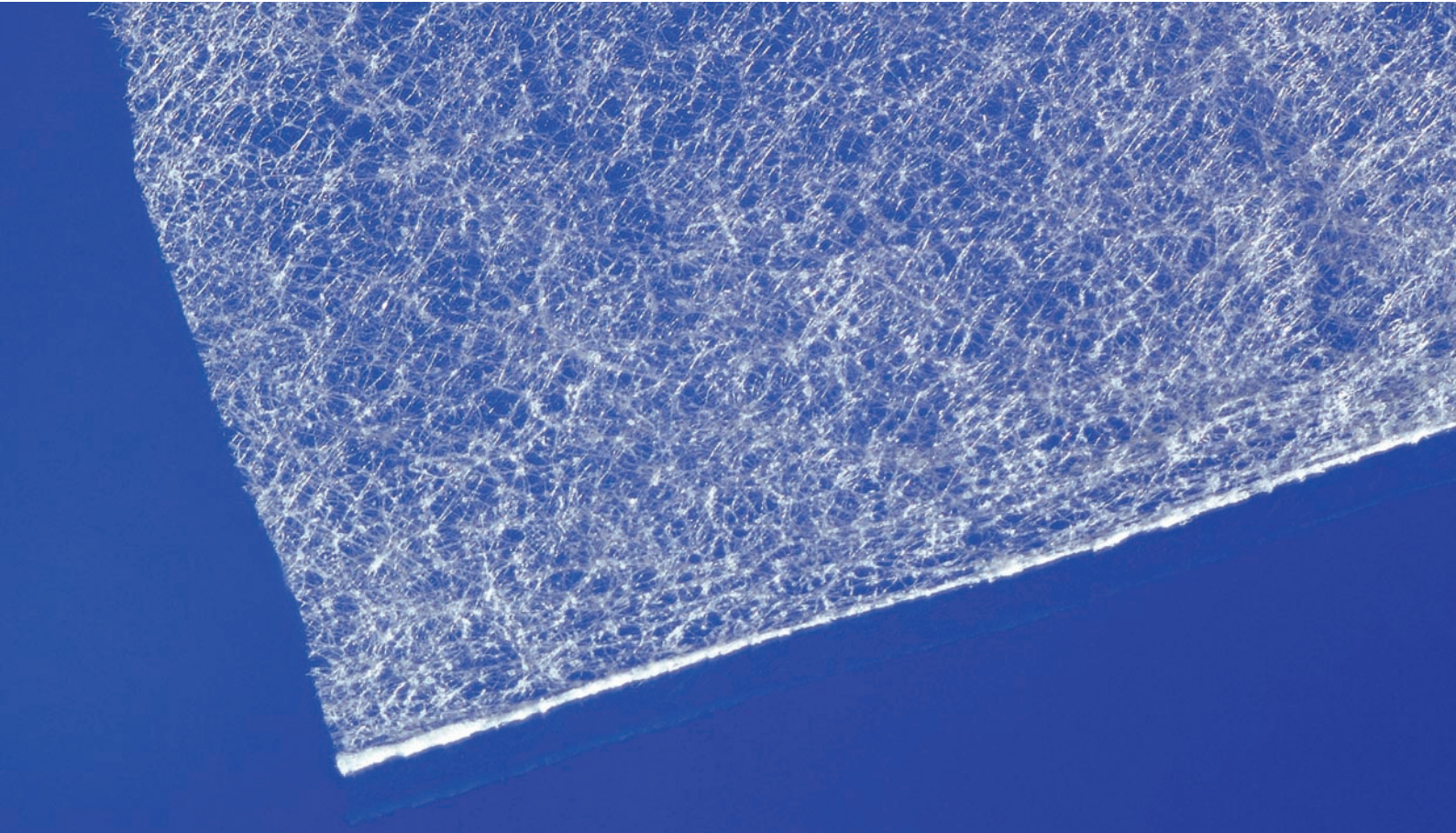
### Spunbond Nonwovens

Auf der Basis des Carbamatverfahrens wurde im Fraunhofer IAP das Grundprinzip zur Herstellung von spunlaid/spunbond Nonwovens erarbeitet und zum Patent angemeldet (siehe Einzelbeitrag). Zusammen mit Industriepartnern wird gegenwärtig an einer umsetzbaren Lyocell-basierten meltblown Nonwoventechnologie gearbeitet.

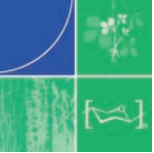
### Cellulosefaserverstärkte Kunststoffe

Während cellulosische Naturfasern schon seit geraumer Zeit als Verstärkungsfasern für Compositmaterialien, z. B. im Automobilbau, eingesetzt werden, wird im Fraunhofer IAP in Kooperation mit weiteren Instituten gegenwärtig an der Entwicklung höherbelastbarer Composite mit Celluloseregeneratfasern (Rayon-Reifen-cord) als Verstärkungsfasern gearbeitet, die in den Bereich der glasfaserverstärkten Kunststoffe und der Konstruktionspolymere vordringen sollen. Es wurde gezeigt, dass die neuentwickelten Cellulosefaser-PP-Composite bei verringertem Gewicht wesentliche Eigenschaften von Glasfaser verstärkten Kunststoffen erreichen und diese insbesondere bei der Schlagzähigkeit, gerade auch bei tiefen Temperaturen, übertreffen. Die Produktpalette der Rayon-verstärkten Kunststoffe wurde auch durch Einbeziehung weiterer Polymer-Matrixmaterialien erweitert (siehe Einzelbeitrag). Die Einsatzvorbereitung derartiger neuer Commodity-Materialien umfasst neben der Materialoptimierung von spritzgussfähigen Granulaten im Fraunhofer IAP auch die Entwicklung neuer Verarbeitungsverfahren in den Fraunhofer-Instituten ICT und IWM. Aber auch die Verwendung von Naturfasern und -matten (Flachs, Hanf) für spritzgussfähige Thermoplast-Compositmaterialien sind Gegenstand von Entwicklungsarbeiten mit der Industrie.





**Vlies aus Spunbond Nonwovens:**  
Cellulosefasern eignen sich aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften hervorragend für Vliesstoffe.



## Stärke – Biopolymer für die industrielle Nutzung

### Salzhydratschmelzen als unkonventionelle Reaktionsmedien

Eine bisher nicht genutzte Möglichkeit der Lösung, Verformung und Derivatisierung der Cellulose stellen Salzhydratschmelzen dar. Vorarbeiten haben das Potential derartiger Systeme insbesondere zur Aktivierung der Cellulose, zur Herstellung von Cellulosederivaten mit hohem Substitutionsgrad sowie zur Synthese von Polymerblends aufgezeigt.

### Spezialprodukte aus Cellulose und weiteren Polysacchariden

Neben den Regeneraten und Verbundmaterialien unter Verwendung von Cellulose stellt die Entwicklung von Spezialprodukten und Cellulosederivaten für Anwendungen im Bereich Life Sciences ein wichtiges Standbein dieser Arbeitsrichtung dar. Zu nennen sind hier perlförmige Trenn- und Trägermaterialien, neue Anti-Graffiti-Anstrichstoffe, Verdickungsmittel, Adsorbentien oder spezielle Cellulosederivate für den Einsatz in der Medizin. Durch eine geeignete Aktivierung der Cellulose sowie Optimierung der Reaktionsführung unter heterogenen oder homogenen Bedingungen können unterschiedliche Substitutionsmuster erzeugt werden, die es ermöglichen, das Eigenschaftsprofil der Derivate in weiten Grenzen zu variieren. Beispielsweise dienen in 2,3-Stellung substituierte Cellulosesulfate als Zusatzkomponente zur Verbesserung der Blutverträglichkeit von Biomaterialien, während in 6-Position substituierte Produkte für die Herstellung von Membranen oder Mikrokapseln auf der Basis von Polyelektrolytkomplexen geeignet sind. Die Erfahrungen aus der Cellulosechemie werden dabei heute auf Stärke und Hemicellulosen übertragen, die als nachwachsende Rohstoffe ebenfalls von Interesse für die industrielle Anwendung

sind. Während lösliche Stärkederivate sich vor allem durch hohe Viskositäten ihrer wässrigen Lösungen auszeichnen, besitzen selbst hochkonzentrierte Lösungen von Hemicellulosederivaten aufgrund der vergleichsweise niedrigen Molmasse der Produkte eine geringe Viskosität, zeichnen sich aber z. B. durch die Eigenschaft aus, stabile Filme bzw. festhaftende Schichten zu bilden.

### Strukturcharakterisierung

Eine besondere Stärke des Fraunhofer IAP sind die umfangreichen Methoden und Kompetenzen zur Strukturcharakterisierung und Analytik von Polysacchariden. Neben der Spektroskopie gehören hierzu physikochemische Methoden der molekularen Charakterisierung, Röntgenbeugungsmethoden zur Bestimmung der übermolekularen Struktur sowie elektronenmikroskopische Methoden zur Untersuchung von Morphologien, gerade auch von hochgequollenen Produkten. Weiterhin steht ein umfangreiches Methodenarsenal (EM, SAXS, BET, Hg- Porosimetrie) zur Charakterisierung der Porosität cellulosischer Produkte zur Verfügung, das gegenwärtig u. a. im Rahmen des EU-Projektes AeroCell mit der Zielstellung der Entwicklung hoch- und nanoporöser Cellulosematerialien zum Einsatz kommt.

### Die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten der Stärke

Stärke gehört zu den unverzichtbaren Rohstoffen mit einer sehr langen Tradition und vielfältiger Nutzung. Sie wird mit hoher Reinheit aus Rohstoffen wie Kartoffel, Mais und Weizen gewonnen. Sowohl im Lebensmittelbereich als auch in der technischen Anwendung weist sie die verschiedensten funktionellen Eigenschaften auf. Beispielsweise wird sie eingesetzt als Viskositätsregulator, Suspensionsmittel, Emulgator, Gelbildner, Bindemittel oder Filmbildner. Die Nutzung unmodifizierter Stärke in wässrigen Systemen ist nur begrenzt möglich, da Stärkekornquellung und Gelatinisierung zu sehr hohen Viskositäten führen und infolge der Retrogradation einer unerwünschten Phasentrennung oder Gelbildung unterliegen. Um die Anwendungsmöglichkeiten von Stärke zu erweitern, bedient man sich physikalischer, enzymatischer und chemischer Methoden zu ihrer Modifizierung und Verbesserung der Performance. Der Bedarf an modifizierter Stärke ist weltweit im Anwachsen. Die Papier- und Pappeindustrie ist der Hauptabnehmer von Stärke im Non-Food-Bereich. In Deutschland steigerte die Papierindustrie ihren Stärkeverbrauch von 1975 bis 1999 um das Drei- bis Vierfache. In Europa gehen etwa 27 Prozent produzierter Stärke in die Papier- und Wellpappenherstellung, 1999 etwa 1,6 Mio t. Ursache für den erhöhten Verbrauch sind der stetige Anstieg des Papierverbrauchs und eine Erhöhung des Stärkeanteils im Papier. Darüber hinaus kommen Stärkeprodukte in folgenden Industriesektoren zur Anwendung: Baustoffe, Faserschichtung, Textilbehandlung, Klebstoffe, Biotechnologie, Kunststoffe, Reinigungsmittel sowie Kosmetik und Pharmazie.

## Stärkeforschung am IAP

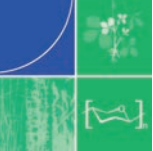
Aufgaben für die Stärkeforschung an unserem Institut ergeben sich aus dem Bedarf der Industrie, diesen Rohstoff an verschiedene Verarbeitungsprozesse und gewünschte Applikationen anzupassen. Die speziellen Eigenschaften der Wasserlöslichkeit, der Wasserbindung und der Viskositätsbildung sind genauso gefragt wie ein inhibiertes Quellvermögen und die eingeschränkte Wasserdampfdurchlässigkeit von Filmen. Einen Schwerpunkt der Arbeiten stellt die Optimierung von Stärkeprodukten für die Adsorption an Papierfasern dar (s. Einzelbeitrag). Die Vorgehensweise in der Entwicklung neuer Prinzipien zur Modifizierung von Stärke ist ausgerichtet auf Stärken unterschiedlicher Rohstoffe und die Anwendung verschiedener Technologien wie Batch- und Druckreaktoren, Knet- oder Extruder. Die Verarbeitung und Anwendung von Stärkeprodukten erfolgt mit verschiedenen Methoden der Dispersions- und Lösungsherstellung, wobei das Jet-Kochen unter industriellen Bedingungen hervorzuheben ist. Zur Ermittlung der molekularen Struktur von modifizierter Stärke in Zusammenhang mit Applikationseffekten befinden sich die Methoden zur Bestimmung von Molmassenverteilung und Substitutionsmustern in ständiger Anwendung. Die im Fraunhofer IAP bearbeiteten Projekte werden von Kooperationspartnern der Stärkeindustrie und der chemischen Industrie begleitet.

## Forschungsverbund II »Modifizierte Stärke«

Der Forschungsverbund II zur Entwicklung modifizierter Stärke wird vom Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL) mit der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. als Projektträger gefördert und von zahlreichen Industriepartnern unterstützt. Er beinhaltet sowohl die industrielle Erprobung von Ergebnissen aus der Grundlagenforschung als auch die zielgerichtete Optimierung von Stärkeprodukten für verschiedene Applikationen.

Neben den einschlägigen industriellen Partnern sind an diesem Verbundvorhaben weitere Forschungseinrichtungen wie das Institut für Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt, das Institut für Lebensmittelchemie der TU Braunschweig, die Papiertechnische Stiftung Heidenau, das Zentrum für Nachwachsende Rohstoffe in Jena, das Institut für Stärke- und Kartoffeltechnologie der Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (BFEL) in Detmold sowie das Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung integriert. Im Zentrum der Arbeiten stehen konkrete Ziele der Funktionalisierung von Stärke für den Einsatz in Streichfarben, als fettreiches Beschichtungsmittel für Kartons, für die Masse- und Oberflächenleimung von Papier, als polymerer Haftvermittler für naturfaserverstärkte Werkstoffe, als Hilfsmittel für Baustoffe, als Regulator für die pH-Wert abhängige Freisetzung von Tensiden in Reinigungsmitteln und als stabiles kolloidales Dispersionsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Produkten. In regelmäßigen Treffen dieses von der FNR und dem IAP koordinierten Verbundes findet ein intensiver Erfahrungsaustausch statt.





## Forschungsbereich Native Polymere – Anwendungen, Dienstleistungen

### Celluloseprodukte

- Bioabbaubare Hochabsorber für Hygieneartikel und Kosmetik
- Blutverträgliche oder gerinnungsfördernde Additive und Beschichtungen für die Medizin
- Biokompatible Symplex-Kapseln für Biotechnologie und Pharmazie
- Symplex-Membranen für destillationsfreie Lösungsmitteltrennung in der chemischen Industrie und der Lebensmittelindustrie
- Fibride und Filterhilfsmittel
- Flockungsmittel für Papierindustrie, Wasser- und Abwasserreinigung, Schlammwässerung und -verdickung
- Viskositätsregulatoren und Dispersionsstabilisatoren für Kosmetik-, Lebensmittel-, Farb-, Baustoffindustrie sowie die chemische Industrie
- Klebemittel für Holzfaserverleimungen
- Selektive Trägersysteme und Trennmateriale, beispielsweise zur Blutentgiftung für Pharmazie und Medizin

### Verfahrensentwicklung

- Neue Syntheseverfahren wie lösliche Cellulosecarbamate zur Verformung
- Optimierung von Synthesen
- Up-scaling bis zum 50 l-Maßstab für Heterophasen-Reaktionen
- Erforschung neuer Synthesewege

### Stärkeprodukte

- Flockungsmittel zur Abwasserreinigung und Schlammwässerung
- Papierhilfsmittel in der Masse- und Oberflächenleimung sowie als Beschichtungsmittel bzw. zur Laminierung von Papier
- Komponente für Materialien und Komposite
- Schlichtungsmittel für Textilien und zur Verbesserung der Textilbedruckbarkeit
- umweltfreundlicher Klebstoff für Papiermaterialien
- Bindemittel für Gips-Karton und Mineralfaserplatten
- Baustoffzusatz für Beton, Putze und Platten
- Stärkederivate in Kosmetik, Wasch- und Reinigungsmitteln
- Granulier-Agglomerier-Brikettier-Hilfsmittel
- Komponente in Dispersionsklebstoffen
- funktionelle Lebensmittelzusatzstoffe: Dickungsmittel, Bindemittel und Gelbildner
- Modifizierung für Mikroverkapselung
- vernetzte Stärke
- Pharmaindustrie: Tablettierhilfsmittel, Mikroverkapselung
- Stärkederivate zur Folienherstellung

### Verfahrensentwicklung

- Enzymatische Modifizierung: Entwicklung von Produkten mit funktionellen Eigenschaften
- Chemische Derivatisierung: Zusammenhänge zwischen Stärkerohstoff, Verfahrensbedingungen und Endprodukteigenschaften
- Molekulare und rheologische Eigenschaften von Stärkeprodukten
- Extrusion von Stärke

### Verfahrenstechnik und Know-how zur Materialherstellung

#### *Spinn- und Verformungsprozesse nach dem Viskoseverfahren*

- Filamentgarne und Stapelfasern
- Hohlfasermembranen für die Blutentgiftung
- Folien und Schläuche
- Eignungstest von Zellstoffen

#### *Spinn- und Verformungsprozesse nach dem Carbamatverfahren*

- Filamentgarne und Stapelfasern
- Spun-laid Nonwovens

#### *Spinnen und Verformung aus NMMO-Lösungen (Lyocellverfahren)*

- Blasfolien und Schläuche
- Faserstoffe durch Spinnen

#### *Verformung durch Fällen im Scherungsfeld*

- Trenn- und Trägermaterialien
- Adsorbentien
- Fibride

#### *Verbundmaterialien*

- Compoundierung von Kompositmaterialien
- Natur- und Regeneratfaser verstärkte Thermoplaste
- Biokomposite
- Rayon verstärktes PP ([www.neue-verbundwerkstoffe.de](http://www.neue-verbundwerkstoffe.de))

#### *Cellulose Verstärkungsfasern*

- Naturfasern
- Mercerisierung von Naturfasern
- Cellulose regeneratfasern

## Materialcharakterisierung und -prüfung

- Charakterisierung und Beurteilung von Polymeren aus nachwachsenden Rohstoffen
- umfangreiche chemische Analyse organischer und anorganischer Substanzen und Substanzgemische
- physikochemische Charakterisierung von Polymeren
- Charakterisierung von Polymerlösungen
- Charakterisierung der Morphologie und der übermolekularen Struktur von Polymeren als Festkörper
- Charakterisierung von faserverstärkten Verbundmaterialien
- Bestimmung des Cellulosefasergehaltes in Verbundmaterialien
- Bestimmung der Gesamtkohlenstoffemission nach VDA 277
- Bestimmung des Stofftransportes und der Trenneigenschaften von Membranen und Trägermaterialien
- Einsatzorientierte Prüfung
- Materialprüfung von Fasern, Folien und Formkörpern im akkreditierten Prüflabor
- Feststellung und Bewertung des Zusammenhangs zwischen Herstellungsbedingungen, mechanischen Eigenschaften und der Struktur

## Kontakt



**Forschungsbereichsleiter  
Native Polymere**  
**Dr. habil. Hans-Peter Fink**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 18 15  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 38 15  
 E-Mail: fink@iap.fraunhofer.de

### Abteilungen:

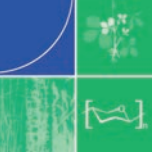
**Polysaccharidchemie**  
 Dr. habil. Steffen Fischer  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 15 12  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 25 18  
 E-Mail: steffen.fischer@iap.fraunhofer.de

**Stärke/Molekulare Eigenschaften**  
**Dr. Waltraud Vorwerg**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 16 09  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 31 63  
 E-Mail: vorwerg@iap.fraunhofer.de

**Processing**  
 Dr. Horst Ebeling  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 18 10  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 25 08  
 E-Mail: horst.ebeling@iap.fraunhofer.de

**Strukturcharakterisierung**  
**Dr. habil. Hans-Peter Fink**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 18 15  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 38 15  
 E-Mail: fink@iap.fraunhofer.de

**Materialentwicklung und -prüfung**  
 Dr. Johannes Ganster  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 17 06  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 37 07  
 E-Mail: johannes.ganster@iap.fraunhofer.de



# Natrium-Cellulosesulfat zur Symplexmikroverkapselung von biologischen Objekten

## Cellulosederivate

Design und experimentelle Realisierung definierter supramolekularer Strukturen stellen das wohl wesentlichste Ziel in Gegenwart und Zukunft für die Celluloseforschung dar. Durch Derivatisierung von Cellulose sind Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften zugänglich. Die Eigenschaften von Cellulosederivaten sind abhängig vom Polymerisationsgrad (DP), von der Art der Substituenten, vom Substitutionsgrad (DS) und von der Substituentenverteilung entlang der Cellulosekette. Neben Celluloseethern gehören Celluloseester bezüglich der technischen Anwendung zu den bedeutendsten Cellulosederivaten. Die wichtigsten heute hergestellten Celluloseester sind u.a. Celluloseacetat und -nitrat. Cellulosesulfate, die als Natriumsalz stabil handhabbar sind, werden bisher nicht im technisch größeren Maßstab hergestellt.

## Herstellung und Verwendung von Cellulosesulfaten

In Abhängigkeit vom DP sind Cellulosesulfate mit einem DS > 0,3 bei homogener Verteilung entlang der Kette wasserlöslich. Durch die Wahl der Reaktionsbedingungen, wie z. B. Lösungsmittel, Sulfatierungsmittel, Molverhältnis und Temperatur, ist praktisch der ganze DS-Bereich zwischen 0 und 3 einstellbar. Als Reagenzien zur Sulfatierung von Cellulose können z. B. Chlorsulfonsäure (ClSO<sub>3</sub>H), Amidoschwefelsäure (H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H) oder Schwefeltrioxid (SO<sub>3</sub>) verwendet werden. Prinzipiell sind folgende Möglichkeiten zur Synthese von Cellulosesulfat vorstellbar:

- Sulfatierung der Hydroxygruppen von unmodifizierter Cellulose durch heterogene Synthese
- Sulfatierung der freien Hydroxygruppen in teilweise funktionalisierten Celluloseestern oder -ethern

- Sulfatierung durch Verdrängung einer Ester- oder Ethergruppe

Bereits bei niederen DS-Werten sind wasserlösliche und regioselektiv funktionalisierte Cellulosesulfate nur durch Wahl der beiden letztgenannten Synthesewege darstellbar. Durch eine gezielte Syntheseführung sind regioselektiv substituierte Cellulosesulfate in C2/C3, C2/C6 oder C6-Position der Anhydroglucoseeinheit (AGE) zugänglich und es resultieren Produkte mit unterschiedlichen Verwendungsmöglichkeiten.

Die möglichen Anwendungsgebiete von Cellulosesulfaten in Abhängigkeit von den Eigenschaften lassen sich wie folgt systematisieren [1]:

- Film-bildende Eigenschaften
- besondere rheologische Effekte von wässrigen Natrium-Cellulosesulfatlösungen
- biologische Aktivität
- Verhalten von Natrium-Cellulosesulfat als anionischer Polyelektrolyt

Die Ausnutzung der film-bildenden Eigenschaften von Natrium-Cellulosesulfat wäre als Coating-Material in der Papierindustrie denkbar. Die hochviskosen Lösungen von Natrium-Cellulosesulfat können als Viskositätsverstärker in Industrie und Life-science-Anwendungen eingesetzt werden. Heparinoide Aktivität konnte bei Cellulosesulfaten mit hohen Substitutionsgraden besonders in C2/C3-Position beobachtet werden [2], [3]. Als anionische Komponente in Polyelektrolyt-Komplexen ist der Einsatz von Natrium-Cellulosesulfat mit regioselektiver Substitution in C6-Position der AGE besonders hoffnungsvoll (Abb. 3). Per-vaporation-Membranen, bestehend aus Natrium-Cellulosesulfat und Polydimethylallylammoniumchlorid, besitzen eine gute mechanische Stabilität, eine hohe Durchflussrate und Selektivität bei der destillationsfreien Abtrennung von

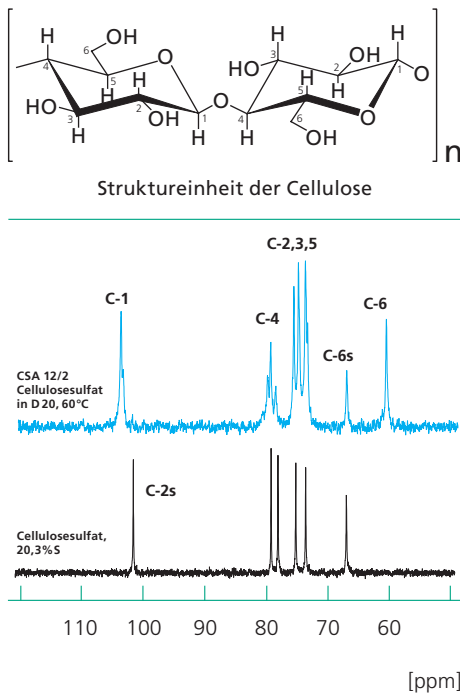


Abb. 1 Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Cellulosesulfat vollständig substituiert (Spektrum unten) und Cellulosesulfat regioselektiv in C6-Position mit einem DS=0,5 substituiert (Spektrum oben)

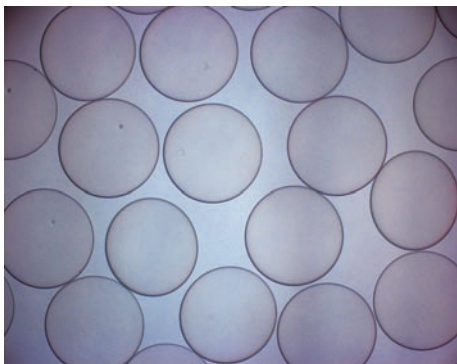


Abb. 2 Symplexmikrokapseln aus Natrium-Cellulosesulfat

niederen aliphatischen Alkoholen aus Gemischen mit Wasser [4]. Durch Oberflächenreaktion von Natrium-Cellulosesulfat in wässriger Lösung mit einem kationischen Polyelektrolyt in wässriger Lösung ist die Symplexmikroverkapselung biologischen Materials unter quasi-physiologischen Bedingungen ohne Beeinträchtigung der biologischen Aktivität möglich, wie die Untersuchungen mit Enzymen, lebenden Zellen und Mikroorganismen zeigen [5], [6].

### Synthese von Natrium-Cellulosesulfat zur Symplexmikroverkapselung

Die bisherigen Untersuchungen ergaben, dass zur Symplexmikroverkapselung geeignete Natrium-Cellulosesulfate in C6-Position regioselektiv substituiert vorliegen und bei vollständiger Wasserlöslichkeit eine genügend hohe Lösungsviskosität aufweisen müssen. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von einem in C6-Position regioselektiv substituierten Cellulosesulfat ist im Vergleich zu einem vollständig substituierten Cellulosesulfat in *Abb. 1* dargestellt.

Solche Cellulosesulfate sind prinzipiell durch Acetosulfatierung in N,N-Dimethylformamid herstellbar [7]. Dabei handelt es sich um eine quasihomogene Synthese, in deren Verlauf sich die Cellulose durch Ausnutzung der positionsabhängigen Reaktivität der primären bzw. sekundären OH-Gruppen zu Celluloseacetatsulfaten umsetzt und allmählich auflöst. Nach Wiederausfällung des Polymers werden in einem Aufarbeitungsschritt die Acetylgruppen alkalisch abgespalten. Um Produkte herzustellen, die sich für die Symplexmikroverkapselung von biologischen Objekten eignen, wurden die Synthesen bezüglich wesentlicher Reaktionsparameter, wie z. B. Temperatur, Zeit, Molverhältnis und Fällungsbedingungen optimiert, um eine hohe Einheitlichkeit bei geringem Kettenlängenabbau zu er-

reichen. In *Abb. 2* sind Symplexmikrokapseln aus Natrium-Cellulosesulfat dargestellt. Die Charakterisierung der Cellulosesulfate erfolgte mittels Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie und ICP-OES Analyse. Außerdem wurden von 1%-igen wässrigen Lösungen der pH-Wert, die relative Viskosität und der Trübungswert bestimmt. Insgesamt wurden neun verschiedene Ausgangscellulosen eingesetzt und nach ihrer Fähigkeit zur Bildung von Symplexmikrokapseln beurteilt.

### Kontakt



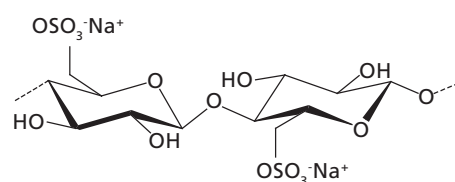
**Dr. Wolfgang Wagenknecht**  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 15 11  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 25 07  
E-Mail: wolfgang.wagenknecht@iap.fraunhofer.de

Dr. Kay Hettrich  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 15 14  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 25 07  
E-Mail: kay.hettrich@iap.fraunhofer.de

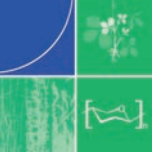
Dr. habil. Steffen Fischer  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 15 12  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 25 07  
E-Mail: steffen.fischer@iap.fraunhofer.de

### Literatur

- [1] R. G. Schweiger, Carbohydr. Res. 21 (1972) 219-228
- [2] K. Okijama, K. Kamide, K. Matsui, Patent EP 53473
- [3] T. Groth, W. Wagenknecht, Biomaterials 22 (2001) 2719-2
- [4] K. Riechau, H. H. Schwarz, R. Apostel, D. Paul, J. Membr. Sci. 113 (1996) 31-41
- [5] H. Dautzenberg, F. Loth, W. Wagenknecht, B. Philipp, Papier 39 (1985) 601-607
- [6] M. Löhr, W. H. Günzburg, B. Salmons et al., The Lancet 357 (2001) 1591-1592
- [7] W. Wagenknecht, Papier 50 (1996) 712-720



*Abb. 3* Ausschnitt aus der Kette von Natrium-Cellulosesulfat



# Entwicklung hydrophober und amphiphiler Stärkeether

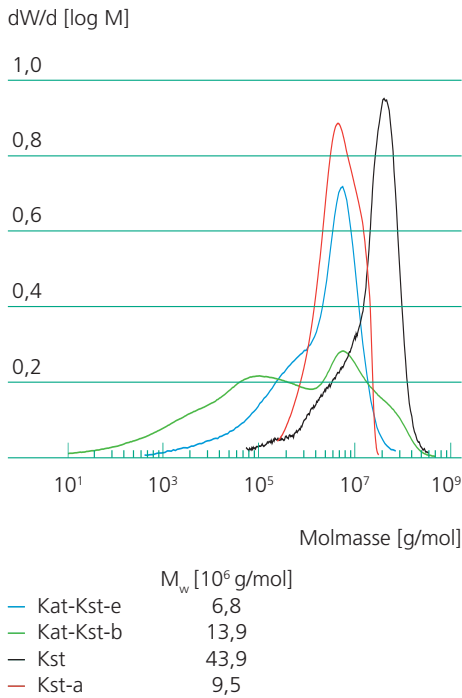


Abb. 1 Molmassenverteilung verwendeter Stärkeprodukte

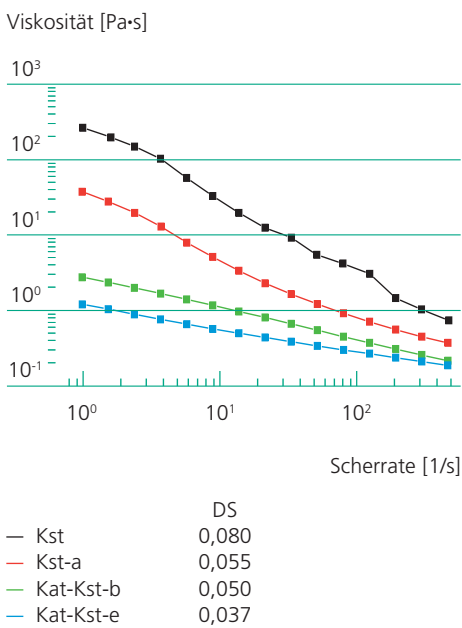


Abb. 2 Fließverhalten 6%-iger wässriger Lösungen bei 25°C

## Ein Stärkeprodukt mit verbesserter Wasserstabilität

Das Vermögen der Stärke zur Wasserbindung und Quellbarkeit, die Viskositätsbildung, die Filmbildungseigenschaften als auch die vielfältigen Möglichkeiten zur Modifizierung gehören zu den Vorteilen dieses Rohstoffes. Physikalische, enzymatische und chemische Methoden kommen zur Anwendung, um zielgerichtet die Eigenschaften nativer Stärke zu verändern. Stärkeprodukte, die eine höhere Stabilität gegenüber schwankender relativer Luftfeuchtigkeit aufweisen und die Feuchtigkeitspenetration reduzieren, stehen bislang nur begrenzt zur Verfügung.

Da in diesem Forschungsvorhaben chemische Methoden den Vorzug erhielten, wurde die Herstellung hydrophober Stärke mit Reagenzien zur Veresterung (Alkenylbernsteinsäureanhydriden; siehe Bericht 2004) als auch zur Veretherung durchgeführt.

Als Reagenz zur Veretherung wurde 3-Chlor-2-hydroxypropyl-lauryl-dimethylammoniumchlorid (Quab 342) verwendet. Für die Herstellung amphiphiler Stärke wurde in bereits kationisierte Stärken durch Zweitsubstitution mit Quab342 eine Laurylkette eingeführt. Stärkeether zeigen in Abhängigkeit vom Substituenten und vom Substitutionsgrad folgende Effekte:

- Veränderung der Löslichkeitseigenschaften
- Verminderung der Retrogradation
- Einflussnahme auf die Geleigenschaften
- Verbessern der Gefrier-Tau-Stabilität
- Verringerung von Gelsynärese
- Verringerung der Trübung von Gelen und Filmen
- Verbesserung der Flexibilität von Filmen
- Verbesserung der Klebkraft

Ziel der Anwendung für hydrophobe und amphiphile Stärkeether ist der Bereich der Dispersionsklebstoffe sowie der Textilausrüstung. Die Stärkeprodukte kommen hierbei grundsätzlich als wässrige Dispersion zum Einsatz. Daher konnte in den Produkten nur eine partielle Hydrophobie eingestellt werden. Die Quellbarkeit und Löslichkeit sollte in Wasser deutlich vermindert, aber nicht ausgeschlossen sein. Das Filmbildungsvermögen der Stärke sollte erhalten bleiben.

## Durchführung der Synthesen im Homogenverfahren

Als Ausgangsprodukte für die Synthesen kam native (Kst), abgebaute (Kst-a) und kationisierte Kartoffelstärke mit breiter (Kat-Kst-b) bzw. enger Molmassenverteilung (Kat-Kst-e) zum Einsatz. In Abb. 1 wurden die Molmassenverteilungen dieser Substanzen dargestellt.

Kartoffelstärke und kationische Stärke wurde in einem Verhältnis von Stärke zu Wasser von 1:2 suspendiert. Die Suspension wurde mit NaOH auf einen pH-Wert von 7-11,5 eingestellt, auf eine Temperatur von 40°C bis maximal 90°C gebracht und nach Zugabe von Quab 342 unter Rühren etwa 2h Stunden bei der Temperatur belassen. Die Reaktionsbedingungen wurden entsprechend dem Abbaugrad der Stärke angepasst. Nach Neutralisation des Reaktionsgemisches wurde das Produkt mit Ethanol ausgefällt und getrocknet. Die DS-Werte der hergestellten Produkte lagen im Bereich von 0,015 bis 0,092.

## Produkteigenschaften

Konzentrierte wässrige Dispersionen konnten mit allen Produkten im DS-Bereich von 0,01 bis 0,9 bei 95°C hergestellt werden. In Abb. 2 wurde das Fließverhalten 6%-iger Dispersionen verschiedener Produkte bei einer Messtemperatur von



25°C verglichen. Die Viskosität der Produkte wurde im Wesentlichen durch die mittlere Molmasse der gewählten Ausgangsstärke bestimmt. Die kationische Stärke mit breiter Molmassenverteilung (Kat-Kst-b) erzeugte eine niedrigere Viskosität als die abgebaute Kartoffelstärke, weil durch die Zweitsubstitution eine intensivere Destrukturierung des Stärkeproduktes erreicht wurde. Die Viskosität unterschied sich um Größenordnungen, hydrophobe Kartoffelstärken wiesen die höchsten Viskositäten und amphiphile deutlich niedrigere auf. Der Frequenz-Sweep in *Abb. 3* ließ einen gelartigen Charakter bei hydrophobierten Kartoffelstärkeprodukten vermuten ( $G' > G''$  über zwei Dekaden der Frequenz), während die amphiphilen Proben eindeutig als viskoelastische Lösungen vorlagen ( $G'' > G'$ ).

### Filmbildung

Hydrophobe Kartoffelstärke und amphiphile Stärken bildeten geschlossene Schichten auf Plexiglasplatten, worunter sich die hydrophoben Kartoffelstärken durch eine hohe Transparenz auszeichneten.

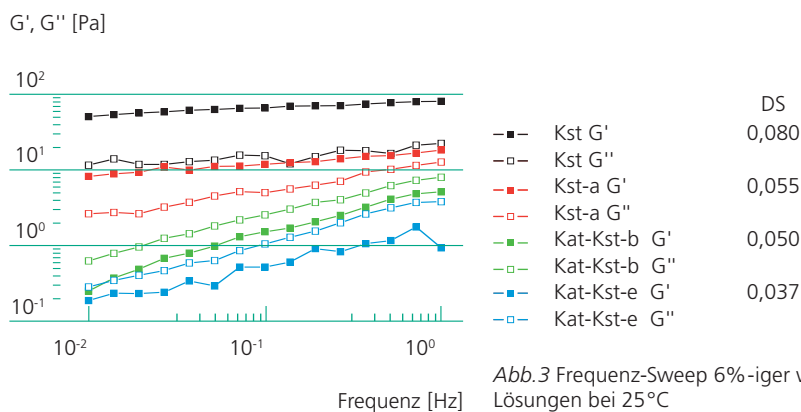


Abb. 3 Frequenz-Sweep 6%-iger wässriger Lösungen bei 25°C

### Kontakt



**Dr. Waltraud Vorweg**

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 16 09

Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00

E-Mail: waltraud.vorweg@iap.fraunhofer.de

Dr. Sylvia Radosta

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 16 08

Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00

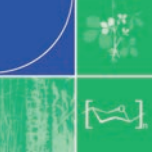
E-Mail: sylvia.radosta@iap.fraunhofer.de

### Förderung

Bundesministerium für Verbraucherschutz,  
Ernährung und Landwirtschaft BMVEL  
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

### Kooperation

Emsland-Stärke GmbH



# Neue Verbundmaterialien unter Verwendung von Cellulose-Spinnfasern

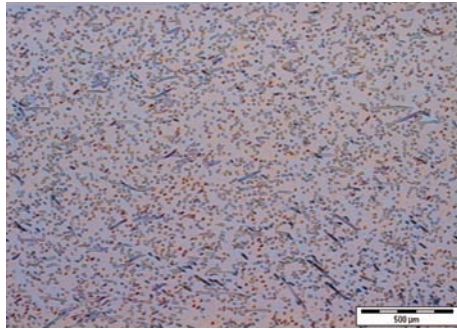


Abb. 1 Lichtmikroskopische Abbildung der Faser-  
verteilung in PP-Cellulose-Spinnfaser Verbund

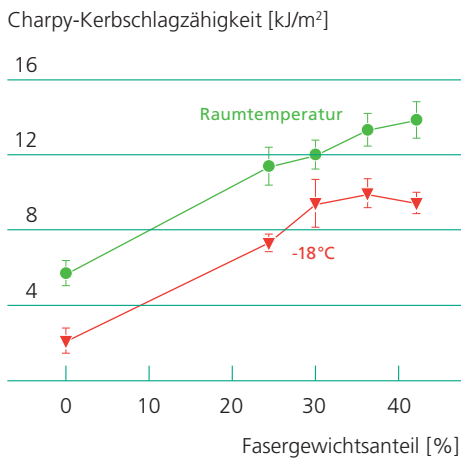


Abb. 2 Charpy-Kerbschlagzähigkeiten bei Raum-  
temperatur und -18°C für PP-Cellulose-Spinnfa-  
ser Verbunde als Funktion des Fasergehalts

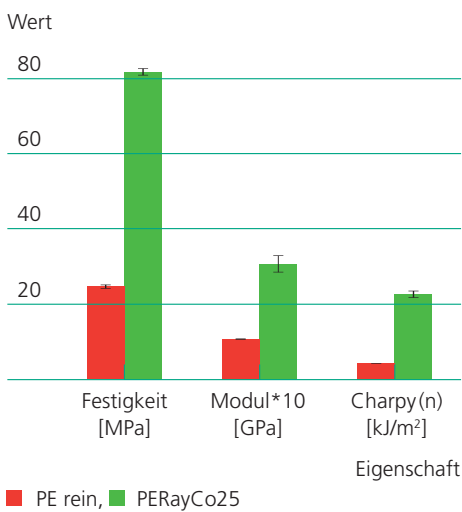


Abb. 3 Wichtige mechanische Eigenschaften eines  
PE- Cellulose-Spinnfaser Verbundes mit 25% Fa-  
sern im Vergleich zur unverstärkten Matrix

## Rayon-Reifencord zur Thermoplast- Verstärkung

In den letzten Jahren wurden die Mög-  
lichkeiten der Thermoplastverstärkung  
mit Cellulose-Spinnfasern unter anderem  
in Hinblick auf Spritzgussanwendungen  
intensiv untersucht [1, 2]. Die der Mate-  
rialentwicklung zugrunde liegende Idee  
besteht in der Kombination zweier preis-  
günstiger Commodity-Materialien, z. B.  
Polypropylen und Rayon-Reifencord, zu  
einem polymeren Verbundwerkstoff, der  
die Fertigung höherbelastbarer Bauteile  
gestattet und in das Segment der tech-  
nischen Polymere, wie GFK oder PC/ABS  
vordringt. Als Verstärkungsfaser kommt  
vornehmlich Rayon-Reifencord zum Ein-  
satz, eine Cellulose-Spinnfaser, die nach  
einer auf technische Fasern abgestimm-  
ten Variante des Viskose-Prozesses aus  
Holz-Zellstoff hergestellt wird und als Fi-  
lamentgarn, ähnlich den Glasfaserrovings,  
vorliegt.

## Einbringung der Fasern über Pultrusion

Die Einbringung der Fasern kann auf ver-  
schiedene Arten erfolgen: über einen  
zweistufigen Pultrusionsprozess, durch  
Direktzugabe geeigneter komprimierter  
Schnittfasern oder über ein Parallelein-  
zugsverfahren. Die besten Ergebnisse  
bezüglich der Homogenität der Faserver-  
teilung (Abb. 1) und damit der resultie-  
renden Eigenschaften werden mit dem  
Pultrusionsverfahren erreicht. Bei diesem  
Verfahren werden die cellulosischen End-  
lofsfasern in einem ersten Verarbeitungss-  
chritt mit der im Extruder aufgeschmol-  
zenen Mischung von Polymermatrix und  
Haftvermittler mit Hilfe einer speziell ent-  
wickelten Düse ummantelt. Nach der Ab-  
kühlung des entstehenden Stranges im  
Wasserbad wird dieser auf einem Labor-  
granulator zu Pellets geschnitten und das  
erhaltene Granulat getrocknet. In einem

zweiten Verfahrensschritt erfolgt die Ho-  
mogenisierung des Compounds auf ei-  
nem gleichlaufenden Zweischneckenex-  
truder, der mit geeigneten Misch- und  
Knetelementen versehen ist. Nach Gran-  
ulierung und Trocknung entsteht so  
das spritzgussfähige Granulat.

## Polypropylen als Matrix

Grundlegende Untersuchungen zum  
Rayon verstärkten Material mit Polypropy-  
len (PP) als Matrix erfolgten über die  
Abhängigkeit der mechanischen und ther-  
mo-mechanischen Eigenschaften vom  
Faseranteil, von der Schnittlänge der Fa-  
sern, von der Art und dem Anteil des  
Haftvermittlers und von der Art des Ba-  
sispolypropylens (Homopolymer, Copoly-  
mer, Extrusionstyp, Spritzgusstyp).  
Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Ver-  
stärkungswirkung der Reifencord-Fasern  
und insbesondere deren Wirkung als  
Schlagzäh-Modifikatoren als sehr robust  
gegenüber Variationen des Matrix- und  
des Haftvermittlertyps erweisen. Höhere  
Faseranteile verbessern Festigkeiten,  
Moduli und, was oft bei Naturfaser ver-  
stärkten Materialien nicht der Fall ist, die  
Schlagzähigkeit (Siehe Abb. 2 für Kerbs-  
schlagzähigkeiten). Für eine Basisrezeptur  
mit 25% Fasern [3] ergeben sich Zug-  
festigkeiten, -moduli und -dehnungen  
von 72 MPa, 2,7 GPa und 12%, unge-  
kerbte Charpy-Schlagzähigkeiten von  
85 kJ/m² (83 kJ/m² bei -18°C) und eine  
Wärmeformbeständigkeitstemperatur  
HDT-A von 80°C. Letztere kann [4] durch  
geeignete Maßnahmen (cellulosische Fa-  
sermischungen, Talkumzusatz) praktisch  
ohne Einbußen bei den anderen Eigen-  
schaften auf deutlich über 100°C ange-  
hoben werden. Damit hat sich die Ver-  
wendung von hochfesten Cellulose-  
Spinnfasern (Reifencordfasern) als Ver-  
stärkungskomponente in Polypropylen  
als vielversprechende Alternative zur Po-  
lypropylen-Glasfaserverstärkung erwie-

sen, wobei aufgrund des Eigenschaftsniveaus in Anwendungsbereiche von PC/ABS vorgestoßen werden kann.

### Polyethylen als Matrix

Mindestens ebenso effektiv wie bei Polypropylen wirkt Cellulose-Reifencord bei der Verstärkung von Polyethylen (PE) hoher Dichte. Wie in *Abb. 3* dargestellt, werden Zugmodul und -festigkeit gegenüber dem unverstärkten Polymer ungefähr verdreifacht, und Charpy-Kerbschlagzähigkeiten verfünffacht. Dabei ist die Haftvermittlung wiederum von entscheidender Bedeutung. Am Prinzip der bei PP verwendeten Haftvermittlung über Maleinsäure-Anhydrid (MA) kann festgehalten werden, jedoch fungiert im vorliegenden Fall PE als Basiskette für den Haftvermittler und die Kopplung an das Matrixpolymer erfolgt mit handelsüblichem MA-PE.

### PLA als Matrix

Drastische Verbesserungen der Schlagzähigkeiten werden auch für Polymilchsäure (PLA) erreicht, wobei sich ungekerbte und gekerbte Schlagzähigkeiten um 380% bzw. 200% erhöhen und Modul und Festigkeit Zuwächse um 50% erfahren (*Abb. 4*). Ein derartiger Verbundwerkstoff ist von besonderem Interesse, weil er Biobasiertheit und biologische Abbaubarkeit mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und Spritzgusseignung kombiniert.

### HIPS und TPE als Matrix

Für bereits Impact-modifiziertes Polystyrol (HIPS) erfolgt ein Modulzuwachs um 50% und eine Verdoppelung der Festigkeit bei 25% Fasergehalt, wobei ein MA-Styrol-Copolymer mit 7 Ma% MA als Haftvermittler dient. Versuche mit einem Polypropylen-basierten thermoplastischen

Elastomer (TPE) zeigen die Eignung der Fasern zur Verstärkung auch dieser Materialklasse, wobei man mit den typischen PP-Haftvermittlern und bei 25% Fasern einen Zugmodul von 760 MPa erhält und die Festigkeit um das fünffache erhöht wird.

### Fazit

Hochfeste Cellulose-Spinnfasern, die normalerweise zur Verstärkung von Reifen eingesetzt werden, haben sich als geeignet für die Verstärkung einer Reihe von Commodity-Thermoplasten erwiesen. Hochgradig homogene Spritzguss-Compounds können über einen zweistufigen Pultrusionsprozess hergestellt werden. Bei der Verwendung von Polypropylen als Matrixmaterial wird ein Niveau der mechanischen Eigenschaften erreicht, das mit Kurzglas verstärktem PP vergleichbar ist, bei Vorteilen bezüglich Festigkeit und ungekerbter Schlagzähigkeit. Nachteile der Glasverstärkung wie hohe Dichte ( $2,5 \text{ g/cm}^3$  gegenüber  $1,5 \text{ g/cm}^3$  für Cellulose), hohe Abrasivität an den Verarbeitungsmaschinen, sowie schlechte Recyclierbarkeit und rückstandsbehafte Verbrennung werden überwunden. Die geringere Steifigkeit aufgrund des anisotropen, »weicheren« Charakters der Verstärkungsfaser kann durch die Verwendung von cellulosischen Fasermischungen oder Talkumzusatz ausgeglichen werden.

Für Polyethylen ergeben sich durch die Verstärkung ähnliche Eigenschaftsverbesserungen wie für Polypropylen. Impact-modifiziertes Polystyrol wird durch die Faser steifer und fester, genau so wie PLA, das sich aber insbesondere durch drastisch erhöhte Schlagzähigkeiten (sowohl gekerbt als auch ungekerbt) auszeichnet.

### Kontakt



**Dr. Johannes Ganster**

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 17 06

Fax: +49 (0) 331 / 568 - 37 07

E-Mail: johannes.ganster@iap.fraunhofer.de

Dr. habil. Hans-Peter Fink

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 18 15

Fax: +49 (0) 331 / 568 - 38 15

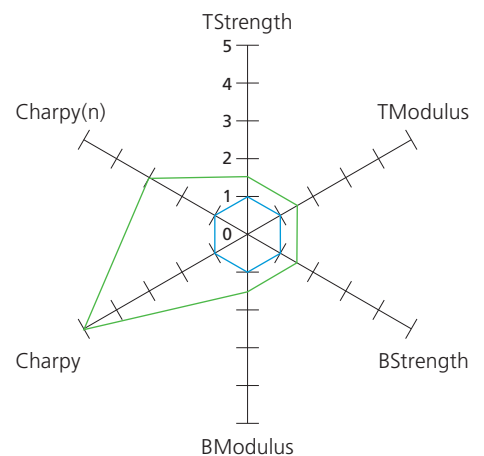
E-Mail: fink@iap.fraunhofer.de

### Förderung

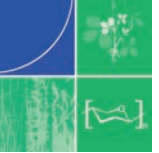
Forschungsmittel der Marktorientierten Strategischen Vorlaufforschung, MAVO der Fraunhofer Gesellschaft

### Literatur

- [1] P. Weigel, J. Ganster, H.-P. Fink, J. Gassan, K. Uihlein: Polypropylen-Cellulose-Compounds Hochfeste Cellulosefasern verstärken Spritzgussteile. *Kunststoffe* 92(2002) S. 95-97
- [2] H.-P. Fink, P. Weigel, O. Geiger, M. Busch: Neue Commodity-Verbundmaterialien unter Verwendung von Cellulose regeneratfasern. *Technische Textilien* 47 (2004) S. 126-130
- [3] [www.neue-verbundwerkstoffe.de](http://www.neue-verbundwerkstoffe.de) oder [www.new-composites.com](http://www.new-composites.com)
- [4] Ganster, J., Fink, H.-P.: »Improved Stiffness and HDT for Cellulose Man-Made Fibre Reinforced Polypropylene«, 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, 27.–28.04.2004



*Abb. 4* Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von PLA durch Cellulose-Spinnfaser-Verstärkung (25 Ma%) (rel. Werte)



# Fasern und Vliesstoffe aus Cellulosecarbamat

## Fasern und Nonwovens aus flüssigkristalliner Cellulosecarbamatlösung

Cellulosefasern mit ihrem flexiblen Eigenschaftsspektrum (Saugfähigkeit, Griff, Festigkeit etc.) behaupten seit Jahren ihre stabile Position gegenüber oft kostengünstiger zu produzierenden Synthesefasern auf Basis fossiler Rohstoffe.

Vliesstoffe aus Cellulosefasern sind aus vielen Bereichen des täglichen Lebens nicht wegzudenken (Hygiene, Haushalt, Medizin), Viskose-Filamente haben ihren festen Platz sowohl für modische Textilien als auch für technische Einsatzgebiete (Reifencord). Als Alternative zum Viskoseprozess, nach dem jährlich noch mehr als 2 Mio. t Faser hergestellt werden, wurden in den letzten Jahrzehnten umweltfreundliche Verfahren entwickelt, die durch direktes Lösen der Cellulose in N-Methylmorpholin-N-Oxid (Tencel<sup>®</sup>, Lenzing Lyocell<sup>®</sup>) oder durch Derivatisierung mit Harnstoff (Carbacell<sup>®</sup>) ohne Einsatz von Schwefelkohlenstoff und Schwermetallen arbeiten.

Zielstellung unserer Untersuchungen war die Entwicklung von Cellulosecarbamat (CC)-Fasern mit einem zu Reifencordfasern vergleichbarem Festigkeitsniveau sowie die Herstellung von spunlaid Nonwovens. Die Umsetzung dieser Zielstellung sollte über die Bereitung und Verformung flüssigkristalliner Cellulosecarbamatlösungen erfolgen.

### Flüssigkristalline Lösungen

Ein hervorragendes Beispiel für hochfeste Fasern aus flüssigkristallinen Polymerlösungen sind die p-Aramidfasern (Kevlar<sup>®</sup>, Twaron<sup>®</sup>), die aus einer Lösung von p-Phenylen-Terephthalamid in Schwefelsäure ersponnen werden. Die Voraussetzungen für die Ausbildung flüssigkristalliner Lösungen sind ein Polymer mit einer gewissen Kettensteifigkeit sowie ein ge-

eignetes Lösungsmittel. Bestimmende Parameter für auftretende Mesophasen sind das Lösungsmittel, die Polymerkonzentration in der Lösung, das Molekulargewicht (DP) und die Temperatur.

Zur Charakterisierung der flüssigkristallinen Polymeren eignen sich:

- Polarisationsmikroskopie
- Differential Scanning Calorimetrie (DSC)
- rheologische Messungen
- Röntgenspektroskopie

Ein umfassender Überblick über flüssigkristalline Lösungen von Cellulose und Cellulosederivaten ist in (1) gegeben.

### Lytrope Cellulosecarbamatlösungen

Cellulosecarbamat wurde durch direkte Umsetzung eines mit alkalischer Harnstofflösung vorbehandelten Zellstoffs mit Harnstoff im Knetter bei erhöhter Temperatur hergestellt. Die Carbamate weisen einen Stickstoffgehalt zwischen 2,5 und 3,5 % (DS 0,2 – 0,5) auf, die nach der Cuen-Methode bestimmten DP-Werte bewegten sich zwischen 420 und 440. Zur Herstellung der Spinnlösungen wird das Carbamat in einem ca. 50 %igem NMMO/H<sub>2</sub>O-Gemisch angemischt und anschließend unter Vakuum im Knetter bei 90 °C gelöst. Hierbei wird kontinuierlich Wasser entzogen bis das Lösefenster bei ca. 90 % NMMO (Monohydrat) erreicht ist. Nach ca. 3 Std. liegt eine praktisch faserfreie Spinnlösung vor.

### Charakterisierung der CC-Lösungen

Für Lösungen im Konzentrationsbereich 20 – 30 % wurden mittels Rotationsviskosimeter (Fa. Haake RS 150 – Platte/Kegel) die Fließkurven bei 100 °C, t = 120 s im Schergeschwindigkeitsbereich von 0,1 – 100 s<sup>-1</sup> aufgenommen.

Abb. 1 zeigt die aus den Fließkurven ab-

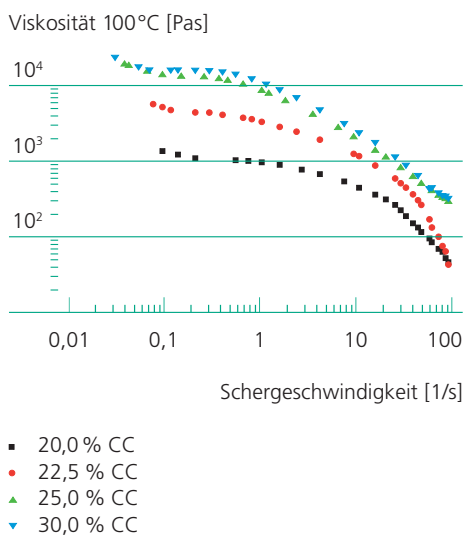


Abb. 1 Viskositätskurven für 20–30%ige CC-Lösungen in NMMO

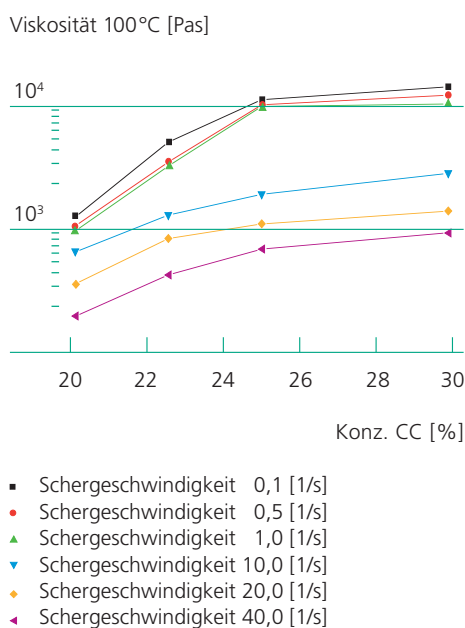


Abb. 2 Viskosität in Abhängigkeit von der CC-Konz für verschiedene Schergeschwindigkeiten



geleiteten Viskositätskurven. Nach einem quasi newtonschen Verhalten bei geringen Schergeschwindigkeiten erfolgt ein stärkerer Abfall mit zunehmender Scherung. Der Übergang charakterisiert den Beginn der Strukturviskosität. Mit zunehmender CC-Konzentration verschiebt sich dieser zu niedrigeren Schergeschwindigkeiten. *Abb. 2* zeigt den Zusammenhang von Viskosität und CC-Konzentration. Aus dem starken Abflachen der Kurven im Konzentrationsbereich um 25% kann auf die Ausbildung von lyotropen Mesophasen geschlossen werden. Ein ähnlicher Bereich für die Bildung flüssigkristalliner Zustände ließ sich auch aus den Untersuchungen mittels Polarisationsmikroskop ableiten. Wird polarisiertes Licht bei um 90° gedrehten Polarisationsfiltern durch eine isotrope Probe im Objektträger gesendet, kann kein Bild durch den Beobachter wahrgenommen werden. Befindet sich jedoch eine flüssigkristalline Verbindung im Objektträger, so wird das polarisierte Licht um einen Betrag gedreht und zeigt die typischen Strukturen der Mesophasen. Bei NMMO-Lösungen mit 25 und 30% CC trat deutliche Doppelbrechung auf, die bei 22,5% nur noch schwach sichtbar wurde und bei 20% CC nicht mehr nachweisbar war. *Abb. 3* zeigt eine derartige Aufnahme für eine 30%ige CC-Lösung.

### CC-Fasern- und Nonwovens

Zum Verfahren der Cellulosefaser- und Vliesherstellung auf Basis lyotroper CC-Lösung erfolgten drei Patentanmeldungen. Bei der Faserherstellung wird in der oben beschriebenen Weise eine hochkonzentrierte Spinnlösung hergestellt, filtriert und durch eine Spinnöse in ein wässriges Koagulationsbad extrudiert, wobei eine Verstreckung im Luftspalt unmittelbar hinter der Düse erfolgt. Durch die Behandlung mit heißer verdünnter Natronlauge wird die Cellulosecarbamat-Fa-

ser in Cellulose regeneratfaser umgewandelt.

Typische Faserparameter(konditioniert):

- Festigkeit: 50 – 70 cN/tex
- Dehnung: 8 – 12 %

Vergleichbare Fasern aus einer 10%igen Lösung von Cellulose in NMMO besitzen Festigkeiten im Bereich von 35 cN/tex.

Im Gegensatz zu der vorherrschenden Cellulosevliesherstellung aus Stapelfasern bietet das Spunlaid-Verfahren den Vorteil, dass man in einem Prozess von der Spinnlösung zum gelegten Vlies kommt. Für die Vliesherstellung aus hochkonzentrierten CC-Lösungen bedeutet das, dass das verstreckte, koagulierte, gewaschene und ggfs. mit Lauge regenerierte Spinnkabel über eine Verwirbelungsdüse als Wirrlage auf einem Transportband abgelegt wird. Das so gebildete Vlies aus Endlofasern, das schon eine gute Festigkeit besitzt, kann nach üblichen Verfahren der Vliesverfestigung weiter verarbeitet werden. Vliese mit Flächengewichten zwischen 30 und 200 g/m<sup>2</sup> und Trockenfestigkeiten von 1 – 8 kN/m wurden erreicht.



*Abb. 3* Lichtmikroskopische Aufnahme bei gekreuzten Polarisatoren einer 30%igen CC-Lösung

### Kontakt



**Dr. Horst Ebeling**

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 18 10

Fax: +49 (0) 331 / 568 - 25 08

E-Mail: horst.ebeling@iap.fraunhofer.de

**Dr. habil. Hans-Peter Fink**

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 18 15

Fax: +49 (0) 331 / 568 - 38 15

E-mail: fink@iap.fraunhofer.de

### Förderung

FhG-Internes MAVO-Programm »Neue Commodity-Materialien auf Polymerbasis«

### Patente

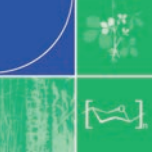
»Verfahren zur Herstellung von Fasern und anderen Formkörpern aus Cellulosecarbamat und/oder regenerierter Cellulose«  
DE Patentanmeldung AZ 10 2004 007 616.2  
H.-P. Fink, P. Weigel

»Verfahren zur Herstellung von Vliesstoffen, Vliesstoffe und deren Verwendung«  
DE Patentanmeldung AZ10 2004 007 617.0  
P. Weigel, H.-P. Fink

»Verfahren zur Herstellung von Vliesstoffen, Vliesstoff und dessen Verwendung«  
DE Patentanmeldung AZ 10 2004 007 618.9  
P. Weigel, H.-P. Fink, M. Doss

### Literatur

(1) R. D. Gilbert »Cellulosic Polymers, Blends and Composites«, Carl Hanser Verlag 1994



# Ultraschallverfahren zur Bestimmung der Homogenität der Flächenmasse von Fasermatten



## Flächenmasse nach DIN

Die Flächenmasse von Fasermatten und deren Homogenität sind entscheidende Parameter, die die Qualität und die Einsatzmöglichkeiten von Nonwovens bestimmen. So werden z. B. für die Fertigung von Formpressteilen, insbesondere für die Innenverkleidung von Automobilen, Fasermatten zur Verstärkung von thermoplastischen Polymeren eingesetzt, für die eine homogene Flächenmasse von ca. 1200 g/m<sup>2</sup> gefordert wird. Nach DIN EN 29073-1:1992-08 wird die Flächenmasse durch Wägen einer definierten Fläche >500 cm<sup>2</sup> bestimmt. Die Nachteile dieser Vorschrift sind, dass die Fasermatte zerschnitten werden muss und die Bestimmung diskontinuierlich nach Abschluss der Mattenherstellung erfolgt. Weiterhin werden durch die vorgegebene große Fläche Inhomogenitäten der Flächenmasse und damit der Faserverteilung gemittelt, so dass Schwachstellen der Fasermatte nicht nachgewiesen werden können.

## Ultraschall als Alternative

Es wurde ein Ultraschallverfahren entwickelt, mit dem die Flächenmasse von offenporigen Faser- oder Partikelschichten ortsaufgelöst und kontinuierlich erfasst wird. Das Verfahren beruht auf der Messung der Laufzeit (ToF – time of flight) bzw. der Amplitude von Ultraschallimpulsen zwischen einem US-Geber und –Empfänger. Durchdringt der Ultraschall (US) auf seinem Weg zwischen Geber und Detektor eine Fasermatte, so wird das Signal verzögert und gedämpft. Die Laufzeitverzögerung steht im Gegensatz zu bekannten US-Untersuchungen, bei denen das US-Signal in einen Körper einkoppelt. Aufgrund der höheren Schallgeschwindigkeit in Festkörpern wird demzufolge eine kürzere Laufzeit als in Luft beobachtet [1,2]. Für die Laufzeitverzögerung in Fasermatten kann somit eine Einkopplung des US in die Fasern ausgeschlossen und stattdessen eine Verlängerung des Weges durch Vielfachreflexionen des US-Signals an den Fasern angenommen werden.

Entgegen den üblichen US-Experimenten wird dieses Verfahren ohne spezielle Kopplungsmedien betrieben, da diese in die fasrigen bzw. offenporigen Materialien eindringen und die Ausbreitung des US beeinflussen könnten. Aber auch aus der Luft können die US-Wellen in einen Probekörper einkoppeln [3]. Das Einkoppeln aus der Luft hat den Vorteil, dass kein Kontakt zwischen Fasermatte und US-Wandlern bestehen muss und somit auch lockere Fasermatten (unvernadelt) oder –flocken untersucht werden können ohne die Proben zu verdichten. Die Abb. 1 und Abb. 2 zeigen die linearen Abhängigkeiten der Laufzeitverzögerung bzw. der Dämpfung des US-Signals von der Flächenmasse einer Fasermatte. Beide Abhängigkeiten können zur Kalibrierung der Messgrößen auf die Flächenmasse benutzt werden. Die Messfläche beträgt in diesen Experimenten entsprechend der Fläche der US-Wandler 25 cm<sup>2</sup>, kann aber durch ein geeignetes Blendensystem verkleinert werden, um die örtliche Auflösung zu verbessern. Durch Verschiebung der Fasermatten relativ zu den US-Wandlern wird die Fläche der Fasermatte abgerastert und somit die Flächenmasse ortsaufgelöst bestimmt. Für diese Untersuchungen wurde eine Fasermatte mit einer Fläche von 50\*50 cm<sup>2</sup> mit einem Raster von 5\*5 cm<sup>2</sup> markiert und in den markierten Flächen mittels der US-Methode untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist eine Matrix, die als graphische 2D-Darstellung die Verteilung der Verzögerungszeiten ausweist (Abb. 3) – die blauen Bereiche stellen Gebiete geringerer Laufzeitverzögerungen und damit Schwachstellen in der Verteilung der Flächenmasse dar.

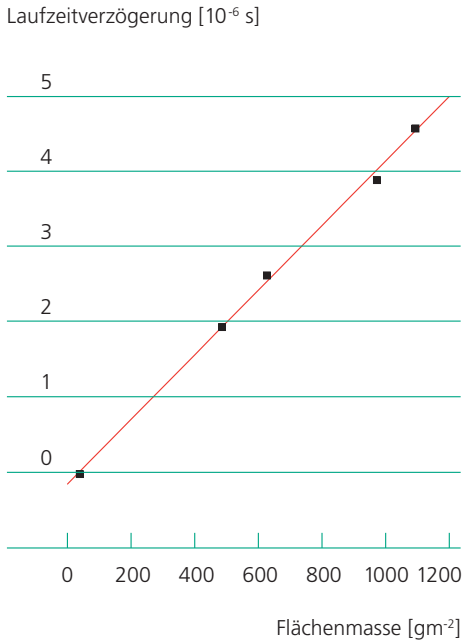


Abb. 1 Verzögerung der Laufzeit des US-Signals in Abhängigkeit von der Flächenmasse von Hanffaserwerg

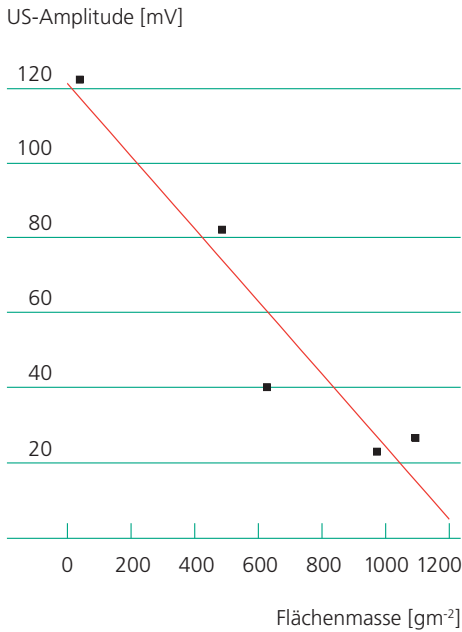


Abb. 2 Abnahme der Amplitude der US-Signals mit zunehmender Flächenmasse von Hanffaserwerg

## Mechanisches Versagen von Fasermatten

Für die Korrelation zwischen mechanischem Versagen und Schwachstellen in der Flächenmasse wurde die Fasermatte (Abb. 3) nach den US-Untersuchungen vertikal in Streifen von jeweils 5 cm Breite geschnitten. Anschließend wurde an diesen Streifen mit einer Einspannlänge von 40 cm ein Zugtest durchgeführt und anhand der Markierungen die Rasterfläche ermittelt, in der der Faserstreifen versagt – zu erkennen an der höchsten Dehnung aller markierten Flächen. Diese Flächen wurden anschließend in Abb. 3 mit einem Kreuz markiert. Es ist zu erkennen, dass die Mattenstreifen jeweils im Bereich der geringsten Flächenmasse versagen.

## Zusammenfassung

Mit dem entwickelten Ultraschallverfahren werden Fasermatten untersucht, ohne dass der Ultraschall in die Fasern einkoppelt. Vielmehr wird durch Mehrfachreflexionen in der Fasermatte die Laufzeit des Ultraschallsignals verlängert und die Amplitude gedämpft. Beide Messgrößen können auf die Flächenmasse kalibriert werden. Damit steht ein Verfahren zur Verfügung, mit dem kontaktlos, zerstörungsfrei und im on-line Betrieb die Flächenmasse von Fasermatten und anderen offenporigen Schichten ortsaufgelöst bestimmt werden kann. Diese Messwerte können einerseits zur Prozesssteuerung der Mattenherstellung oder in Form einer 2D-Karte der Flächenmasse als Qualitätsnachweis genutzt werden.

## Kontakt



### Dr. Manfred Pinnow

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 18 14  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 26 26  
 E-Mail: manfred.pinnow@iap.fraunhofer.de

### Dr. habil. Hans-Peter Fink

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 18 15  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 38 15  
 E-mail: hans-peter.fink@iap.fraunhofer.de

## Förderung

Verbundprojekt des RIO e.V. Hennigsdorf, im Rahmen des InnoRegio-Programms, Projektträger PTJ Berlin, Förderkennzeichen 0314603B; Projektpartner Hanffabrik Zehdenick GmbH&Co.

## Literatur

- [1] M.J. Harper, A.R. Clarke »Low frequency ultrasonic propagation through fibre reinforced, Polymeric composites«, Ultrasonics 40 (2002) 555–560  
 [2] J. Stanullo, S. Bojinsky, N. Gold, S. Sharpiro, G. Busse »Ultrasonic signal analysis to monitor damage development in short fiber-reinforced polymers«, Ultrasonics 36 (1998) 455–460  
 [3] D.W.Schindel, D.A.Hutchins »Non-contact characterization and inspection of materials using wideband air coupled ultrasound« US-Patent 5,824,908

Gesamtlänge [50 cm]

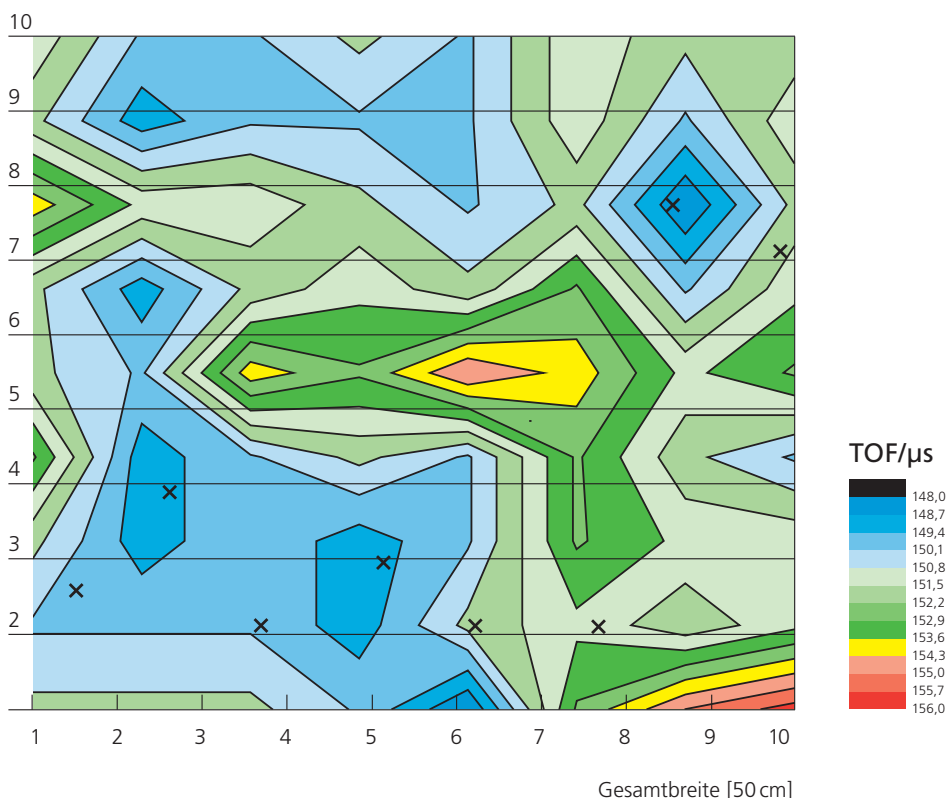


Abb.3 2-D Darstellung der Laufzeiten (ToF /  $\mu$ s), an einer Fasermatte mit dem US-Verfahren bestimmt. Mit einem Kreuz sind die Bereiche markiert, in denen die vertikal herausgeschnittenen Mattenstreifen im Zugtest versagten.



## Neue Materialien in Elektronik und Optik

### Halbleitende Materialien

Die Entwicklung neuer konjugierter halbleitender Polymermaterialien ist die Voraussetzung für neue polymerelektronische Bauelemente. Besondere Kompetenz wurde dabei insbesondere für Poly-3-alkylthiophene und verschiedene heterocyclische konjugierte Polymere, daneben aber auch für Polyfluorene und Polyphenylvinylene, erworben. Dafür werden verschiedene Polymerisationstechniken, wie Polykondensation, Polyaddition, ionische und radikalische Polymerisation sowie Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungstechniken eingesetzt. Durch Copolymerisation verschiedener Monomerbausteine können die resultierenden elektrischen und optischen Eigenschaften hinsichtlich optischem Bandgap, Lage der Energieniveaus, Brechzahl, Maximum der Absorption und Photolumineszenz angepasst werden. Durch entsprechend funktionalisierte Polymere können diese durch thermische oder photochemische Initiierung so vernetzt werden, dass dadurch eine Stabilisierung abgeschiedener dünner Filme gegenüber nachfolgenden Prozessschritten erreicht, wichtige Eigenschaften dieser Filme orts aufgelöst verändert oder auch eine Photostrukturierung ermöglicht werden kann. Die Verarbeitung der Polymere erfolgt dabei vorwiegend aus der Lösung zu dünnen Filmen. Bei Unlöslichkeit oder schlechter Löslichkeit der Polymere werden diese zu wässrigen Dispersionen im Nanometerbereich und anschließend zu dünnen Filmen verarbeitet.

### Thermotrope Materialien

Die Entwicklung neuer thermotroper Flüssigkristalle ist eine Voraussetzung für anisotrop strukturierte ultradünne Filme mit komplexen optischen Eigenschaften. Die Arbeiten konzentrieren sich auf thermotrope und diskotische Flüssigkristalle, glasbildende und vernetzbare Mesogene, lyotrope Systeme und lichtemittierende Flüssigkristalle. Dabei steht die Entwicklung effizienter mehrstufiger Synthesesequenzen, insbesondere unter dem Aspekt der Überführung in die Produktion und den Vertrieb in Kooperation mit geeigneten Industriepartnern sowie die Analyse der flüssigkristallinen Eigenschaften im Mittelpunkt der Arbeiten. Die neuen Flüssigkristalle werden zu dünnen (nanostrukturierten) anisotropen Filmen verarbeitet. Die technologischen Schritte sind Filmpräparation mittels spincoating (perspektivisch auch Drucktechniken), anisotrope Orientierung der Filme, permanente Fixierung der Orientierung im Glaszustand und/oder Photovernetzung.

### Thermochrome Materialien

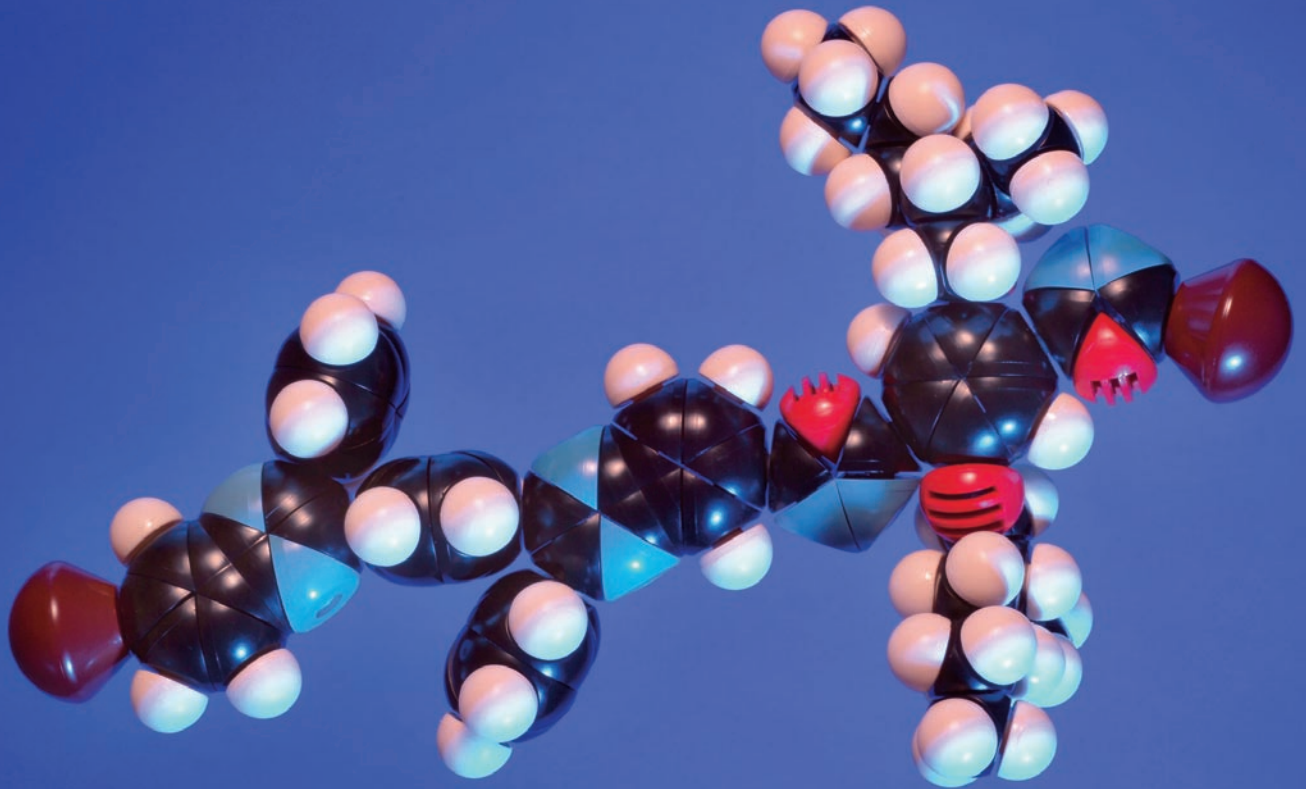
Thermochrome Materialien, die in Abhängigkeit der Temperatur irreversibel oder reversibel ihr optisches Verhalten ändern, werden für neue Anwendungen in der Solartechnik benötigt. Bei diesen Polymerwerkstoffen lässt sich temperaturgesteuert sowohl die Farbintensität schalten als auch zielgerichtet zwischen determinierten Farben steuern. Demzufolge können thermochrome Schalteffekte zwischen zwei Signalfarben (blau-rot oder gelb-schwarz) oder auch stufengesaltete Effekte (farblos-rot-gelb-grün) in einem vorgegebenen Temperaturprofil ermöglicht werden.

Zu den Schwerpunkten der Entwicklungsarbeiten gehören z.B. farbselektive Thermochromie in Duromeren, Thermoplasten, Lacken einschließlich Gießharzsystemen und hochtransparenten Hydrogelen. Des Weiteren werden Schaltvorgänge in praxisrelevanten Temperaturbereichen mit spezifischen Zeitintervallen untersucht. Diese Entwicklungskette umfasst die Präparation thermochromer Komposite und deren Dotierung in die Polymermatrix – unter Ausbildung separater Phasen oder neuer Strukturen – sowie bei Thermoplasten die Entwicklung einer entsprechenden Extrusionstechnologie.

### Optische und holographische Funktionsmaterialien

Polymermaterialien mit photosensitiven Eigenschaften werden als optische Funktionsschichten in Flüssigkristalldisplays benötigt. Die speziell funktionalisierten Polymere, Polymerkomposite und photovernetzbareren Flüssigkristall-Mischungen lassen sich leicht verarbeiten und erlauben die Herstellung von Filmen unterschiedlicher optischer Funktionalität. Ein wesentlicher Schritt ist die Entwicklung multifunktionaler Polymere, um Schichten und Prozessschritte einzusparen. Insbesondere wurden Materialien entwickelt, in die durch die Wechselwirkung mit polarisiertem Licht anisotrope Eigenschaften induziert werden können. Weiterhin werden holographische Materialien zur Herstellung von Oberflächenreliefgittern auf Basis photochromer Polymere sowie Materialien zur Herstellung effizienter Volumengitter auf Basis von Polymer(nano)kompositen und reaktiver Monomermischungen entwickelt.





**Neue Monomerbausteine zum Anfassen:**  
Dreidimensionales Molekülmodell konjugierter  
Polymere für die OLED-Entwicklung.



## Modifizierung von Materialien

### Dotierung von Polymeren mit Laserfarbstoffen und Nanophosphoren

Durch Dotierung ist es möglich, elektronische Eigenschaften dotierter Additive mit den optischen und Struktureigenschaften der Polymermatrizen zu kombinieren und auf diese Weise Materialien zu entwickeln, die Laserstrahlung absorbieren und emittieren, das Licht spektral wandeln, führen und konzentrieren. Die dotierten Polymeren stellen die Materialbasis für Farbstoff-Festkörperlaser, Fluoreszenzkollektoren für die Solartechnik und Sensoren zum Nachweis von UV-Strahlung dar. Die Dotierung wird durchgeführt, indem Laser- und andere Fluoreszenzfarbstoffe sowie Nanophosphore in Monomeren gelöst und anschließend durch UV- und thermische Polymerisation sowie Vernetzung dotierte Polymer-schichten, zylindrische Formkörper oder Polymerplatten mit geeigneten Farbstoffkonzentrationen hergestellt werden.

### Elektrische Aufladung und Polarisierung von Polymermaterialien

Durch elektrische Aufladung bzw. Polung von Polyvinylidenfluorid-, Polytetrafluorethylen und porösen Polypropylenfolien lassen sich elektrische Polarisierungen in den Materialien erzeugen oder auch Monoladungen in ihren Volumen und Oberflächen stabil speichern. Die elektrische Aufladung der Polymerfolien wird durchgeführt, indem unter Anwendung von hohen Spannungen an einer Spitzenelektrode eine Coronaentladung gezündet wird, die elektrische Ladungen erzeugt und die Folien elektrisch auflädt. Die elektrisch behandelten Polymerfolien zeigen starke piezo- und pyroelektrische Effekte und zeichnen sich durch stabile elektrische Potentiale aus. Man bezeichnet diese Materialien als Elektrete und wendet sie in piezoelektrischen Sensoren und Wandlern an.

### Spezifische Oberflächen

Das Anpassen der Oberflächeneigenschaften von Polymeren eröffnet den polymeren Materialien viele neue Einsatzbereiche. Die Aktivierung (= Oxidation) der Oberflächen macht es möglich, Polyethylenfolien zu bedrucken (Einkaufstüten), Polypropylen zu kleben (Chipkarten) und die Stoßstangen von Autos zu lackieren. Die chemische Zusammensetzung einer nur wenige Nanometer dicken Oberflächenschicht ist für diese Eigenschaften verantwortlich. Nanoskalige Funktionsschichten wirken als Diffusionsbarriere, sind effiziente antimikrobielle Ausrüstung oder robuster Träger weiterer Funktionen auf nahezu beliebigen Substraten. Mikrometer dicke Funktionsschichten schalten Ihre Eigenschaften unter Einfluss von Licht. Mikrostrukturierte Oberflächen können vielfältige optische und mechanische Funktionen ausüben.

Die technische Ausrüstung gestattet Entwicklungen im Labormaßstab wie im kleintechnischen Bereich. So können für Plasmabehandlungen Reaktorvolumina bis  $0,4 \text{ m}^3$  genutzt werden. Die Behandlung von Bahnware (Folien, Textilien) bis zu 30 cm Breite ist sowohl mit Niederdruckanlagen als auch bei Atmosphärendruck möglich.

Zur Unterstützung der Prozessentwicklung steht ein breites Spektrum moderner und leistungsfähiger Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen und dünnen Schichten zur Verfügung.

### Mikro- und Nanostrukturierung von Funktionsmaterialien

Die Mikro- und Nanostrukturierung mit Hilfe von voll-optischen Methoden führt zu einer neuen Art von Polymerschichten. Durch holographische Bestrahlung lassen sich z. B. in Azobenzen enthaltenen Polymeren Oberflächenreliefs generieren. Dieser Prozess erfolgt in einem Schritt, ausschließlich optisch und erfordert keine Vor- oder Nachbehandlung. Durch Optimierung der Materialien und der Einschreibbedingungen wurden Gitterstrukturen mit einer Periode von  $0,3 \mu\text{m}$  bis  $20 \mu\text{m}$  und Relieftiefen bis zu  $2 \mu\text{m}$  erreicht. Unter Verwendung von polarisiertem Licht wurden Bestrahlungsprozesse entwickelt, die zur Induktion von Anisotropie (Doppelbrechung, Dichroismus, Fluoreszenzanisotropie) führen.

## Applikationen

### Polymerelektronische Bauelemente und Displays

Der organische Feldeffekttransistor (OFET) ist ein Grundbauelement der Elektronik und wird zukünftig in polymerelektronischen Schaltungen bis hin zum RFID Transponder angewendet werden. Durch die erfolgreiche Entwicklung von konjugierten halbleitenden Polymeren konnten OFETs mit hohen Ladungsträgermobilitäten und kleine polymerelektronische Schaltungen aus passiven und aktiven Bauelementen entwickelt werden. Dazu werden OFETs verschiedener Konfigurationen aufgebaut, die Ladungsmobilität studiert und an der Verbesserung der Stabilität der Schaltungen gearbeitet. Im Bereich der organischen Leuchtdioden (OLED) steht die Erhöhung der Effizienz und der Leuchtstärke im Mittelpunkt der Arbeiten. Gleichzeitig wird durch neue Schichtsysteme und durch effiziente Kapselungsverfahren die Langzeitstabilität erhöht. Die technologische Entwicklung vom Layout bis zum verkapselten Device wird für polymere Leuchtanzeigen, Leuchtflächen und kleine Matrixdisplays beherrscht, so dass Anzeigen in unterschiedlichen Farben zur Verfügung stehen. Diese Ausrüstung gestattet die Entwicklung von kundenspezifischen Applikationen bis hin zu kleinen Serien.

### Optische Elemente

Optische Funktionselemente für flüssigkristalline Anzeigen (LCD) sind Polarisatoren, Farbfilter, Diffuser, Retarder und Aligning-Layer, welche mit Hilfe von anisotropen optische Funktionsschichten entwickelt werden. Diffraktiv-optische Elemente werden zum Lichtmanagement in LCD-Backlight-Systemen und Sensoren eingesetzt. Neue Komponenten für die Telekommunikation können z. B. mit holographischen Volumengittern realisiert werden. Für die integrierte Optik können damit Strahlteiler, Wellenleiter, Ein- bzw. Auskopplungselemente aufgebaut werden. Die Entwicklung von optischen Sicherheitsmerkmalen zur Erhöhung der Fälschungssicherheit in Dokumenten wird ebenfalls mit funktionalen Schichten und Schichtsystemen erreicht. Weitere Anwendungsfelder sind doppelbrechende Filmkomponenten mit lichtmodulierenden Eigenschaften sowie polarisierter Lichtemission (Linear- und Zirkularpolarisatoren, cholesterische Filme, Kompensationsfilme, Farbfilter) u.a für optische Instrumentierung und Displays.

### UV-Antennen und Laserstäbe

Der Einsatz von Farbstofflasern ist durch die Handhabung der Farbstofflösungen technologisch aufwendig. Die Anwendung von Festkörpern mit Farbstoffdotierung vereinfacht den Lasereinsatz. Wir stellen dotierte Polymerfestkörper in unterschiedlichen Geometrien für Laser und Funktionsstrahler her. Der effiziente Nachweis von UV-Strahlung zeigt für einen breiten Anwendungsbereich eine zunehmende Bedeutung. Für den Nachweis diffuser und gerichteter UV-Strahlung ist ein Modul als UV-Antenne entwickelt worden, das durch einen optimierten Fluoreszenzwandler den selektiven Nachweis von UV-Strahlung

ermöglicht. Die Optimierung erfolgt durch eine Modifizierung des Wandlerelements hinsichtlich der Lichtleitung zum elektronischen Sensor und der spektralen Spezialisierung des Farbstoff-Polymersystems.

### Sensoren und Wandler

Als Elektretmaterialien stehen ferroelektrische Fluorpolymere und poröse Polytetrafluorethylen- sowie Polypropylenfolien zur Verfügung, die sich durch eine starke Piezoelektrizität und hohe Ladungsstabilität auszeichnen. Neben ihren Anwendungen als Drucksensoren und Schallwandler können Elektrete auch als Filtermaterialien mit erhöhter Effizienz und in der Medizin zur Wund- und Knochenheilung genutzt werden. Am Fraunhofer IAP entstehen effiziente Bauelemente für Sensorzwecke, indem ferroelektrische Polymere aus der flüssigen Phase auf elektronisch strukturierte Platinen aufgebracht werden. Nach diesem Prinzip entwickeln wir Multielement-Wandler beliebiger Geometrien für Anwendungen in der Medizin, Luft- und Raumfahrt sowie Informationstechnik als applikationsspezifische Sensoren.



## Solarzellen und Solartechnik

Die Anwendung halbleitender konjugierter Polymere führte zur Entwicklung neuer organischer Solarzellen. Die Materialien und Schichtsysteme bestimmen die Effizienz dieser Zellen, das Absorptionsverhalten kann an das Sonnenspektrum angepasst werden. Neue n-halbleitende Polymermaterialien mit verbessertem Akzeptorverhalten und Elektronenmobilitäten sollen die Effizienz der organischen Solarzellen weiter verbessern.

Mit Fluoreszenzfarbstoffen dotierte Fluoreszenzkollektoren erhöhen ebenfalls die Effizienz von bereits bekannten Solarzellen. Sie absorbieren breitbandiges Licht, das durch den Fluoreszenzeffekt mit hoher Effizienz in längerwellige Strahlung gewandelt wird und an den Kanten der Kollektoren mit hoher Lichtverstärkung austritt.

Bei der Anwendung der Fluoreszenzkollektoren werden die Solarzellen auf ihren Kantenflächen angeordnet und das Spektrum der Fluoreszenzstrahlung auf das Maximum der spektralen Empfindlichkeit der Solarzelle eingestellt, indem der Farbstoff definiert ausgewählt wird. Die Hauptanwendungsgebiete der thermochromen Polymere sind auf solartechnische Anlagen und den Maschinenbau fokussiert. Für den Maschinenbau stellt die Korrelation mechanischer und tribologischer Materialparameter mit den thermochromen Eigenschaften gegenwärtig eine zentrale Herausforderung dar. Hinsichtlich neuer Materialien für die Solartechnik sind hybride aktive-passive Steuerungsverfahren und eine möglichst hohe Transparenz im on-Zustand im Focus, um das Einsatzgebiet dieser Werkstoffe insbesondere auch für Transportmittel aller Art zu erschließen.

## Biomedizinische Diagnostik

Durch die Anpassung der Oberflächeneigenschaften können Polymermaterialien sehr unterschiedliche Funktionen erhalten. Eine geeignete Ausrüstung der Oberfläche bindet Bakterien, die so aus großen Probenmengen gesammelt und analysiert werden können. Als Trägermaterial für biologisch-chemische Testsysteme zeichnen sich Polymere durch ein ausgesprochen variables Eigenschaftsbild und die Möglichkeit aus, nahezu beliebige Formgebung in der Massenproduktion mit vergleichsweise geringem Aufwand zu realisieren. Die zukünftig erwartete Massenanwendung von molekularbiologischen Techniken für Screening und Diagnostik im medizinischen, pharmazeutischen, lebensmittelchemischen und biologischen Sektor erfordert die billige Produktion strukturierter, oberflächenchemisch ausgerüsteter Substrate wie Platten, Fluidik-Chips, Membranen oder Sinterkörpern. Die Anforderungen an Preis, Menge und Qualität können praktisch nur mit Kunststoffen erfüllt werden. Für die Anwendung als Träger für Biomoleküle (DNS, Proteine wie z. B. Enzyme, Antikörper) haben wir ein Baukastensystem der Oberflächenchemie zur Verfügung. Es beinhaltet die Aktivierung der Oberfläche, die Ankergruppen für eine weitere Funktionalisierung erzeugt. Daran werden Spacer gebunden, die Funktionalgruppen für Kopplung tragen und noch weitere Funktionen erfüllen können. An dieser Struktur wird dann die Biokomponente immobilisiert.

## Forschungsbereich Funktionale Polymersysteme – Anwendungen, Dienstleistungen

### Synthese und Verarbeitung

- Halbleitende Polymere
- Elektrolumineszierende Polymere
- Photolumineszierende Polymere
- Photochrome Polymere
- Piezoelektrische Polymere
- Flüssigkristalline Polymere
- Thermochrome und elektrochrome Polymere

### Bauelemente

- Polymere Leuchtdioden
- Passiv-Matrix OLED-Displays
- Flüssigkristalldisplays
- Laserstäbe für die Messtechnik
- spektrale Lichtwandler
- Lichtsender und -empfänger
- Anisotrope Schichten
- Optische Datenspeicher
- Holographisch erzeugte Oberflächenreliefgitter
- diffraktive und refraktive optische Elemente
- Feldeffekttransistoren
- Polymere Dioden
- Einfache polymere elektronische Schaltungen
- Piezoelektrische Sensoren
- Polymere Elektrete für Wandler und Ladungsspeicher

### Oberflächentechnik

- Kopplung von biologisch aktiven Substanzen auf polymere Oberflächen
- Diagnosekits z. B. für Salmonellentest
  - Biozide Oberflächen für Folien oder Textilien

- Hydrophile oder hydrophobe Oberflächen
- wasserabweisende Textilien
  - strukturierte Aktivierung

- Klebstofffreies Verbinden
- Verbinden von Kunststoffteilen in der Mikrofluidik und Mikrooptik

- Ultrabarrieren
- für flexible Displays
  - für Lebensmittelverpackungen

### Funktionale Beschichtungen

- Photobiozide Beschichtungen für den Holzschutz
- Fluoreszenzschichten für die Sensortechnik
- UV-stabile Holzbeschichtungen
- Orientierungsschichten für Flüssigkristalle
- Polymerschichten zur Sichtbarmachung von UV-Strahlung

### Oberflächen- und Dünnschichtanalytik

- Charakterisierung der chemischen Struktur, der Topographie und makroskopischer Eigenschaften

### Kontakt



**Forschungsbereichsleiter**  
**Funktionale Polymersysteme**  
**Dr. Armin Wedel**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 19 10  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 39 10  
 E-Mail: armin.wedel@iap.fraunhofer.de

#### Abteilungen:

**Physikalisch aktive Polymere**  
**Dr. habil. Rudi Danz**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 19 15  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 39 15  
 E-Mail: rudi.danz@iap.fraunhofer.de

**Polymere und Elektronik**  
**PD Dr. habil. Silvia Janietz**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 08  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 39 10  
 E-Mail: silvia.janietz@iap.fraunhofer.de

#### Arbeitsgruppen:

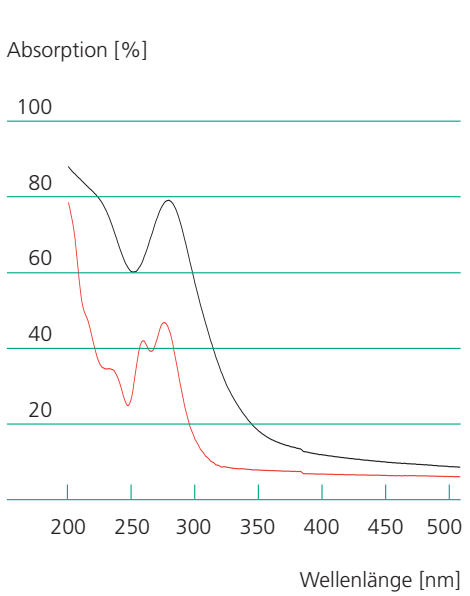
**Oberflächen**  
**Dr. Andreas Holländer**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 14 04  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00  
 E-Mail: andreas.hollaender@iap.fraunhofer.de

**Polymerphotochemie**  
**PD Dr. habil. Joachim Stumpe**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 59  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 59  
 E-Mail: joachim.stumpe@iap.fraunhofer.de

**Chromogene Polymere**  
**Dr. Arno Seeboth**  
 Telefon: +49 (0) 30 / 63 92 42 58  
 Fax: +49 (0) 30 / 63 92 20 65  
 E-Mail: arno.seeboth@iap.fraunhofer.de

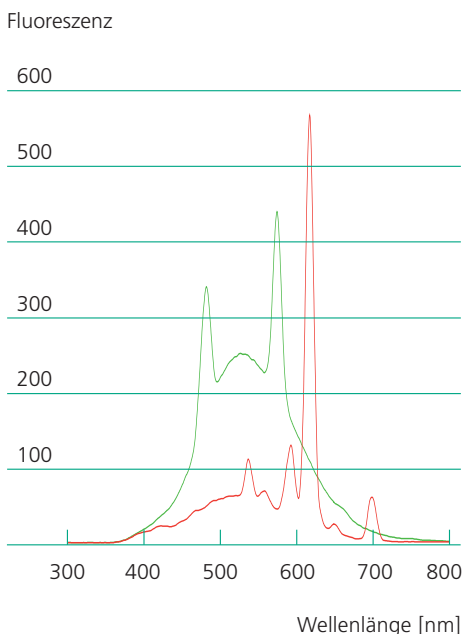
**Optische Funktionsmaterialien**  
**PD Dr. habil. Dietmar Janietz**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 11 50  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 39 10  
 E-Mail: dietmar.janietz@iap.fraunhofer.de

# Dotierung von Polymeren mit Nanophosphoren



1mm Quarzküvette  
 — REN-Xrot in Wasser  
 — REN-Xgrün in Ethanol

Abb. 1 Absorption Nanopartikel in Dispersion



Schichtdicke: 80 µm  
 Anregung: 270 nm  
 cutoff Filter: 390 nm

10% Nanopartikel  
 — REN-Xgelb  
 — REN-Xrot

Abb. 2 Fluoreszenz Nanopartikel in Stärkeschichten

## Polymerkomposite mit Nanopartikeln

Bei der Entwicklung neuer optischer Bauelemente durch Dotierung von Polymeren mit optisch aktiven Additiven muss neben der Auswahl geeigneter Matrixmaterialien mit geringer Eigenabsorption auch die Kompatibilität der einzelnen Komponenten (Matrix/ Additiv) zueinander berücksichtigt werden. Während organische Fluoreszenzfarbstoffe eine große Kompatibilität zu den optisch interessierenden Polymeren besitzen, zeigen anorganische Additive (Nanophosphore) ein sehr unterschiedliches Verhalten gegenüber polymeren Matrixmaterialien. Die von der Firma Nanosolutions GmbH, Hamburg, hergestellten Nanopartikel auf der Basis von Lanthanphosphat (REN-X grün) und Yttrium-Vanadiumoxid (REN-X rot) sind in unterschiedlichen Lösungsmitteln dispergierbar. Die verwendeten Nanopartikel leuchten unter UV-Bestrahlung schmalbandig und können so elektronisch detektiert werden. Im Gegensatz zu organischen Farbstoffen besitzen die verwendeten Nanopartikel eine unverwechselbare Fluoreszenzstruktur, sind sehr lichtstabil und resistent gegenüber Umwelteinflüssen (Temperaturstabilität bis zu 1000 °C). Daraus ergeben sich eine Reihe von Anwendungen im Bereich der Fluoreszenzmarkierung und des UV-Strahlungsnachweises.

## Matrixmaterialien

In Abhängigkeit von der Anwendung als Fluoreszenzwandler sind Polymer/ Additiv-Komposite als Schicht oder als Formkörper herzustellen. Die Forderung nach unterschiedlichen geometrischen Strukturen stellt neben der Kompatibilität der Additive zu den verwendeten Polymeren ein wesentliches Kriterium für die Auswahl der Materialien dar. Prinzipiell sind P(MMA:HEMA), Silikonpolymere und spe-

zielle Polyurethane sowohl zur Ausbildung von Schichten als auch zur Herstellung von Formkörpern mit organophil ausgerüsteten Additiven (REN-X grün) geeignet. Hydrophile Additive (REN-X rot, gelb), die ausschließlich in Wasser dispergierbar sind, erfordern Polymere mit einer hohen Wasserkompatibilität. Als geeignete Matrixmaterialien erweisen sich hierfür Stärke und Polyvinylalkohol, mit denen derzeit jedoch nur Fluoreszenzschichten und -folien hergestellt werden können. Ausgangspunkt für die Kompositbildung ist die Herstellung einer Additivdispersion in einem geeigneten Lösungsmittel. Bei der Präparation von Fluoreszenzschichten mit hydrophilen Additiven können diese auch direkt in der Polymerlösung (Polyvinylalkohol, Stärke) dispergiert und auf Glassubstraten zu Schichten und Filmen vergossen werden. Die Herstellung von Formkörpern erfolgt für hydrophile Additive über eine thermisch geführte Polymerisation niedrigviskoser Ausgangsmaterialien (HEMA). Aufgrund der langen Prozessdauer (~150 Stunden) und der dabei eintretenden Additivsedimentation zeigen diese Fluoreszenzkörper eine starke Entmischung der Komponenten. Eine Reduzierung der Sedimentation kann durch die Verwendung von Präpolymerisaten höherer Viskosität erreicht werden. Die Prozessführung über hochviskosere Polymeransätze (Polyurethanharz, Silikonpolymer) führt zu einer wesentlichen Verbesserung der Kompositthomogenität. Bei der Herstellung von Schichten und Formkörpern aus Polyurethan (Clear Cast) und Silikonpolymer (Elastosil RT601) wird Ethanol als Dispersionsträger für die Einlagerung des organophilen Nanophosphors REN-X grün verwendet. Der Dispersionsträger beeinflusst in hohem Maße die Qualität der Entgasung des Kompositansatzes und damit die optische Qualität des Fluoreszenzwandlers.



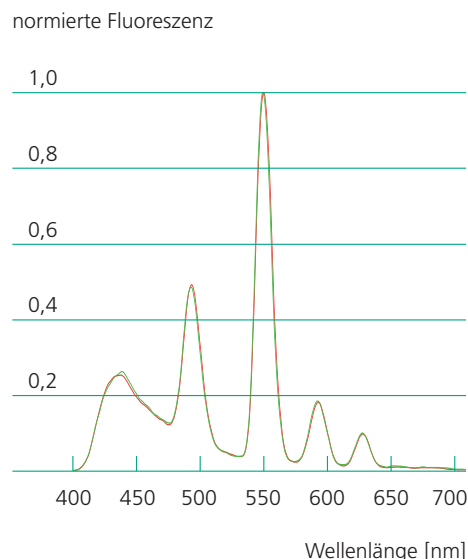
## Absorption und Fluoreszenz

Die Absorptionsspektren für die Nanopartikel REN-X rot und REN-X grün in Dispersion sind in der *Abb. 1* dargestellt. Für die Anregung der Fluoreszenz ist bei den verwendeten Nanopartikeln REN-X eine Einstrahlung im Absorptionsbereich von 250-280nm vorteilhaft. Für die Matrixmaterialien ergibt sich daraus die Notwendigkeit einer hohen Transparenz in diesem Spektralbereich. Untersuchungen zur UV-Transmission an der verwendeten Stärke und an PVA zeigen für diese Polymere eine ausreichende UV-Transmission für die Anwendung als Fluoreszenzwandler in Form von Folien und Schichten. Schichten aus einer Stärkelösung zeigen aufgrund ihres primären Lösungszustandes (Polymeragglomerate) eine stark strukturierte Oberfläche und damit eine reduzierte Transparenz. Quantitativ ist hier jedoch eine höhere Absorption als bei den Silikonen (RT601) und Polyurethanen (Clear Cast) festzustellen. Die höhere UV-Transmission bei den verwendeten Silikon- und Urethanpolymeren prädestiniert diese Materialien für die Herstellung von Fluoreszenzformkörpern mit organophilen Additiven. Für eine Konzentration von 10 % Nanophosphor REN-X gelb und REN-X rot in Stärke ist die spektrale Emission unter UV-Anregung bei 270 nm in der *Abb. 2* dargestellt. Während REN-X rot ein starkes und schmales Hauptmaximum bei 618 nm aufweist, zeigt der Fluoreszenzwandler mit REN-X gelb ein breites Emissionsspektrum mit diskreten Maxima bei 482 nm und 575 nm. Ein analoges Emissionsverhalten ist für dotierte PVA-Schichten festzustellen. Zur Demonstration der Fluoreszenz von dotierten Formkörpern ist die Emission von REN-X grün in Clear-Cast und Elastosil für eine Anregung bei 270 nm in der *Abb. 3* dargestellt.

Insgesamt zeigen die mit den verwendeten Nanopartikeln präparierten Fluores-

zenzwandler eine matrixunabhängige Fluoreszenz mit einer ausgeprägten spektralen Struktur.

Wir danken der Stiftung Industrieforschung in Köln, die die vorgestellten Arbeiten im Rahmen des Forschungsvorhabens Nr. 640 gefördert hat sowie den Firmen EBK Teltow, Lasertechnik Berlin, Optosens Berlin und Nanosolutions Hamburg für die gute Zusammenarbeit und finanzielle Unterstützung des Projektes.



Anregung: 270 nm  
cutoff: 430 nm

REN-Xgrün  
— Elastosil  
— Clear Cast

*Abb. 3* Fluoreszenz Nanopartikel im Polymerformkörper

## Kontakt



**Dr. Burkhard Elling**  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 19 17  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 39 15  
E-mail: burkhard.elling@iap.fraunhofer.de

**Dr. Rudi Danz**  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 19 15  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 39 15  
E-Mail: rudi.danz@iap.fraunhofer.de

## Förderung

Stiftung zur Förderung der Forschung für die gewerbliche Wirtschaft Forschungsvorhaben Nr. S 640

## Kooperation

EBK Krüger GmbH, Teltow  
LTB Lasertechnik GmbH, Berlin  
Optosens GmbH, Berlin  
Nanosolutions GmbH, Hamburg

## Literatur

- [1] R. Mülhaupt; Nanowerkstoffe: Chancen und Risiken; Kunststoff 8(2004) S.76
- [2] S. Hauboldt; REN-X: eine neue Klasse nützlicher Nanopartikel; Chemie Ingenieur Technik (2003) S.1124
- [3] F. Ibarra; Fluoreszierende Nanopartikel – die Grundlage für neuartige Produkte; Laser Magazin 5(2004) S.39



# Materialentwicklung für Organische Feldeffekttransistoren

## Optimierte p-halbleitende Polymere für Organische Feldeffekttransistoren

Während der letzten Jahre ist vor allem das wissenschaftliche und auch kommerzielle Interesse für eine Low cost Elektronik und photonische Bauelemente enorm angewachsen. In diesem Zusammenhang sind konjugierte Polymere exzellente Materialien aufgrund ihrer einfachen Verarbeitbarkeit basierend auf Lösungsprozesse wie Spin coating oder auch einfache Drucktechniken. Diese ermöglichen eine Prozessierung bei niedrigen Temperaturen als auch einfache Beschichtungen von größeren Flächen. Für den Einsatz in organischen Feldeffekttransistoren (OFET), dem grundlegenden Bauelement für eine Schaltungstechnik, hat sich vor allem das regioregulare Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) als ein attraktiver Kandidat herausgebildet. Dabei handelt es sich um ein kristallines Polymer, hervorgerufen durch die Regioregularität der Alkylketten. Diese Fähigkeit wird für die Selbstorganisation des Polymeren an speziell präparierten Oberflächen herangezogen. Damit wird eine effiziente  $\pi$ -Stapelung des konjugierten Rückgrates erreicht. Diese Manipulierung zur Selbstorganisation führt zu hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten, eine der wichtigsten Kenngrößen für die Schaltgeschwindigkeit im OFET. Intensiv wird auch weiterhin an der Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeiten und der Stabilität des OFETs unter Betriebsbedingungen geforscht. Ein

Konzept besteht darin, durch Dotierung des P3HTs mit starken Akzeptormolekülen, wie z.B. dem 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon, die Ladungsträgerbeweglichkeiten zu erhöhen. Das Problem solcher Mischungen oder Blends besteht darin, dass durch Diffusionsprozesse der organischen Moleküle in der Polymermatrix die Lebensdauer des realisierten Bauteils beeinträchtigt wird. Durch die gezielte Einführung von Akzeptormolekülen in die polymere Hauptkette des P3HTs wird dieses Problem gelöst.

## Polymersynthese

Dazu wurde ein Synthesekonzept entwickelt. Zunächst wurde das di-Brom funktionalisierte Akzeptormolekül 2,7-Dibrom-9-dicyanmethan-fluoren synthetisiert. Die McCulloch Grignard Metathese Methode, welche als eine sehr effektive Syntheseverfahren zum Aufbau von regioregulären »Head-to-Tail verknüpften P3HTs« bekannt ist, wurde für den Aufbau der Polymere eingesetzt. Es wurden statistische Copolymere mit unterschiedlichen Akzeptorkonzentrationen in der polymeren Hauptkette hergestellt. Einen Überblick gibt Abb. 3. Es ist ersichtlich, dass mit steigendem Akzeptorgehalt in der polymeren Kette die Molekulargewichte abnehmen. Deshalb musste ein Optimum zwischen den erzielten Molekulargewichten (Filmbildung) und dem Akzeptorgehalt gefunden werden. Das Polymer 2 mit einem Akzeptorgehalt von 1,5 mol% und Molekulargewichten um die  $10^4$  g/mol erwies sich für den Einsatz in den OFETs als optimal. Die Anwendung der relativ niedrigen Dotierungskonzentration (1,5 mol%) bewirkt außerdem die Erhaltung der Selbstorganisationsfähigkeit der Polymerketten (Abb. 1).

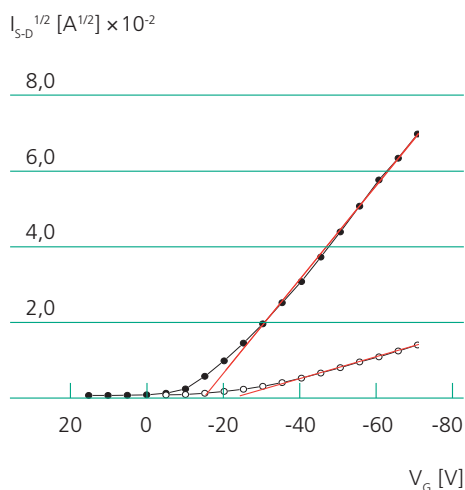
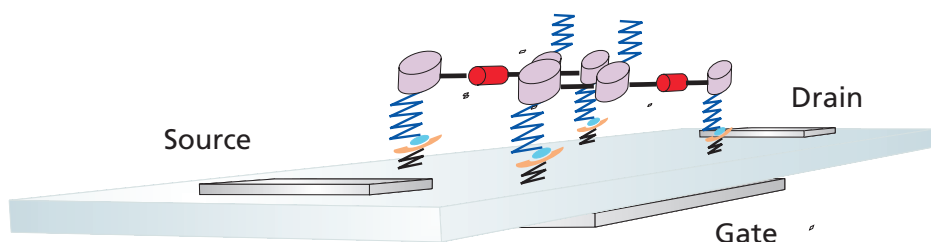


Abb. 2 Quadratwurzel des Transistorssättigungsstromes in Abhängigkeit von der angelegten Gatespannung für Poly(3-hexylthiophen) [•] und Poly(3-hexylthiophen) dotiert mit 1.5 mol% Akzeptormolekülen in der Hauptkette [◦].

Abb. 1 Schematische Darstellung einer Organischen-Feldeffekt-Transistorsstruktur mit Poly(3-hexylthiophen) als aktive Schicht mit orientierten und akzeptordotierten Hauptketten.





## OFET-Charakterisierung

Die experimentelle Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit im Sättigungsbereich der Transistorfunktion wird durch die Verwendung der Gleichung [1] vorgenommen:

$$I_{D-S} = \frac{WC_i}{2L} \mu_{FE} (V_{G-S} - V_T)^2$$

Hier ist  $I_{S-D}$  der Sättigungsstrom,  $W$  ist die Transistorkanallbreite (195 nm),  $L$  ist die Kanallänge (10  $\mu\text{m}$ ),  $C_i$  ist die Kapazität des Gateisolators (21 nF/cm<sup>2</sup> für Siliziumdioxidgateisolator mit 160 nm Schichtdicke),  $\mu_{FE}$  ist die Feldeffektbeweglichkeit der Ladungsträger,  $V_{G-S}$  ist die Gatespannung und  $V_T$  ist die Schwellspannung. Die Schwellspannung gibt die Spannung an, oberhalb der freie beweglichen Ladungsträger akkumuliert werden und der Transistorbetrieb ermöglicht wird. Für praktische Anwendungen sind kleine und stabile Schwellspannungen erwünscht. In *Abb. 2* sind die Quadratwurzeln der Sättigungsströme von P3HT und dem Polymer **2** mit einem Akzeptorgehalt von 1,5 mol% über  $V_{G-S}$  aufgetragen. Aus den Anstiegen der vorgefundenen linearen Abhängigkeiten lassen sich die Ladungsträgerbeweglichkeiten für beide Materialien berechnen. Bei dem akzeptorhaltigen Polymer (**2**) wurde eine 10-fache Mobilitätserhöhung gemessen. Die erzielte Ladungsträgerbeweglichkeit beträgt ca.  $9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Im Vergleich dazu, ist die Beweglichkeit bei P3HT nur  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .

Eine weitere Verbesserung beim Einsatz des akzeptorhaltigen P3HTs (**2**) bezieht sich auf die Schwellspannungsstabilität, die auch eine wichtige Kenngröße des OFETs ist. Bei drei aufeinanderfolgende Messungen verschiebt sich die Schwellspannung bei den undotierten P3HT-Transistoren um etwa -5 V, dagegen bleibt die Schwellspannung des dotierten Polymers (**2**) stabil. Ein weiterer wichtiger Parameter des OFETs ist das ON/OFF-Verhältnis, da bekannt ist, dass dieses durch die Dotierung verringert wird. Deswegen sind die Kontrolle und die Optimierung des Dotierungsprozesses von einer besonderen Bedeutung für die gesamte Transistorleistung des akzeptorhaltigen Polymeren. Bei dem P3HT mit einem Akzeptorgehalt von 1,5 mol% (**2**) wurde ein ON/OFF-Verhältnis von ca.  $7 \times 10^3$  festgestellt. Dieses ermittelte ON/OFF-Verhältnis ist für praktische Anwendungen vollkommen ausreichend.

## Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch das optimierte akzeptorhaltige P3HT (**2**) eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit um eine Größenordnung erreicht wird und gleichzeitig die Betriebsstabilität der Transistoren verbessert wird. Dabei bleibt das ON/OFF-Verhältnis ausreichend gut für praktischen Anwendungen.

## Kontakt



PD Dr. habil. Silvia Janietz

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 08

Fax: +49 (0) 331 / 568 - 39 10

E-Mail: silvia.janietz@iap.fraunhofer.de

Dr. Dessimilava Sainova

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 26

Fax: +49 (0) 331 / 568 - 39 10

E-Mail: dessimilava.sainova@iap.fraunhofer.de

## Förderung

DFG-Schwerpunkt Geschäftszeichen: 322 1121; Ja 756/7-1, 200 -2005; Eu-Projekt POLYAPPLY, EU-IP, 507143, 2004 - 2008; Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF »Polysys« DLR 01B159; 2002-2004, NMT

## Kooperationen

PolyIC GmbH  
Merck KGaA  
Honeywell  
IZM München, Berlin, Teltow  
IPMS Dresden  
ISC Würzburg  
Universität Darmstadt

## Patent

eingereicht;  
DE 10 2004 007 399.6 »Polymersystem mit definiert einstellbarer Ladungsträgerbeweglichkeit«, 16.02.2004, S. Janietz, H. Krüger, D. Sainova, A. Wedel

## Literatur

[1] S. Janietz, D. Sainova, A. Wedel, »Increase the field-effect mobility of regioregular poly(3-hexylthiophene) by introducing fixed acceptor molecules«, Proceedings SPIE 2004, 5522, 1

| Polymerisation | Variation des Akzeptorzusatzes | GPC-Ergebnisse<br>$M_w, M_n$           | Gehalt des Akzeptors in der polymeren Kette ( <sup>13</sup> C-NMR) |
|----------------|--------------------------------|--|--|
| 1              | 5,0 mol%                       | $M_w$ 30300 g/mol<br>$M_n$ 17000 g/mol | 0,4 mol%   |
| 2              | 7,5 mol%                       | $M_w$ 12200 g/mol<br>$M_n$ 7900 g/mol  | 1,5 mol%   |
| 3              | 10 mol%                        | $M_w$ 4800 g/mol<br>$M_n$ 3900 g/mol   | 4,3 mol%   |
| 4              | 20 mol%                        | $M_w$ 2100 g/mol<br>$M_n$ 1200 g/mol   | 15 mol%  |

*Abb.3* Statistische Copolymere mit verschiedenen Akzeptorkonzentrationen in der polymeren Hauptkette

# Strukturierte Oberflächenfunktionalisierung auf Polymerbändern

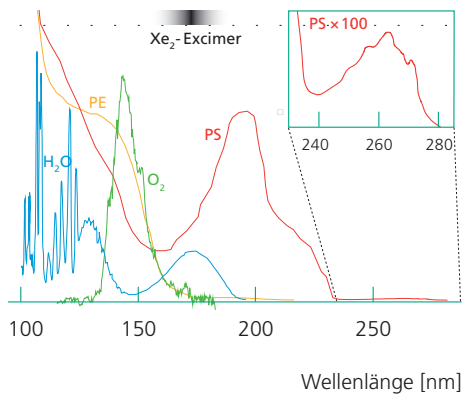
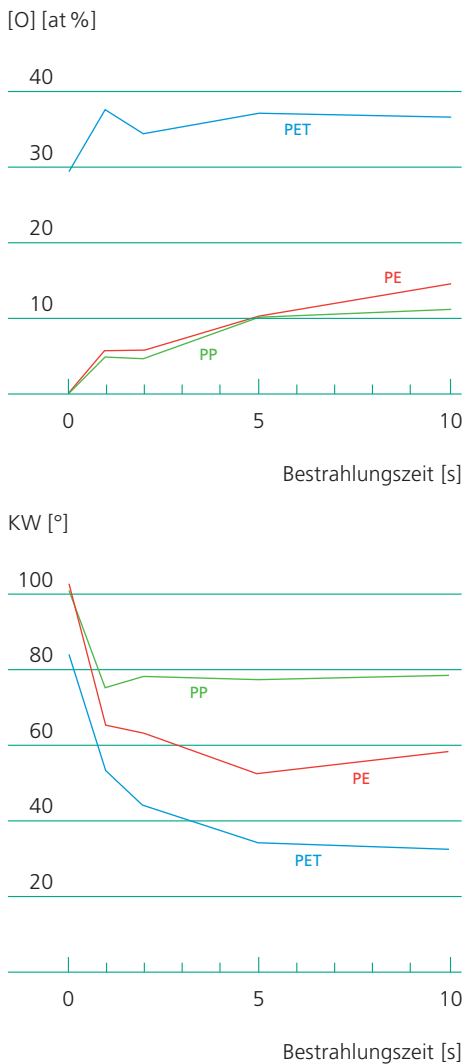


Abb. 1 Absorptionsspektren von Wasser, Sauerstoff, Polyethylen und Polystyrol sowie Emissionsbereich einer Xenon-Excimerlampe.



## Photochemie im Vakuum-Ultraviolett

Die durch Licht im sichtbaren und im nahen Ultraviolettbereich ausgelösten Reaktionen in Polymeren sind ausgiebig untersucht [1], da sie deren Stabilität unter Einsatzbedingungen bestimmen und bei einigen Polymeren für Modifizierungen genutzt werden können. Im Vakuum-Ultraviolett-Bereich (VUV) bei Wellenlängen  $\lambda < 200$  nm wurden hingegen bisher wenige Untersuchungen durchgeführt [2], [3]. Für die normale Anwendung ist das ohne Belang, da insbesondere Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxid in der Atmosphäre durch ihre Absorption keine Strahlung in diesem Wellenlängenbereich zur Erdoberfläche gelangen lassen. Für eine effiziente Initiierung von Reaktionen ist diese Strahlung jedoch ausgesprochen interessant (Abb. 1). Kohlenwasserstoffe absorbieren bei Wellenlängen unter 160 nm stark. Stoffe mit Mehrfachbindung, aromatischen Ringen oder mit Fremdatomen wie z. B. Sauerstoff oder Stickstoff haben auch bei 170 nm bis 220 nm starke Absorptionsbanden. Dadurch wird der größte Teil der Strahlung in einer dünnen Oberflächenschicht absorbiert (90% Absorption in  $\sim 50$  nm) und die Wirkung ist auf diesen Bereich beschränkt. Absorptionen im VUV-Bereich führen häufig zur Bindungsspaltung und zur Bildung von Radikalen. In tieferen Schichten (10 nm – 50 nm unter der Oberfläche) können diese Spaltungsprodukte nur mit der regulären Struktur oder untereinander reagieren. In den äußeren Nanometern des Materials werden die weiteren Reaktionen vom Gas der Umgebung mitbestimmt. Somit ist es mög-

Abb. 2 Wasserkontaktwinkel (links unten) und XPS-Sauerstoffkonzentration (links oben) für verschiedene Polymere als Funktion der VUV-Bestrahlungszeit.

lich, die Bestrahlung im VUV-Bereich für die Oberflächenbehandlung zu nutzen. Excimer-Strahler sind für Bestrahlungen in VUV-Bereich gut geeignet, denn sie liefern nahezu monochromatisches Licht. Xenon-Excimerlampen, die bei 172 nm emittieren, stehen kommerziell zur Verfügung.

## Aktivierung und Reinigung

Die Einwirkung der 172 nm-Strahlung auf Polymerfolien in Luft führt zur Oxidation der Oberflächen. Es wird Sauerstoff eingebaut und der Wasserkontaktwinkel wird kleiner (Abb. 2). In einer statischen Behandlung in einem Abstand von 30 mm von den beiden Strahlern, wo über eine größere Probenfläche eine gleichmäßige Behandlung gewährleistet ist, sind einige Sekunden nötig, um eine vollständige Oxidation zu erreichen. Die VUV-initiierte Oxidation organischer Materialien führt am Ende zu leicht flüchtigen, niedermolekularen Bruchstücken. Daher kann diese Technik auch zur Feinreinigung von Oberflächen eingesetzt werden. Auf einer Glasoberfläche wird gewöhnlich ein Wasserkontaktwinkel von ca. 65° gemessen. Die recht hochenergetische Glasoberfläche ist mit Adsorbatschichten aus Wasser und Kohlenwasserstoffen belegt, die diesen Kontaktwinkel im Wesentlichen bestimmen. Eine einminütige Bestrahlung (30 mm Abstand) kann die organischen Adsorbate weitgehend entfernen und reduziert den Kontaktwinkel auf 15°. Ganz ähnlich können Metalle oder metallisierte Kunststoffe von Adsorbatschichten befreit werden, ohne dass dabei Probleme durch elektrische Ladungen oder Spannungen auftreten. Unsere Ausrüstung gestattet es, die Bänder auch kontinuierlich von Rolle zu Rolle mit der Excimerlampe zu bestrahlen. Da die Bänder näher an die Strahler herangeführt werden können, als das

bei der Behandlung von ebenen Objekten der Fall war, ist die Strahlungsintensität an der Bandoberfläche größer und die Behandlungszeit kann verkürzt bzw. die Bahngeschwindigkeit erhöht werden. So sind für die Aktivierung und die Feinreinigung auf unserer Anlage Behandlungsgeschwindigkeiten bis zu 80 m/min möglich.

Der Bestrahlung kann sich unmittelbar eine weitere Behandlung mit Gasen oder Flüssigkeiten anschließen. Wird eine Polyolefinfolie nach der Bestrahlung Dämpfen von Diaminoethan ausgesetzt, kann die Oberfläche mit Aminogruppen funktionalisiert werden, die für weitere Kopplungsreaktionen z.B. für die Molekularbiologie genutzt werden können.

### Strukturierte Funktionalisierung

Die Bestrahlung mit einer Excimerlampe hat ähnliche Effekte wie die Behandlung mit elektrischen Entladungen (Corona, Niederdruckplasma). Ein bedeutender Vorteil besteht jedoch darin, dass die optische Technik leicht eine strukturierte Behandlung zulässt. Mit Masken, ob direkt auf dem Substrat aufgesetzt oder über eine Optik projiziert, kann die Behandlung auf bestimmte Bereiche beschränkt werden. Damit ist es möglich, auf der Substratoberfläche einen Kontrast zu erzeugen: aktiviert – nicht aktiviert, hydrophil – hydrophob. Dies ist z.B. für die folgenden Anwendungen interessant:

Microarrays, wie sie in der biologischen Diagnostik eingesetzt werden, profitieren von einem hydrophil-hydrophob-Kontrast durch einen drop guiding-Effekt. Beim Aufbringen der Reaktionslösungen beim Spotting wird die Flüssigkeit im hydrophilen Bereich gehalten. Dadurch ist der Reaktionsraum genau definiert. Die Bildung von Satellitentropfen wird wirkungsvoll unterbunden und die Homogenität der Spots verbessert.

In den aktivierten Bereichen eines Kunststoffbandes wird Palladium-Kolloid festgehalten, das für eine stromlose Metallisierung genutzt werden kann. Die nicht aktivierten Bereiche werden nicht metallisiert. Damit kann im Additivverfahren metallisiert werden.

Mit einer geeigneten Anlagensteuerung gelingt es, diese strukturierten Behandlungen auch mit Bändern zu realisieren (Abb. 3). Im Falle der Microarrays könnte so die aufwändige Handhabung der einzelnen Objektträger entfallen. Die gesamte Funktionalisierung von der Aktivierung bis zum Aufdrucken der Sonden wird effizient am Band gemacht.

Diese und weitere Applikationen werden wir gemeinsam mit Industriepartnern zur Anwendungsreife entwickeln. Bei den Microarrays von der Rolle arbeiten wir eng mit den Kollegen vom Fraunhofer-Institut für Biomedizinische Technik (IBMT) zusammen.

Abb. 3 Strukturiert funktionalisierte COC-Folie (COC = cyclisches Olefinpolymer) mit Wasser, das nur an den hydrophilen Bereichen haftet.



### Kontakt



**Dr. Andreas Holländer**

Telefon: + 49 (0) 331 / 568 - 14 04

Fax: + 49 (0) 331 / 568 - 25 04

E-Mail: andreas.hollaender@iap.fraunhofer.de

### Literatur

- [1] Rabek, J. F.: Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions of Polymers, Wiley, New York, 1987
- [2] Holländer, A.; Behnisch, J.; Wertheimer, M. R.: Plasma Vacuum UV Effects on Polymers - Plasma Processing of Polymers, Ed. R. d'Agostino et al., Kluwer, 1997
- [3] Wertheimer, M. R.; Fozza, A. C.; Holländer, A.: Industrial Processing of Polymers by low-pressure Plasmas: the Role of UV Radiation Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B151, 65 –75 (1999)

# Optische Funktionsschichten für Flüssigkristalldisplays

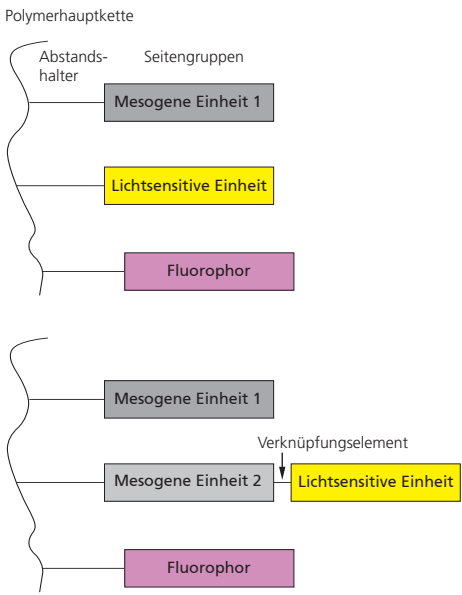


Abb. 1 Design von Funktionspolymeren mit lichtsensitiven, mesogenen und fluorophorhaltigen Seitengruppen.

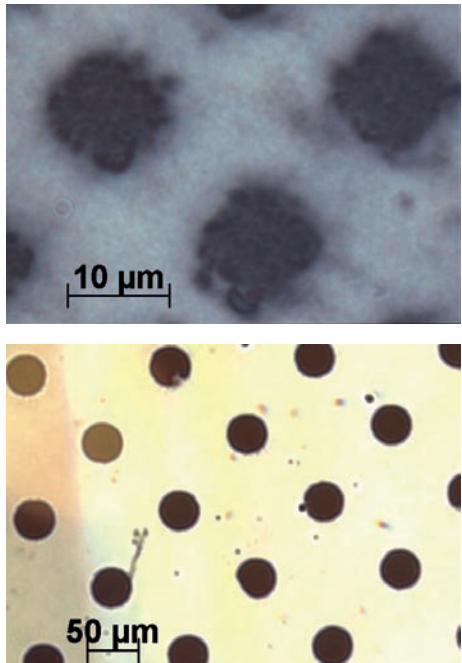


Abb. 2 Pixelierte Retarder aus Funktionspolymeren (Polarisationsmikroskop, zwischen gekreuzten Polarisatoren, dunkle Bereiche ohne optischen Gangunterschied).

## Photoorientierbare Funktionspolymere

Die Gruppe Polymerphotochemie beschäftigt sich mit der Entwicklung optischer und lichtsensitiver Funktionsmaterialien und der lichtinduzierten Herstellung optischer und photochromer Funktionselemente. Ein wichtiges Forschungsgebiet ist dabei die Entwicklung optischer Funktionsschichten für Flüssigkristalldisplays (LCDs).

Neben der Schicht orientierter Flüssigkristalle bestehen LCDs aus einer komplexen Abfolge von Schichten, die Träger verschiedener optischer Funktionen sind, die der Überführung des Lichtes in einen definierten Polarisationsstatus, der Lichtleitung, der Generierung von Farben, der Blickwinkelkorrektur und der Realisierung der Schaltfunktion dienen. Die dafür notwendigen optischen Schichten machen mehr als die Hälfte der Kosten eines LCDs aus, wohingegen die Flüssigkristallschicht nur 6% der Kosten verursacht.

In Abhängigkeit vom jeweiligen LCD werden verschiedene Sets optischer Schichten wie Polarisatoren, Diffuser, Retarder und Farbfilter benötigt. Die aktuelle Entwicklung insbesondere von mobilen LCDs erfordert darüber hinaus optische Schichten, die dünn, leicht, flexibel, gegenüber Wärme und Licht resistent sind und geringe Energieverluste verursachen. Andererseits müssen solche Schichten ein hohes Performance-Niveau bezüglich Auflösung, Kontrast, Farbreinheit und weitgehender Blickwinkelunabhängigkeit garantieren. Schichten orientierter Polymere können diese Anforderungen erfüllen. In der Gruppe Polymerphotochemie wurden Lösungswege auf Basis von reaktiven Mesogenen und von Funktionspolymeren entwickelt. Speziell entwickelte Funktionspolymere (Abb. 1) weisen gegenüber niedermolekularen Mischungen Vorteile in der Realisierung

bestimmter optischer Eigenschaften auf. So werden keine Orientierungslayer benötigt und es kann eine höhere laterale Auflösung der Eigenschaftsva-riation erreicht werden.

Die entwickelten optischen und photosensitiven Materialien und Verfahren erlauben die Herstellung verschiedener anisotroper optischer Schichten, wobei diese wahlweise transparent, farbig oder fluoreszierend sein können.

## Polarisatoren

Polarisatoren werden für alle Arten von LCDs (reflektive, transmissive, transflektive und emissive) benötigt und sind sowohl für die Erzeugung von linear-polarisiertem Licht innerhalb des Displays als auch für die Realisierung der Schaltfunktion erforderlich. Die Qualität der Polarisatoren ist somit entscheidend für den Kontrast, wobei für kommerzielle Displays Werte von mindestens 1:20 benötigt werden.

Polarisatoren verursachen 25% der Herstellungskosten und gehören damit zu einem der größten Kostenfaktoren von LCDs. Zur Zeit kommen in Displays mit Jod dotierte und verstreckte Folien zum Einsatz. An verschiedenen anderen Lösungen wird intensiv gearbeitet, wobei das geforderte Kontrastverhältnis (1:20 – 1:50) jedoch nach wie vor schwierig zu realisieren ist.

Mit speziellen Farbstoffen in reaktiven Mesogenen konnten in unserer Gruppe Werte von 1:20 in flüssigkristallinen Systemen erzielt werden, an verschiedenen Varianten zur Erzielung von 1:50 wird gearbeitet.

## Retarder

Retarder werden sowohl in transmissiven Displays als Kompensationselemente zur Verbesserung des Blickwinkels als auch in reflektiven Displays zur Modifi-



kation des Polarisationsstatus des Lichtes verwendet. Kompensationslemente bestehen aus biaxialen optischen Schichten, Retarderschichten in reflektiven Displays sind uniaxial orientiert. Die Herstellung von Kompensationselementen aus Funktionspolymeren bietet die Möglichkeit, eine biaxiale Orientierung durch Bestrahlung zu generieren. Die 3-dimensionale Orientierung bzw. daraus resultierende optische Eigenschaften können in dicken Filmen durch Messungen mittels Prismenkoppler und in dünnen Filmen durch Transmissions-Ellipsometrie charakterisiert werden [1].

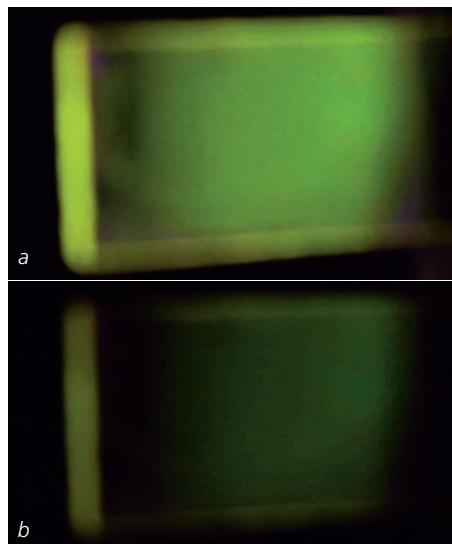
Zur Herstellung von Retarderschichten in reflektiven Displays wurden sowohl orientierte reaktive Mesogene als auch speziell funktionalisierte Polymere verwendet. Der Vorteil der Verwendung von Polymeren zeigt sich vor allem bei der Herstellung von Retardern für transflektive Displays. Dieser Typ von Displays besteht aus transmissiven und reflektiven Subpixeln, so dass der benötigte Retarder in Bereiche ohne Phasenverschiebung und Bereiche mit  $\lambda/4$ -Verschiebung strukturiert werden muss. Hier wurde eine Lösung auf der Basis von speziell funktionalisierten photovernetzbaaren Polymeren realisiert [2]. Durch eine spezifisch ausgeführte Bestrahlung und thermische Behandlung können doppelbrechende und isotrope Bereiche generiert werden, wobei Pixel mit einer Größe von kleiner  $10\ \mu\text{m}$  erzielt wurden (Abb. 2). In Abhängigkeit von der Schichtdicke konnten Filme mit einer  $\lambda/4$ - oder  $\lambda/2$ -Phasenverschiebung bis zu 320 nm realisiert werden, wobei die Schichtdicke weniger als  $2\ \mu\text{m}$  betrug. Eine nachträgliche Feinjustierung der Phasenverschiebungswerte zur Abstimmung auf die einzelnen Farbwerte erfolgte durch thermische oder photochemische Behandlung.

## Anisotrope Emissionsschichten

Farbdisplays, die als farbgebende Komponenten anstelle der Absorptionsfarbfilter Fluoreszenzfarbstoffe enthalten, werden als emissive Displays bezeichnet. Diese weisen gegenüber herkömmlichen LCDs eine höhere Farbbrillanz, eine bessere Energieeffizienz und eine sphärische Abstrahlungscharakteristik auf. Dadurch entfallen zusätzliche optische Schichten im Display. Anisotrope Emissionsschichten erhöhen die Energieeffizienz und den Kontrast des LCDs.

Für die photoinduzierte Herstellung solcher Schichten wurden Systeme entwickelt, die auf winkelselektivem Photoabbau oder winkelselektiver Produktbildung bei kurzen Bestrahlungszeiten basieren. Die so generierte Anisotropie kann durch einen geeigneten Temperprozess verstärkt werden, wobei gleichzeitig eine kooperative Orientierung der Fluorophore erfolgt. Auf diese Weise konnten Emitterschichten mit einem Fluoreszenzverhältnis von 1:10 realisiert werden [2,4] (Abb. 3).

Abb. 3 Polarisationsabhängig angeregte Fluoreszenz eines orientierten Funktionspolymers mit fluoreszierenden Seitengruppen. (a -parallel, b -senkrecht zur Orientierungsrichtung.)



## Kontakt



PD Dr. habil. Joachim Stumpe

DC Regina Rosenhauer

DC Thomas Fischer

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 59

Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 59

E-Mail: joachim.stumpe@iap.fraunhofer.de

### Förderung

EU BE 97-4210

EU G1RD-CT-2001-00548

### Kooperation

Philips Research, Niederlande

Merck, NBSC, Großbritannien

Merck, KGaA, Deutschland

Universität Zaragoza, Spanien

Technische Universität Eindhoven, Niederlande

Roskilde Universität, Dänemark

Lomonosov-Universität Moskau, Russland

Martin-Luther-Universität Halle, Deutschland

Ludwig-Maximilians-Universität München, Deutschland

### Patente

E. Poetsch, Th. Jacob, J.-L. Serrano, M. Piñol, R. Giménez, J. Stumpe, Th. Fischer, R. Rosenhauer: »Polymerizable, Luminescent Compounds and Mixtures, Luminescent Polymer Materials and their use«, WO 2004/003103 A1, 2004.

E. Poetsch, Th. Jacob, J.-L. Serrano, M. Piñol, R. Giménez, J. Stumpe, Th. Fischer, R. Rosenhauer, B. Schulz: »Polymerizable, Luminescent Compounds and Mixtures, Luminescent Polymer Materials and their use«, WO 2004/003102 A2, 2004.

### Literatur

[1] C.C. Jung, R. Rosenhauer, M. Rutloh, C. Kempe, J. Stumpe; *Macromolecules*, angenommen, 2004.

[2] R. Rosenhauer, Th. Fischer, J. Stumpe, *In Proc. SPIE 5213*, 2003.

[3] R. Rosenhauer, Th. Fischer, J. Stumpe, R. Giménez, M. Piñol, J. L. Serrano, A. Viñuales, D. Broer, *Macromolecules*, im Druck 2004.

[4] J. Stumpe, Th. Fischer, R. Rosenhauer, M. Rutloh, Ch. Kempe, K. Gharagozloo-Hubmann, O.Kulikowska, *SID Digit ASID'04*, 118, 2004.



## Thermochrome Polymere

### Thermochrome Kunststoffe

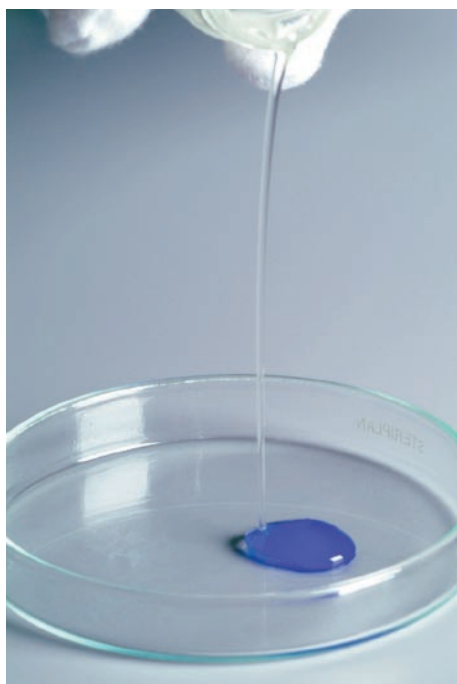
Chromogene Materialien ändern in Abhängigkeit eines äußeren Einflusses ihre Farbe und/oder ihre Transparenz. Nach der Einflussgröße, die ihre sichtbaren optischen Eigenschaften steuert, untergliedern sich diese unter anderem in thermochrome (Temperatur), piezochrome (Druck) und elektrochrome (elektrisches Feld) Werkstoffe. *Abb. 1* zeigt als Beispiel ein thermochromes Gemisch bestehend aus Leukofarbstoff, Entwickler und Schmelzmittel. In der flüssigen Phase liegt der Leukofarbstoff in der farblosen ringgeschlossenen Form vor. Beim Auskristallisieren wandelt er sich in eine farbige ringoffene Form um. Das chemische Gleichgewicht des Farbstoffes, das diesem thermochromen Effekt zugrunde liegt und eine schematische Darstellung der Formierung und Solvatisierung von Farbstoff-Entwickler-Komplexen sind in *Abb. 2* dargestellt.

Schwerpunkt der aktuellen Arbeiten ist die Entwicklung und Charakterisierung thermochromer Kunststoffe mit reversiblen oder irreversiblen Farb- und/oder Transparenzänderungen. Dabei können die zugesetzten Farbstoffe oder Pigmente entweder selbst thermochrom sein, oder erst in Wechselwirkung mit der polymeren Matrix ihre thermochromen Eigenschaften entfalten. Ziel ist dabei einerseits neuartige thermochrome Polymere mit einzigartigen thermo-optischen Eigenschaften zu entwickeln, sowie andererseits kommerzielle Massenpolymere mit der zusätzlichen Funktionalität der Thermochromie zu versehen ohne ihre sonstigen Eigenschaften wesentlich zu verändern. Die Korrelation der Materialeigenschaften und Technologieparameter in Hinblick auf Anwendungen, wie z.B. thermochrome Polymerfolien und Spritzgussteile, licht- und wärmeregulierende Sonnenschutz-

verglasungen, druckfähige thermochrome Lacke sowie thermochrome Beschichtungen oder Werkstoffe für den Maschinenbau sind ein weiterer Schwerpunkt der Forschungsarbeiten. Diese vielfältigen Anwendungen stellen sehr unterschiedliche Anforderungen an das thermochrome Komposit, die mit einem Material derzeit nicht erfüllbar sind. Es ist daher erforderlich für die einzelnen Anwendungen spezifische Lösungen zu erarbeiten.

### Thermochrome Folien und Spritzgussteile

Folien und Spritzgussteile werden aus thermoplastischen Kunststoffen gefertigt. Thermoplaste sind unvernetzte Polymere, die sich zumeist zersetzungsfrei schmelzen und in der flüssigen Phase formen lassen. Zu dieser Klasse von Kunststoffen gehören Polyolefine, Polyester, Polyamide, Polyacrylate und Polyvinylchlorid. Der erste Schritt der kommerziellen Verarbeitung von Thermoplasten sowohl bei der Blas- und Flachfolienextrusion als auch im Spritzgussverfahren ist ein Extrusionsprozess. In diesem Prozess treten neben der thermischen vor allem hohe mechanische Belastungen der Rohstoffe auf. Neu entwickelte thermochrome Pigmente können dem Polymergranulat vor der Extrusion zugesetzt werden und erlauben so erstmals eine technologiekompatible Herstellung von thermochromen Polyolefinfolien und Spritzgussteilen, in denen der thermochrome Farbstoff über das gesamte Polymervolumen homogen verteilt ist. Schalttemperaturen im Bereich von 0–90°C und eine Vielzahl verschiedenster Farbschaltungen lassen sich zur Zeit realisieren, wobei die Farbschaltung sowohl reversibel als auch irreversibel erfolgen kann.



*Abb. 1* Thermochrome Schaltung eines Leukofarbstoff-Entwickler-Schmelzmittel-Gemisches von farblos nach blau beim Abkühlen



Das Aufdampfen von transparenten Elektroden auf das thermochrome Polymermaterial im Hochvakuum bei  $10^{-7}$  Torr ermöglicht eine hybride aktive-passive Farbschaltung. Die Elektrodenpräparation kann sowohl im thermischen Verfahren als auch im Elektronenstrahl erfolgen.

### Thermochrome Duroplaste

Duroplastische Kunststoffe sind quervernetzte Polymere wie beispielsweise Acrylharze, Polyurethane und Epoxidharze. Im Gegensatz zu den Thermoplasten sind sie weder schmelzbar noch formbar. Formung und Herstellung der Duroplaste erfolgen daher in einem Prozess. Zur Herstellung thermochromer Duroplaste muss das thermochrome Pigment folgerichtig bereits vor der Vernetzung zu einer der Ausgangskomponenten zugesetzt werden. Dies stellt hohe Ansprüche an die chemische Stabilität der eingesetzten Pigmente, da es sich bei den Grundstoffen zur Duroplasterstellung zumeist um hochreaktive Komponenten handelt. Die von uns für solche Anwendungen speziell entwickelten thermochromen Pigmente ermöglichen derzeit die Realisierung von ein- und mehrstufigen Farbschaltungen im Temperaturbereich zwischen 0 und 80°C.

### Thermochrome Hydrogele

Transparenzänderungen in Hydrogelen (Thermotropie) bedingt durch Phasenseparationsprozesse sind seit langem bekannt. Über die Hydrophobie-Hydrophilie-Balance der polymeren Komponente lässt sich die Schalttemperatur der thermotropen Hydrogele einstellen. Die von uns entwickelten thermotropen Hydrogele schalten schlierenfrei und zeigen

auch nach Tagen im phasenseparierten Zustand keine makroskopische Entmischung. Aufgrund ihrer optischen Eigenschaften eignen sich Hydrogele wie kein anderes Material für den Einsatz in licht- und wärmeregulierenden Sonnenschutzverglasungen.

Durch Zusatz von geeigneten pH-sensitiven Indikatorfarbstoffen in Kombination mit Tensiden können in Hydrogelen auch reversible Farbschaltungen bei gleichzeitig hoher Transparenz realisiert werden. Das thermochrome Verhalten basiert dabei auf der Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle mit der Mikroumgebung des Hydrogels.

Beide Effekte können in einem Material und mit voneinander unabhängigen Schalttemperaturen kombiniert werden. Der derzeitige Entwicklungsstand er-

### Kontakt



**Dr. Arno Seeboth**  
 Dr. Detlef Löttsch  
 Telefon: +49 (0) 30 / 63 92 - 42 58  
 Fax: +49 (0) 30 / 63 92 - 20 65  
 E-Mail: arno.seeboth@iap.fraunhofer.de

### Förderung

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Förderkennzeichen 0329820D

### Literatur

- [1] A. Seeboth und D. Löttsch: Thermochromic Polymers, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, 2004
- [2] A. Seeboth, J. Kriwanek, A. Patzak und D. Löttsch: Chromogenic Polymer Gels for Reversible Transparency and Color Control, in Chromogenic Phenomena in Polymers – Tunable Optical Properties, ACS Symposium Series 888, 2005

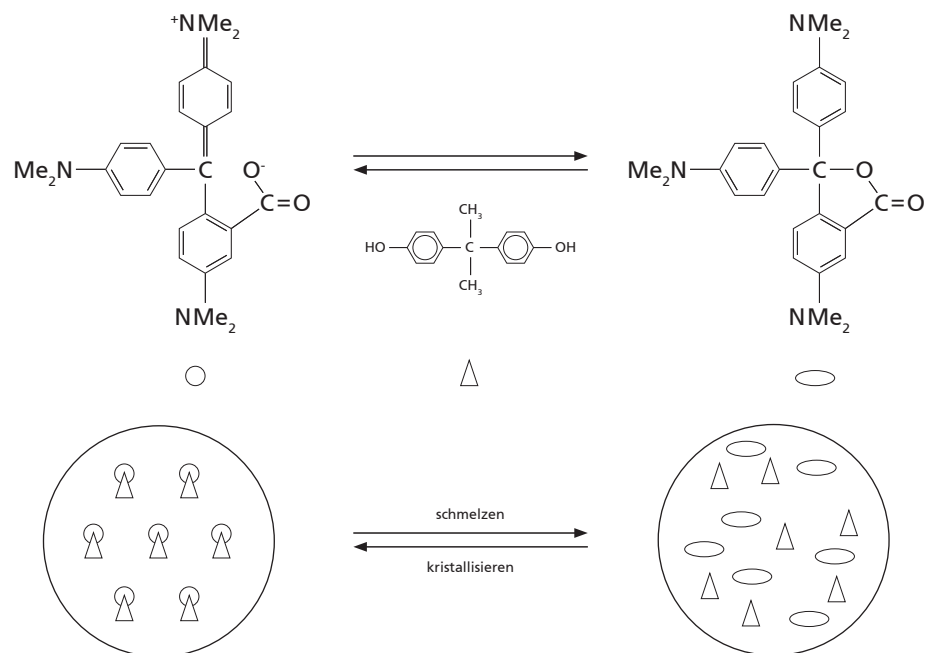


Abb. 2 Ringgeschlossene und ringoffene Form des Leukofarbstoffes Kristallviolett-lakton sowie schematische Darstellung des Mechanismus

## Anisotrope Flüssigkristallfilme mit polarisierter Lichtemission

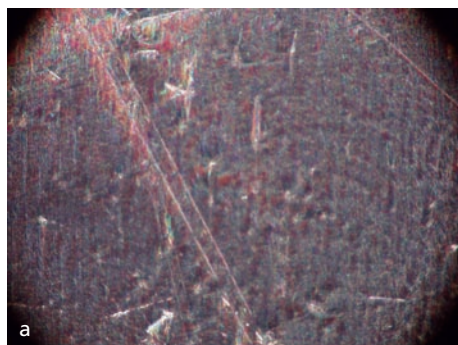


Abb. 1 Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines orientierten Reaktivmesogens; a) Reibrichtung der Orientierungsschicht parallel zum Polarisator; b) Reibrichtung 45° zum Polarisator

### Organische Filme für Displays

Flüssigkristall-(LC)-Displays haben sich als Anzeigeelemente von z. B. Taschenrechnern durchgesetzt und sind auch bei der Nutzung extrem flacher Bildschirme für Laptops, Mobiltelefone und Fernseher unentbehrlich geworden. Insbesondere für Mobilanwendungen werden LC-Displays gefordert, die durch einen höheren Informationsgehalt, bessere Auflösung und Brillanz der Farben, geringere Leistungsaufnahme und geringes Gewicht bei sehr dünner Bauweise gekennzeichnet sind. Neben der eigentlichen Flüssigkristallzelle sind anisotrope optisch transparente, organische Filme wesentliche Bestandteile eines Displays. In der Standardkonfiguration erfordern LC-Displays eine Hinterleuchtung mit linear polarisiertem Licht. Zum Einsatz kommen hier üblicherweise ineffiziente absorptive Polarisatoren. Am Fraunhofer IAP werden neue flüssigkristalline Materialien entwickelt, die zur Herstellung von Filmkomponenten mit polarisierter Lichtemission geeignet sind.

### Glasbildende Reaktivmesogene

Charakteristisches Strukturmerkmal der Mehrzahl thermotroper Flüssigkristalle ist eine form-anisotrope stäbchenförmige (kalamitische) oder scheibenförmige (diskotische) Molekülgeometrie.

Thermotrope Flüssigkristalle zeigen aufheizend keinen direkten Phasenübergang vom kristallinen Feststoff in die isotrope Schmelze sondern durchlaufen einen oder mehrere anisotrope Zustände, die gleichermaßen durch die Ordnung eines Kristalls und die Mobilität einer isotropen Flüssigkeit gekennzeichnet sind. Insbesondere nematische Flüssigkristalle können auf geeigneten Unterlagen, sogenannten Orientierungsschichten, durch thermische Behandlung in der niedrigviskosen Flüssigkristallphase makrosko-

pisch einheitlich in einer Monodomäne ausgerichtet werden. Werden die Flüssigkristalle zusätzlich mit polymerisierbaren Gruppen modifiziert (Reaktivmesogene), dann kann die anisotrope Ordnung durch Vernetzung permanent eingefroren werden. Nachteilig ist, dass einfache Reaktivmesogene bei Raumtemperatur kristalline Feststoffe sind. Entwickelt wurden neue Reaktivmesogene, die durch eine gehemmte Kristallisation gekennzeichnet sind. Das thermische Verhalten der neuen Materialien wurde mittels temperaturabhängiger Polarisationsmikroskopie und Differentialthermoanalyse untersucht. Die Verbindungen zeigen einen Glasübergang gefolgt von einer nematischen Flüssigkristallphase. Die Materialien lassen sich mittels spin-coating zu homogenen dünnen Filmen verarbeiten. Untersuchungen zur makroskopischen Orientierbarkeit erfolgten an Filmen auf Polyimid-Orientierungsschichten durch thermische Behandlung in der flüssigkristallinen Phase. Die Filme zeigen zwischen gekreuzten Polarisatoren Hell-Dunkel-Inversion bei Drehung um 45° (Abb. 1). Daraus folgt eine planare Orientierung der kalamitischen Molekülgruppen. Auf Grund der glasbildenden Eigenschaften erfolgt keine Kristallisation. Die makroskopische Orientierung kann zusätzlich durch Photopolymerisation permanent eingefroren werden.

### Polarisierte Lichtemission flüssigkristalliner Guest-Host-Systeme

Entwickelt wurden neue Materialien, die durch stäbchenförmige chromophore Gruppen charakterisiert sind. Die Verbindungen wurden in Mischung mit den neuen Reaktivmesogenen untersucht. Polarisationsmikroskopisch untersuchte Kontaktpräparate zeigen die Mischbarkeit der beiden Komponenten und eine nematische Mesophase über den gesamt-

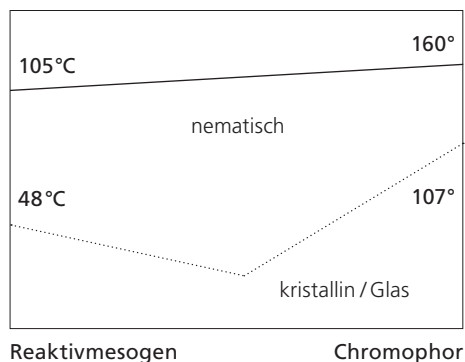


Abb. 2 Phasendiagramm einer Reaktivmesogen/Chromophor-Mischung

en Konzentrationsbereich. *Abb. 2* zeigt das aus den Mikroskopuntersuchungen abgeleitete Phasendiagramm. Differentialthermoanalytische Untersuchungen an Mischungen definierter Zusammensetzung bestätigen glasbildende Eigenschaften. Untersuchungen zur makroskopischen Orientierbarkeit der Mischsysteme erfolgten zunächst an Proben zwischen zwei Polyimid-Orientierungsschichten auf Glas (Polyimid SE-3140, Nissan Chemicals) mit Parallelstellung der Reibrichtungen. Die Proben wurden in die isotrope Phase aufgeheizt und dann in die nematische Phase und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Auch hier erfolgt auf Grund der glasbildenden Eigenschaften keine Kristallisation. Die Proben zeigen ebenfalls zwischen gekreuzten Polarisatoren Hell/Dunkelinversion bei Drehung um  $45^\circ$ . Daraus folgt eine einheitliche planare Orientierung beider Komponenten in einer Makrodomäne. Weiterführend erfolgten Untersuchungen zu Spin-Coating-Filmen der Mischungen. Präpariert wurden Filme auf Polyimid SE-3140 unter Variation der Konzentration und der Schleudergeschwindigkeit, um die Schichtdicken einstellen zu können. Die Filme wurden in die isotrope Schmelze aufgeheizt, in die nematische Phase abgekühlt und bei dieser Temperatur unter Ausschluss von Sauerstoff mit UV-Licht zur Photovernetzung des Reaktivmesogens bestrahlt. Die vernetzten Filme sind nach der Vernetzung unabhängig von der Belichtungsdauer mechanisch stabil und thermostabil. Untersuchungen zur polarisierten Lichtemission erfolgten an orientierten Filmen unterschiedlicher Schichtdicke mit unpolarisierter Anregung und mit Polarisationsfilter zwischen Probe und Detektor parallel bzw. senkrecht zur Orientierungsrichtung. Die Fluoreszenzintensität ist erwartungsgemäß abhängig von der Schichtdicke, d.h. von der Konzentration

der Chromophore im Film. Die Fluoreszenz ist linear polarisiert (*Abb. 3*), d.h. die kalamitischen Gruppen des Reaktivmesogens und der chromophoren Gruppen der Guestkomponente sind entlang der Reibrichtung der Polyimid-Orientierungsschicht ausgerichtet.

## Kontakt



**PD Dr. Dietmar Janietz**

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 11 50

Fax: +49 (0) 331 / 568 - 39 10

E-Mail: dietmar.janietz@iap.fraunhofer.de

## Förderung

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

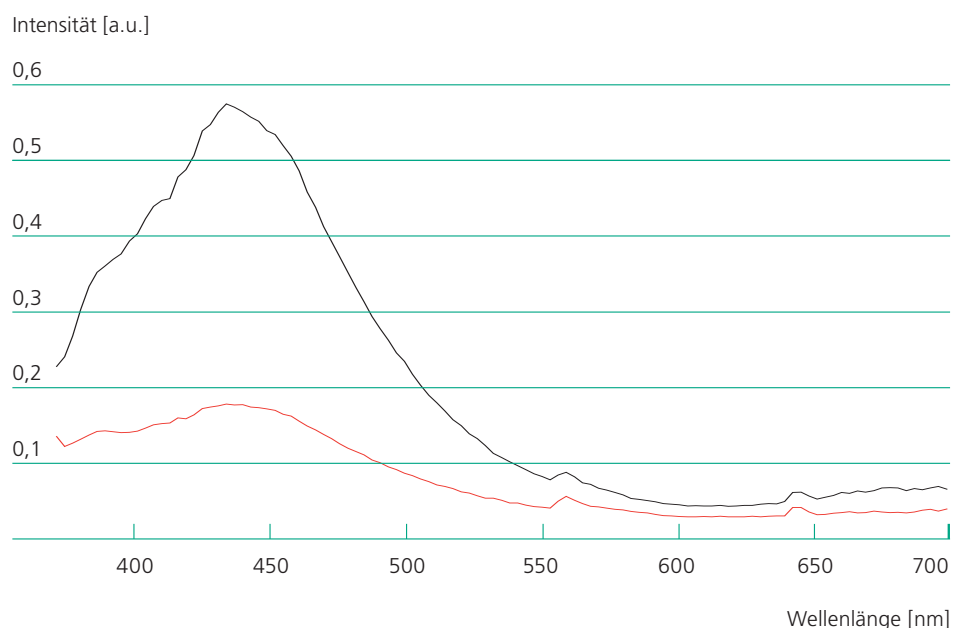
## Kooperation

MLS GmbH Leuna

SYNTHON Chemicals GmbH & Co. KG Wolfen

Institut für Physikalische Chemie, Philipps-Universität Marburg

*Abb. 3* Linear polarisierte Photolumineszenz eines orientierten und vernetzten Reaktivmesogen/Chromophor-Films



Polarisierte Fluoreszenz, Orientierung parallel und senkrecht zum Polfilter

## Verfahrenstechnik und Synthese

### Polyethylenterephthalat – Verfahrens- und Produktoptimierungen

Der Markt für Polyester und ihre Blends mit geeigneten Polymeren wächst im Vergleich zu anderen Massenkunststoffen überdurchschnittlich, und er wird mittel- bis langfristig auch mit hohem Wachstum prognostiziert. Diese positiven Entwicklungsprognosen werden vor allem von den nichttextilen Marktsegmenten getragen. So wies Polyethylenterephthalat (PET) am Kunststoffmarkt in den letzten 10 Jahren ein jährliches Wachstum von ca. 17 % auf, wobei dieses Wachstum vorrangig auf den überproportionalen Ausbau der Kapazitäten bei Flaschen- und Foliengranulat zurückzuführen ist. So wurde in den letzten 5 Jahren der Verbrauch für PET-Flaschengranulat von 7 Mio t im Jahr 2000 auf erwartete 11 Mio t in diesem Jahr gesteigert.

Parallel zum wirtschaftlichen Wachstum sind in den letzten Jahren auch deutlich Materialentwicklungen zur Erschließung neuer Märkte sowie technologische und apparatetechnische Innovationen bei diesem an sich »reifen« Polymermaterial bzw. technischen Prozess zu erkennen, die nicht nur aus den wachsenden wirtschaftlichen Anforderungen an die Verfahren und Anlagen, sondern auch aus steigenden Qualitätsanforderungen an das Produkt resultieren.

Materialentwicklungen bei PET betreffen vor allem Verbesserungen der Barriereigenschaften zur Erschließung neuer Marktsegmente, beispielsweise für die PET-Bierflasche. Neben den eingeführten Lösungen mit Einsatz von beschichteten PET-Flaschen bzw. Mehrschichtflaschen wird intensiv an der Entwicklung von PET-Nanokompositen gearbeitet, von denen deutliche Reduktionen der Gaspermeabilität ( $O_2$  und  $CO_2$ ) erwartet werden.

Technologische und apparatetechnische Innovationen sind vor allem bei

- Intensivierung von Schmelze- und/oder Festphasenpolykondensation
- Minimierung von Nebenreaktionen und Reduzierung von Nebenprodukten
- Produktspezifische Reaktoroptimierung
- Prozessstufen-/Reaktorintegration zu erkennen.

Prozessoptimierung und Nebenproduktreduzierung erfolgen auch bei Polyesterprozessen im wesentlichen über Katalysator-, Stabilisator- und Prozessparameterauswahl. Letztere sind durch die thermischen Eigenschaften des Materials und der Polymerschmelze weitestgehend festgelegt, so dass Variabilität vor allem bei den Katalysatoren und Stabilisatoren gegeben ist. Gegenwärtig erfolgt die technische Herstellung von PET nahezu ausschließlich in Gegenwart antimonhaltiger Katalysatoren ( $Sb_2O_3$ ,  $Sb(ac)_3$ ). Es sind jedoch eine Reihe von Metallverbindungen bekannt, die signifikant höhere katalytische Aktivität aufweisen. Insbesondere in Gegenwart von Titan- und Zinn-IV-alkoxiden werden in vergleichbaren Zeiträumen bis zu dreimal höhere Umsätze und damit auch Molmassen erreicht (infolge  $P_n = 1/(1-p)$ ).

Im IAP wird deshalb an der Entwicklung effektiverer und selektiverer Katalysatoren auf Basis Titan und Zinn gearbeitet, wobei vor allem nach Verbindungen dieser Metalle gesucht wird, die bei niedrigen Temperaturen und geringen Konzentrationen hohe katalytische Aktivität und zur Vermeidung von störenden Nebenprodukten eine geringe Aktivierung von Degradationsprozessen aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeiten zur technologischen Optimierung von Polyesterverfahren wurde gefunden, dass kommerzielle Titanchelatekomplexe mit verschiedenartigen Liganden sowie Alkylzinn-carboxylate bei sehr niedrigen Katalysatorkon-

zentrationen von 5–20 ppm bei Titan bzw. 15–30 ppm bei Zinn (im Vergleich Antimongehalt: 200–300 ppm) zur Aktivierung der PET-Synthese eingesetzt werden können. Mit diesen Katalysatoren können Polyethylenterephthalate mit  $M_n > 30.000$  g/mol (entsprechend  $[\eta] > 0,85$  dl/g) in schmelz-flüssiger Phase problemlos hergestellt werden. Diese Molmassen sind mit antimonbasierten Katalysatoren nur durch Nachpolykondensation in fester Phase realisierbar. Polyesterproben, die in Gegenwart dieser Titan- bzw. Zinnkatalysatoren hergestellt wurden, zeigen nur geringfügige Verfärbungen, und sie sind in ihren Farbwerten mit antimonhaltigen Polyestern durchaus vergleichbar.

Hinsichtlich hydrolytischer Stabilität unter Veresterungsbedingungen und Bildung chromophorer Nebenprodukte unter Polykondensationsbedingungen sind diese Katalysatoren den bisher untersuchten Titan- und Zinnalkoxiden sehr deutlich überlegen. Katalytische Aktivität und Selektivität lassen sich über die Ligandenstruktur im technologisch interessanten Rahmen gezielt steuern.

Durch Beladung nanometrischer Kieselgele (Aerosile der Degussa AG) mit Titan- oder Zinnalkoxiden konnten im IAP partikuläre Katalysatoren für PET entwickelt werden, die ohne Aktivitätseinbußen gegenüber glykollöslichen Katalysatoren signifikante Stabilitäts- und Handlingsvorteile aufweisen. Auch die bekannten unerwünschten Prozess- bzw. Produktbeeinträchtigungen (Katalysatorhydrolyse in Veresterungsstufe, Bildung chromophorer Nebenprodukte, etc.) bei Titan- oder Zinnkatalysatoren werden durch Partikelfixierung minimiert.

Neben Katalysatorentwicklung und Katalysatoroptimierung werden im IAP auch die Wirkung spezieller Additive auf



**Kleiner Baukasten für die Gesichtschirurgie:**

Die Vorzüge von resorbierbaren Implantaten überzeugen immer mehr Mediziner und Patienten. Polylactide sind langzeitstabil bei Lagerung, temporär stabil unter in vivo Bedingungen, einfach zu verarbeiten und hergestellt aus nachwachsenden Rohstoffen.



den Verlauf von Veresterung, Schmelze- und Festphasenpolykondensation sowie die Eigenschaften des Endprodukts untersucht. Dabei wurden sowohl hinsichtlich Prozessaktivierung als auch Nebenproduktinhibierung signifikante Wirkdifferenzierungen bei kommerziellen Additiven für PET bottle grade in Abhängigkeit von der Substratreaktivität (Polymer/Katalysator) und der Ethylenglykol- bzw. Endgruppenkonzentration des Systems (Prozessstufe) festgestellt.

Für die Herstellung von PET-Nanokompositen werden im IAP sowohl nichtreaktive Compoundierprozesse (ex situ) mit ausgewählten nanometrischen Füllstoffen, als auch Verfahren mit Integration von Polymer- und Kompositbildung (in situ Prozesse) untersucht. Die chemische Struktur des Polymeren mit ihrer relativ geringen Polarität und den begrenzten Interaktionsmöglichkeiten mit nanometrischen Füllstoffen erschwert die für die maximale Wirksamkeit solcher Additive vollständige Deagglomeration sehr kleiner Partikel. Dementsprechend sind die FuE-Aktivitäten des IAP auf in situ Verfahren und materialadäquate Interkalierungsverfahren für die Füllstoffkonzentrierung.

### **Polyamide – neue Applikationen bei innovativen Fertigungstechniken**

Für eine effiziente Produktentwicklung wurden in den letzten Jahren die konventionellen Techniken zur Herstellung von Modellen, Kleinserien und teilweise auch Werkzeugen durch neue Strategien, wie Rapid Prototyping, Rapid Tooling und reaktive Formgebungsverfahren (Reactive Injection Moulding RIM) substituiert. Diese generativen bzw. reaktiven Fertigungstechniken benötigen entsprechend angepasste Materialien, wobei der Einsatz von Polymeren diese

Techniken teilweise erst ermöglicht. Reaktives Verhalten bzw. verfahrensspezifische Materialeigenschaften sind essenzielle Voraussetzung für den Einsatz von Polyamiden in diesen neuen Fertigungstechniken. In Abhängigkeit der zu verarbeitenden Materialien und dem Einsatzgebiet der Formkörper haben sich auf der Grundlage von Polyamiden das selektive Lasersintern sowie die Anwendung der Gusspolyamidtechnik in breitem Umfang in der technischen Anwendung durchgesetzt.

Im Hinblick auf eine Verbreiterung der Einsatzmöglichkeiten für RIM-Polyamid sowie einer Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Lasersinterns werden im IAP verfahrenstechnisch und materialwissenschaftlich orientierte Untersuchungen zu PA 6 sowie PA 11 und 12 durchgeführt. Die verfahrenstechnischen Arbeiten zur anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zielen auf die Erzeugung teilvernetzter Strukturen im Gusspolyamid. Auf diesem Weg sollen Formkörper mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere erhöhter Steifigkeit und Festigkeit, hergestellt werden. Aber auch Verbesserungen des Brandverhaltens durch Reduzierung des Abtropfverhaltens sowie eine Verringerung der Feuchtigkeitsaufnahme werden durch diese in situ Partialvernetzung angestrebt. Weitere, vorzugsweise mechanische Materialoptimierungen für den Einsatz in hochbeanspruchten Produkten erfolgen durch Additivierung mit Verstärkungsfasern und nanoskaligen Füllstoffen. So gelang durch Einsatz von Kohlenstoff-Kurzfasern (bei 15 Masse-%) nahezu eine Verdoppelung der Zugfestigkeit von 60 MPa für das unverstärkte PA 6 auf 115 MPa. Der Modul wurde von 2,1 GPa auf 6,3 GPa erhöht. Nanoskalige sphärische Partikel in geringer Konzentration werden vorzugsweise zur Adaption rheologischer Eigenschaften der Monomer-

schmelze (Erhöhung der Schmelzviskosität) bei der Herstellung von Kompositen mit Verstärkungs- oder Füllstoffen höherer Dichte angewandt.

Die Arbeiten zu den generativen bzw. reaktiven Fertigungstechniken werden gemeinsam mit einem mittelständischen Unternehmen im Rahmen des Programms ProInno durchgeführt.

### **Polylactid – Maßgeschneiderte Materialeigenschaften**

Im IAP wurden in Zusammenarbeit mit kompetenten Partnern aus den Bereichen Fermentation und chemische Anlagentechnik mit Unterstützung des Bundesministeriums für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft das Basic Engineering für eine Pilotanlage zur kontinuierlichen Herstellung von Poly-L-Milchsäure erarbeitet. Dieses Verfahren orientiert auf ein Standardprodukt, hergestellt in konventioneller Apparatechnik mit Rührreaktoren.

Die gegenwärtigen FuE-Aktivitäten des IAP betreffen die Flexibilisierung des Verfahrens durch Integration eines Reaktivextrusionsprozesses für die Ringöffnungspolymerisation des L,L-Dilactids in das Verfahren sowie Arbeiten zum Einfluss der Milchsäurequalität auf den PLA-Syntheseprozess sowie die molekularen Parameter des Finalprodukts. Auf diese Weise sind wesentliche molekulare Parameter des Homopolymeren (Molmasse, Molmassenverteilung) effizient variierbar, und eine solche Anlage kann kurzfristig problemlos auf die Herstellung von Copolymeren mit unterschiedlicher Monomerverteilung (statistisch, nicht-statistisch) umgestellt werden.

Neben den technologisch orientierten Arbeiten zur Herstellung von Poly-L-Milchsäure werden seit mehreren Jahren spe-



zielle Materialentwicklungen zu resorbierbaren High-Tech-Biomaterialien für die Weichteil- und Knochenchirurgie sowie pharmazeutische Hilfsstoffe für parenterale Arzneistoffabgabesysteme, einschließlich ihrer Verarbeitung aus Schmelze oder Lösung, auf Basis von Poly-L-milchsäure durchgeführt. Statistische Copolyester der Poly-L- und Poly-D,L-Milchsäure werden dabei durch Copolymerisation mit geeigneten Comonomeren, nicht-statistische durch intermolekularen Zwischenkettenaustausch der Homopolyester synthetisiert. Insbesondere die nichtstatistischen resorbierbaren Copolyester sind infolge ihrer morphologischen Unterschiede und daraus folgend ihrer unterschiedlichen Material- und Abbaueigenschaften im Vergleich zu den statistischen Copolymeren gleicher Zusammensetzung für spezielle Produktentwicklungen im Bereich der Traumatologie von hohem Interesse. Auch diese Polymermaterialien sind über Reaktivcompoundierprozesse herstellbar, und sie können damit über Komponentenstruktur, Comonomerverteilung und Molmasse an die verschiedenartigen applikationsspezifischen Anforderungen optimal angepasst werden.

### Fazit

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Reinheit der Milchsäure als Ausgangsprodukt für die Dilactid-Herstellung eine große Rolle spielt. Im Monomer nach der Depolymerisation verbleibende Verunreinigungen wie Milchsäure, Wasser, Oligomere verhindern nicht nur das Erreichen hoher Molmassen während der Ringöffnungspolymerisation, sondern führen zudem zur Zersetzung schon gebildeter Polymere. Hochmolekulare Polymere werden nur bei hoher Monomerreinheit erreicht. Weitere Versuche zur Optimierung des Verfahrens in Bezug auf Katalysatorkonzentration, Reaktions-

temperatur und Monomerreinheit, sowie hinsichtlich der technischen Ausstattung sollen durchgeführt werden.

### Werkstoffe mit verminderter Brennbarkeit

Die sicherheitstechnischen Anforderungen an Polymerwerkstoffe steigen parallel zum wachsenden Sicherheitsbedürfnis der Konsumenten. Dies betrifft nicht nur die Langzeitstabilität belastungsrelevanter mechanischer Eigenschaften, sondern auch das Verhalten unter extremer thermischer Belastung. Das Verhalten von Polymeren gegenüber Einwirkung von starker Hitze oder Flammen lässt sich in vielfältiger Weise, beispielsweise durch

- Reduzierung der Brandlast (Einsatz höherwertiger Kunststoffe, Compoundierung mit anorganischen Füll- oder Verstärkungsmaterialien)
- Einsatz von selbstverlöschenden oder schwerentflammenden Polymeren
- FlammSchutzausrüstung

an die sicherheits- und brandschutztechnischen Anforderungen anpassen. Zur Minderung des Gefahrenpotenzials von Polymerwerkstoffen im Schadensfall werden im IAP alle drei genannten Strategien zur Schadensminimierung durch eigene Entwicklungen verfolgt.

Für den Einsatz in Reaktivharzverbunden wurden schmelzbare Melaminharze entwickelt, die in Kombination mit faserförmigen oder partikulären Füllstoffen analog Phenolharzen verarbeitet werden können. Melaminharze sind nicht brennbar. Melamin selbst ist als Blähmittel Bestandteil von Intumeszenz-FlammSchutzmitteln. Für die Herstellung dieser schmelzbaren Melaminharze wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem aus methylveretherten Melamin-Formaldehyd-Produkten durch Reaktivextrusion in einem Doppelschneckenextruder die schmelzbaren Prepolymeren synthetisiert werden.

In Kompositwerkstoffen aus Melaminharzen und Polypropylen kombiniert man Brandlastreduzierung durch Verdünnung des brennbaren Polyolefins mit dem Selbstverlöschungsverhalten der Melaminharze. Diese Werkstoffe mit Melaminharzgehalten bis 60% werden durch reaktive Compoundierung von Polypropylen mit schmelzbaren Melaminharzen erhalten. Dazu werden die Melaminharze in Gegenwart von geeigneten Kompatibilisatoren in der Thermoplastmatrix in einem Zweischnellenextruder vernetzend kondensiert. Mit speziell angepasstem Schneckendesign für die Erzeugung hochscherender Bedingungen, entsprechenden Compoundierbedingungen und organophilen Melaminharzen werden sehr kleine Aminoharzpartikel bis in den Nanometerbereich hinein gebildet.

Intensive FuE-Aktivitäten des IAP betreffen die Mikroverkapselung von halogenhaltigen, aber vor allem von halogenfreien FlammSchutzmitteln (FSM). Durch Mikroverkapselung werden vor allem

- verbesserte Matrixkompatibilität bei phosphorbasierten FSM
- höhere Hydrolysestabilität phosphorbasierter FSM
- Verminderung der Permeabilität von halogenierten und halogenfreien FSM
- Vermeidung von unerwünschten Beeinflussungen weiterer Additive bei halogenierten und halogenfreien FSM erreicht. Darüber hinaus trennt das polymere Wandmaterial die beiden Phasen und schützt auf diese Weise die Polymermatrix vor dem FlammSchutzmittel und das FlammSchutzmittel vor Medieneinflüssen. Vom FuE-Markt häufigst nachgefragt sind mikroverkapselte FSM mit Melaminharze als Wandmaterial, da diese Wandmaterialien selbst nicht brennbar sowie mechanisch und thermisch äußerst stabil sind. Mikroverkapselte FSM können mit thermoplastischen Kunststoff-

fen compounding, mit Reaktivharzsystemen ohne Beeinflussung der Härtereaktion kombiniert oder auch in Textilausrüstungsdispersionen eingesetzt werden.

### Nanokomposite – neue Polymermaterialien

Der technische Fortschritt einerseits und die Bestrebungen zur Markterweiterung andererseits führen zu immer höheren Anforderungen an die mechanischen, thermischen oder elektrischen Eigenschaften von Polymerwerkstoffen. Diese Adaption der Werkstoffeigenschaften an die spezifischen Anforderungen der Nutzer erfolgt gegenwärtig sowohl durch Modifizierung der Primärstruktur, als auch vorzugsweise durch eine breite Palette von Additivierungs- bzw. Kombiniertmöglichkeiten mit anderen Kunststoffen, Füll- und Verstärkungsmaterialien, Stabilisatoren, etc.

Selbst unter Berücksichtigung der relativ seltenen Markteinführung prinzipiell neuer Polymerer sind mit den bekannten »klassischen« Technologien der Eigenschaftsoptimierung von Polymermaterialien die ständig wachsenden Anforderungen nicht in jedem Fall zu realisieren. Nanokomposite stellen eine neue Materialklasse im Kunststoffsektor dar, und sie können Materialadaption und Materialoptimierung in Zukunft entscheidend beeinflussen. Neue Eigenschaften und Funktionalitäten werden dabei vor allem aus der Nanoskaligkeit der bzw. einer der Materialkomponenten generiert. Der hohe Oberflächenanteil nanometrischer Strukturen im Vergleich zum Bulkanteil bedingt bei Nanokompositwerkstoffen signifikante Effekte häufig bereits bei geringen Konzentrationen. Dies gilt für sphärische Nanopartikel (bspw. pyrogene Metall- oder Nichtmetalloxide), aber vor allem für die geometrisch stark

anisotropen, nanoskaligen Füllstoffe (Schichtsilikate, Schichthydroxide). Für die Herstellung polymerbasierter Nanokomposite werden sowohl nichtreaktive Compoundierprozesse als auch Verfahren mit Integration von Polymermatrix- bzw. Nanopartikelbildung (in situ Prozesse) Anwendung finden, wobei die nichtreaktiven Verfahren vorzugsweise bei mittelständischen Compoundierunternehmen und die Reaktivprozesse direkt beim Polymerhersteller durchgeführt werden. Nanometrische Polymeradditive bieten dabei dem Compoundierer noch mehr Möglichkeiten zur applikationsspezifischen Materialadaption im Vergleich zu den mikrometrischen Füll- und Verstärkungsmaterialien. Aber auch für die Polymerhersteller ergeben sich mit den in situ Prozessen zur Herstellung von Nanokompositen neue Märkte für hochwertige Materialien.

Im IAP werden gegenwärtig vorzugsweise in situ Prozesse bearbeitet, wobei sowohl organische Nanopartikel in einer Thermoplastmatrix, als auch Polymermatrix in situ generiert werden. So konnten hochgefüllte Polypropylen/Melaminharz-Verbundmaterialien entwickelt werden, bei denen sphärische Aminoharzpartikel mit  $d < 100 \text{ nm}$  in einer Polypropylenmatrix unter hochscherenden Bedingungen im Doppelschneckenextruder gebildet werden. Die Kondensation des netzwerkbildenden Polymeren mit Bildung kompakter Partikel erfolgt unter Separierung des Aminoharzes aus der Thermoplastphase. Die Größe der Melaminharzpartikel resultiert aus technologischen (Verweilzeit, Temperaturprofil, Scherung), apparatetechnischen (Schneckendesign) und materialspezifischen Parametern. Insbesondere die Struktur des schmelzbaren Präkondensates bietet über Netzwerkdicke (Komponentenverhältnis Melamin/Formaldehyd), Kompatibilität zu der Thermoplastkomponente (Acetali-

sierung der Methylolgruppen mit Alkoholen, Cokondensation mit hydrophoben Melaminderivaten) und Reaktivität des Harzes (Verhältnis Methylol- zu Alloximethylgruppen) Möglichkeiten zur Adaption der Verbundeigenschaften an spezielle Materialanforderungen. Die Materialien sind durch Moduli von 2–3 GPa bei Zugfestigkeiten von 35 MPa und Bruchdehnungen von 2–8 % selbst bei Partikelkonzentrationen über 50 Masse-% gekennzeichnet.

Bei Gusspolyamid, hergestellt durch anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam, werden durch Zugabe von  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln (Aerosil der Degussa AG) nicht nur ausgewählte Materialeigenschaften des Polymeren angehoben, sondern auch die Viskosität der Monomerschmelze lässt sich bereits durch geringe Partikelkonzentrationen so erhöhen, dass unerwünschte Sedimentationen zugesetzter Additive vermieden bzw. stark verzögert werden. Damit wurden im IAP wesentliche Voraussetzungen für die Herstellung von Verbundwerkstoffen auf Basis von Gusspolyamid erarbeitet, die neue Applikationen für das in situ Verfahren sowie die damit hergestellten Materialien eröffnen.

## Forschungsbereich Synthese- und Polymertechnik – Anwendungen, Dienstleistungen

### Polymere Werkstoffe und Verarbeitungstechniken

#### *Thermoplastische Verformung und Verarbeitungstechniken*

- Compoundieren von Kompositmaterialien
- Faserverstärkte Thermoplaste
- Biokomposite

#### *Polymersynthesen*

- Polykondensation (linearkettig und Netzwerkpolymere)
- Copolykondensation (statistisch, nichtstatistisch)
- Polymerisation (C- und Heterokettenpolymere)

#### *Reaktive und nichtreaktive Compoundierung*

- Füll- und Verstärkungsmaterialien
- Interpenetrating Polymer Networks (IPN)
- Mikrokomposite

#### *Verformung*

- Extrusion
- Spritzguss
- Pressen
- Folienherstellung
- Faserherstellung

### Mikroverkapselung von Wirkstoffen und Additiven

#### *Schutz des Wirkstoffs vor der Umgebung*

- Medikamente und Futterstoffe im sauren Magen

#### *Schutz der Umgebung vor dem Wirkstoff*

- Flamschutzmittel

#### *Einbetten von Wirkstoffen in ein unverträgliches Material*

- in galvanische Schichten
- in Thermoplaste
- in Gummi

#### *Kontrollierte Wirkstoffabgabe über einen definierten Zeitraum (controlled release)*

- Zwei-Komponenten-Kleber
- Verklebung von Schrauben unter Druck
- dosierte Medizinabgabe im Körper (Depotmedikamente)
- dosierte Freisetzung von Pflanzenschutzmitteln

### Kontakt



Forschungsbereichsleiter  
Synthese- und Polymertechnik  
Dr. habil. Gerald Rafler  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 22  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 13  
E-Mail: gerald.rafler@iap.fraunhofer.de

# Herstellung von Poly-L-Milchsäure

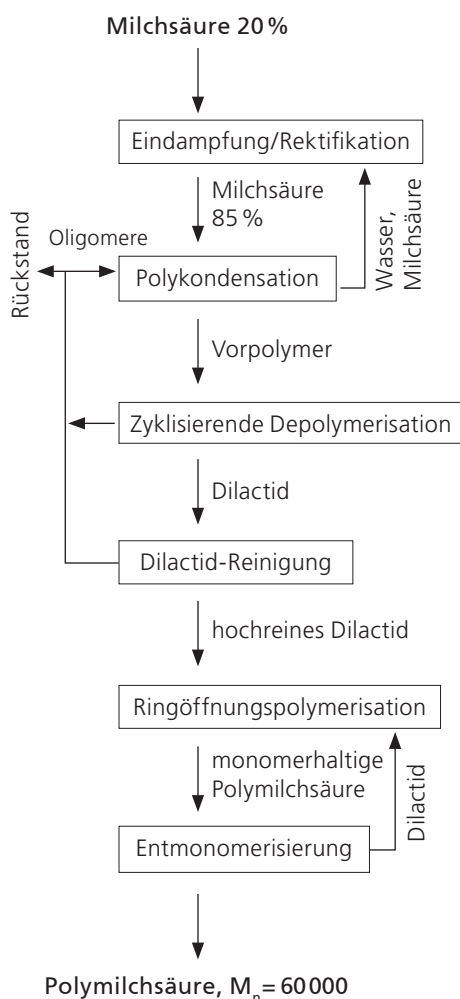


Abb. 1 Verfahrensschema der Herstellung von Poly-L-Milchsäure aus L-Milchsäure

## Qualität der L-Milchsäure

Infolge ihrer ausgezeichneten Materialeigenschaften in Kombination mit vollständiger biologischer Abbaubarkeit ist Poly-L-milchsäure (Polylactic acid; PLA) ein vielversprechender Kunststoff mit breitem Einsatzprofil bei Verpackungskunststoffen, Hygieneprodukten sowie speziellen medizinischen und pharmazeutischen Anwendungen. Das zur Synthese von Polymilchsäure und ihren Copolymeren eingesetzte Monomer ist L,L-Dilactid, hergestellt über einen zweistufigen Prozess aus L-Milchsäure.

## Gewinnung der Milchsäure

Die technische Gewinnung der Milchsäure erfolgt durch Fermentation von Biomasse, wie Zuckerrüben, Mais und Getreide (Roggen, Gerste etc.). Auch Milch und ihre Folgeprodukte können als Rohstoffe zur fermentativen Milchsäureherstellung eingesetzt werden. Bislang ist die Reinigung fermentativ hergestellter Milchsäure relativ aufwändig. Der herkömmliche Prozess der Milchsäure-Isolierung aus der Fermentationsbrühe ist die Calciumlactatfällung. Dabei werden große Mengen von Kalk und Schwefelsäure benötigt und entsprechende Mengen an Calciumsulfat fallen als Abprodukt an. Neuere Verfahren nutzen Membrantechnologien zur Isolierung und Reinigung der Milchsäure. Auch hier sind infolge der niedrigen Milchsäurekonzentrationen in den Fermentationsbrühen und des hohen Anteils an biogenen Verunreinigungen (Stoffwechselproduk-

te der Milchsäurebakterien, Zellbestandteile der Milchsäurebakterien, etc.) mehrstufige Prozesse mit Nanofiltration und Elektrodialyse anzuwenden.

## Untersuchungen zur Milchsäurequalität

Bei Einsatz in körpernahen Anwendungen, als Säuerungs- oder Konservierungsmittel in der Lebensmittelindustrie sowie als Rohstoff für die Polymerherstellung muss die Milchsäure hohen Reinheitsanforderungen genügen. Insbesondere bei der Polymerherstellung können Verunreinigungen aus den Fermentationsbrühen nicht nur den Syntheseprozess empfindlich stören, sondern auch die Qualität des Finalproduktes nachträglich beeinflussen.

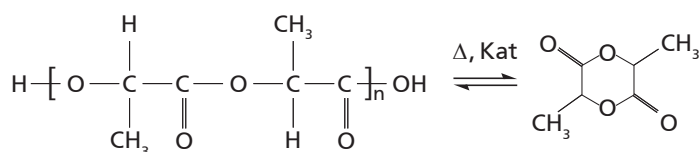
Der PLA-Prozess umfasst im chemischen Teil des Verfahrens folgende Prozessstufen:

- Aufarbeitung der L-Milchsäure (thermische Aufkonzentration)
- Präpolymerherstellung durch Vakuumpolykondensation
- Zyklisierende Depolymerisation der niedermolekularen Poly-L-Milchsäure zum Dilactid
- Ringöffnungspolymerisation des Dilactids zu PLA (Schemata 1, 2).

Zur Ermittlung des Einflusses der Milchsäurequalität auf Prozessverlauf und Polymerparameter wurden im IAP alle Prozessstufen im Labormaßstab nachgestellt. Untersucht wurden kommerzielle und in Versuchsproduktionen hergestellte Milchsäuren mit unterschiedlicher Rohstoffbasis.

Aus einer aus Roggen im Labormaßstab gewonnenen Milchsäure konnte nach Aufkonzentrieren, Polykondensation und Depolymerisation (Stufen 1-3 im chemischen Prozessteil) polymerisationsfähiges

Abb. 2 Zyklisierende Depolymerisation von Oligo-L-Milchsäure zu L,L-Dilactid



L,L-Dilactid nur mit einer Ausbeute von ca. 30% erhalten werden. Der nach der Depolymerisation des Präpolymeren verbliebene Sumpf konnte neuen Reaktionsansätzen nicht wieder zugeführt werden, da unspezifische Abbaureaktionen in starkem Ausmaß abliefen. Dilactid wurde nur sehr langsam aus der oligomeren Milchsäure gebildet.

Milchsäure auf Basis Gerste ergab in kürzeren Zeiten wesentlich höhere Ausbeuten an Rohlactid (bis zu 93%). Der Rückstand der zyklisierenden Depolymerisation konnte problemlos Neuansätzen mehrmals zugeführt werden. Trotzdem entstanden sowohl bei Roggen- als auch bei Gerstebasis schwierig abtrennbare Beiprodukte des Dilactids, die zu signifikanten Begrenzungen der Molmasse führten ( $M_n$  bis zu 18.000 g/mol) (Abb. 3).

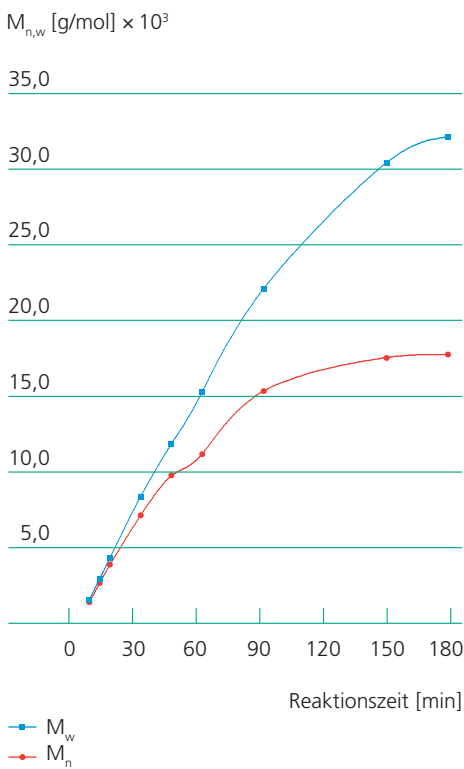


Abb. 3 Molmasse der Polymilchsäure auf Gerstebasis in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Bei gleichem Aufarbeitungs- und Reinigungsaufwand konnte ein für die Ringöffnungspolymerisation geeigneteres Dilactid aus zuckerbasierter Milchsäure gewonnen werden. Auch hier wurde der bei der Depolymerisation verbliebene Sumpf zur Ausbeuteverbesserung neuen Depolymerisationsansätzen wieder zugeetzt. Es konnten nicht nur hohe Dilactid-Ausbeuten (bis zu 80%) erreicht werden, auch die Molmassen des gebildeten Polylactids ( $M_n$  ca. 35.000 g/mol,  $M_w$  ca. 49.000 g/mol) waren deutlich höher (Abb. 4).

Milchsäure in Lebensmittelqualität auf Zuckerrüben-Basis konnte nur mit geringer Ausbeute von ca. 10% in polymerisationsfähiges L,L-Dilactid überführt werden. Eine Rückführung des Depolymerisationsrückstandes zur Ausbeuteverbesserung ist ebenfalls nicht möglich.

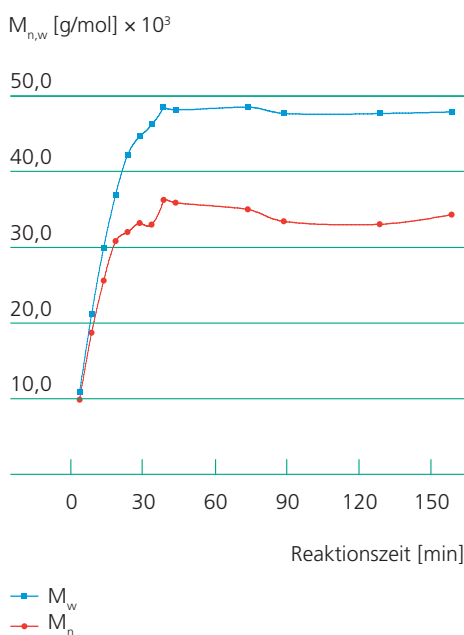


Abb. 4 Molmasse der Polymilchsäure auf Zuckerbasis in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

### Kontakt



Dr. rer. nat. Inna Bechthold  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 11  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 13  
 E-Mail: inna.bechthold@iap.fraunhofer.de

Dr. habil. Gerald Rafler  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 22  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 13  
 E-Mail: gerald.rafler@iap.fraunhofer.de

## Mikrocontainer für reversible Stofftransporte

### Anforderungsprofile

Zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Textilien sind gegenwärtig vielfältige Aktivitäten zu beobachten, ihnen zusätzliche, vom Verbraucher nachgefragte Eigenschaften zu verleihen. Diese Entwicklungen betreffen beispielsweise die Einlagerung von Geruchsabsorbentien, Duftstoffen oder Latentwärmespeichern. Zur Steuerung der Wirkstofffreisetzung sowie zum Schutz vor rascher Abgabe durch Waschen bzw. chemische Reinigung sind die Wirkstoffe vom Textil in Mikrocontainern zu separieren. Eine effektive Form dieser Trennung ist beispielsweise eine Mikroverkapselung mit Polymeren oder Präpolymeren. Aber auch andere partikuläre Formulierungen bieten sich als Mikrocontainer an.

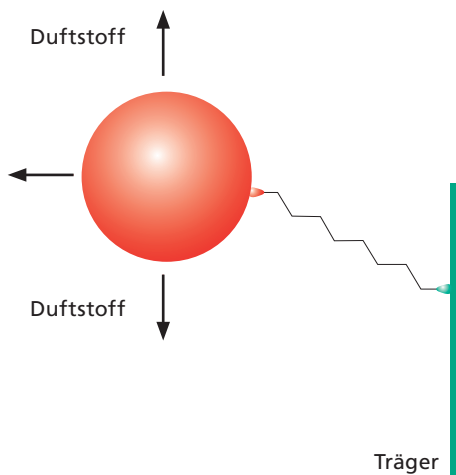
Prinzipiell ist bei dieser Art der Textilausrüstung zwischen aktiven und passiven Systemen zu unterscheiden. Als passive Systeme sollen in diesem Fall Mikrocontainer zu verstehen sein, die nach einmaliger Beladung (Mikroverkapselung, Incorporierung, etc.) auf die Faser aufgebracht werden und möglichst lange die Wirksubstanz kontrolliert freisetzen. Die Steuerung der Wirkstoffliberation erfolgt über Struktur und Morphologie des polymeren Wandmaterials sowie die Transporteigenschaften des verkapselten Kernmaterials. Als aktive Systeme sind demgegenüber Mikrocontainer unterschiedlichster Struktur anzusehen, die mit dem Wirkstoff wieder beladen werden können, wobei eine möglichst große Zahl an Be- und Entladeprozessen anzustreben ist. Diese Speichermedien können nebenvalent adsorptiv, ionisch oder kovalent gebunden appliziert werden. Für die Platzierung solcher Ausrüstungsmittel auf textilen Oberflächen sind kovalente Anbindungen zu bevorzugen, da ionische Wechselwirkungen den zum Teil drastischen Bedingungen der Waschprozesse auf Dauer nicht widerstehen könnten.

Die kovalente Anbindung gelingt über eine Reaktivgruppe an die Fasern. Bevorzugt finden Mikrokapseln mit Kern-Schale-Struktur als Duftstoff-Reservoir Anwendung.

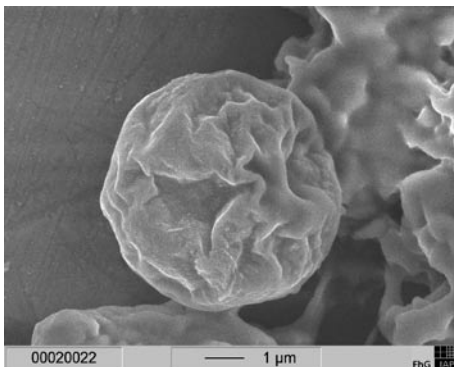
### Herstellung

Zur Lösung eines solch komplexen Problems müssen mehrere strukturelle Teilaufgaben als Gesamtkonzept verwirklicht werden. Für den Aufbau der Mikrocontainer wurde die Kern/Schale-Architektur bevorzugt, wobei insbesondere in Abhängigkeit der zugrundegelegten Polymere auch mit Matrixpartikeln durchaus vielversprechende Resultate erzielt werden können. Die Partikelhüllen sollten dabei unter Ausnutzung von Vernetzungsreaktionen gebildet und stabilisiert werden. Für die Aktivierung der Kapseloberflächen zur Anbindung an Fasern oder vergleichbare Trägermaterialien ist es möglich, sowohl die Reaktivkomponente zuvor in die Monomere chemisch zu integrieren als auch eine Nachfunktionalisierung an den intakten Kapselwänden durchzuführen. Die Anbindung der Kapseln gelingt über Spacergruppen, *Abb. 1* verdeutlicht das Prinzip.

Die partikuläre Größe der Mikrocontainer spielt für das Einlagern in Faserbündel und die Fixierung an den Faseroberflächen eine zentrale Rolle und gilt auch als Prüfkriterium für deren Qualität. Um die favorisierten Mikrocontainer als leistungsfähiges und flexibel einsetzbares Produkt anbieten zu können, muss in Abhängigkeit der Verkapselungsparameter ein Bereich der mittleren Teilchengröße zwischen 2 µm und 10 µm verwirklicht werden. Durch die Einflussnahme auf die Viskosität der wässrigen Phase während der Verkapselung mit chemisch inerten Polymeren kann diese Aufgabe bei guter Reproduzierbarkeit erfolgreich gelöst werden.



*Abb. 1* Kovalente Anbindung der Mikrocontainer an Trägersysteme



*Abb. 3* REM-Aufnahme von oberflächenaktivierten Mikropartikeln



## Ausgewählte Eigenschaften der Mikrocontainer

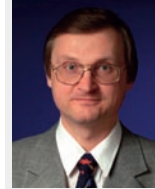
Die oberflächenaktivierten Partikel stehen als wässrige Dispersionen zur Verfügung, wobei der Feststoffgehalt bis ca. 40 % eingestellt werden kann. Diese lassen sich auf die prozessspezifischen Konzentrationen verdünnen und anschließend verarbeiten. Die Anbindung der Mikropartikel an die Faseroberflächen gelingt nach dem Auftragen auf die Textilien durch thermische Unterstützung. Dabei können kurzzeitig Höchsttemperaturen bis 150°C möglich sein. Die Mikrocontainer müssen diesen Prozess als intakte Kapseln überstehen, damit die avisierte Funktionsweise voll zur Geltung kommen kann. *Abb. 2* verdeutlicht auf der Grundlage von DTA- und TG-Kurven die thermische Resistenz solcher Partikel.

Der Temperaturbereich ist über die chemische Struktur der Reaktivgruppe beeinflussbar und erlaubt deshalb Kompatibilität zu verschiedenen Fasermaterialien herzustellen. Untersuchungen zur Faseranbindung und Waschbeständigkeit durch den Einsatz farbstoffmarkierter Kapseln hat gezeigt, dass nach 20 Waschgängen 60% bis 80% der Mikrocontainer auf den Textilien verblieben sind. Die Oberflächenstruktur der Mikrocontainer spielt für den Be- und Entladungsprozess eine wichtige Rolle. Je größer das Verhältnis Oberfläche/Volumen ist, desto intensiver kann sich ein Stoffstrom reversibel durch die Kapselwand einstellen. *Abb. 3* zeigt charakteristische Oberflächendetails der präparierten Mikrocontainer.

Im Vergleich zu sphärischen Partikeln bietet die stark zerklüftete Oberfläche gute Bedingungen für einen intensiven Duftstoffkontakt und unterstützt die Diffusionsprozesse.

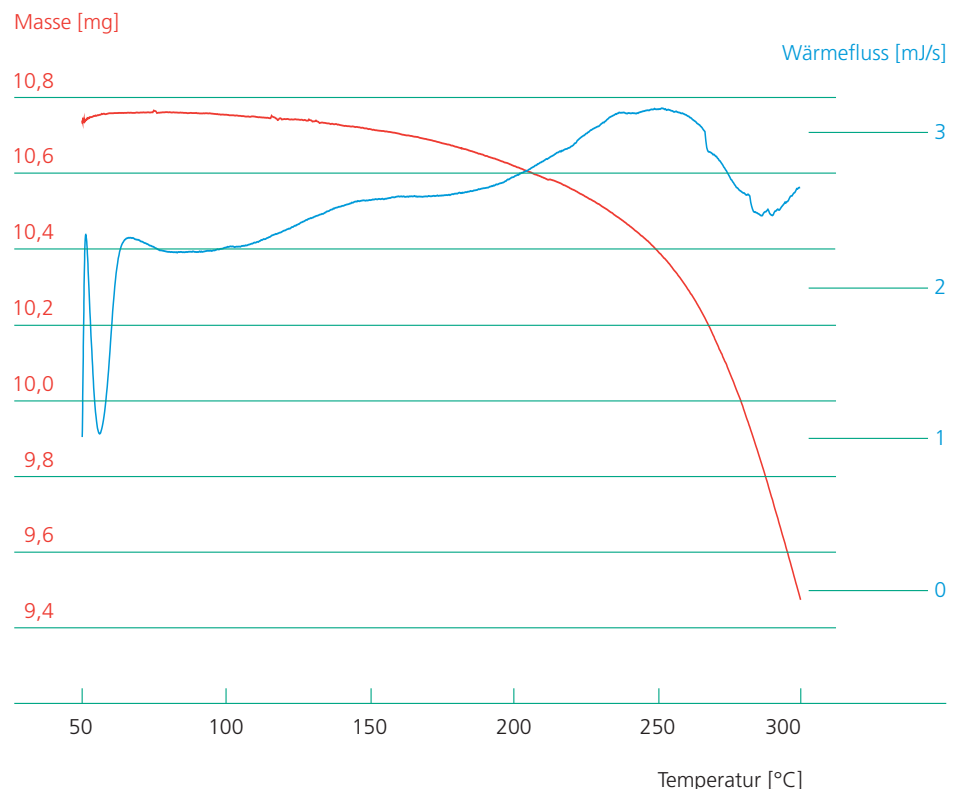
Der Kapselkern hat die Aufgabe, die aufgenommenen Duftstoffe im Inneren der Partikeln reversibel zu binden. Dieses Problem wird über physikalische Wechselwirkungen gelöst, wobei auch hier neben dem Polaritätsverhältnis hydrophil/hydrophob die Morphologie des Kernmaterials den Gesamtprozess entscheidend beeinflusst. Aus den bekannten Gründen ist die Nutzung poröser Materialien zu bevorzugen. Der Kern kann in heterogener Phase einer Verkapselung unterworfen werden, aber auch die in-situ-Erzeugung während der Partikelbildung selbst ist eine der verfolgten Strategien. Für sehr selektive Duftstoffanwendungen besteht die Möglichkeit zur chemisch unterstützten Abstimmung zwischen Kapselkern und Duftstoff.

## Kontakt



**Dr. Gunnar Engelmann**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 10  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 13  
 E-Mail: [gunnar.engelmann@iap.fraunhofer.de](mailto:gunnar.engelmann@iap.fraunhofer.de)

**Förderung**  
 Bilaterales Industrieprojekt



*Abb. 2* Thermoanalytische Untersuchungen an Mikropartikeln

## Verkapselung von Ammoniumpolyphosphat

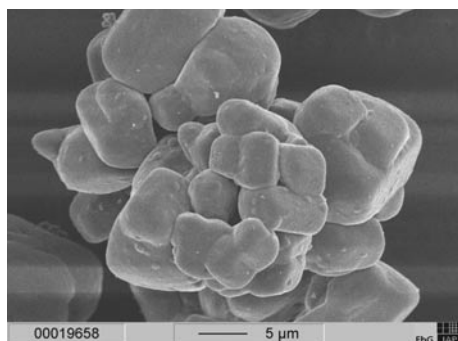


Abb. 1 Verkapseltes EXOLIT®APP422.  
Verwendetes Lösungsmittel: 50 Vol.-% Ethanol  
in Wasser: Vergrößerung: x3000

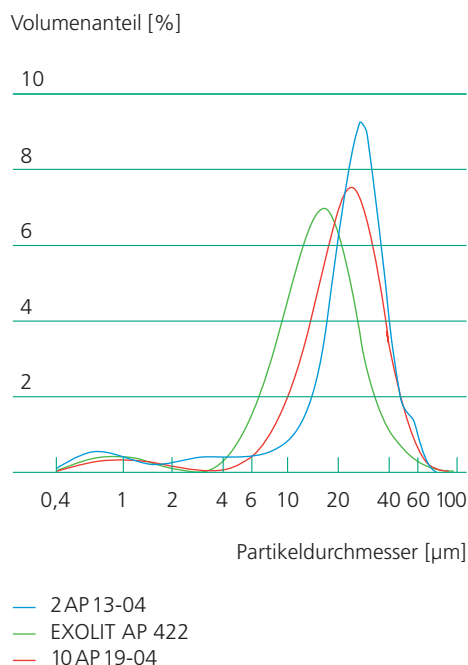


Abb. 2 Partikelgrößenverteilungen von verkapselten Proben im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Beckman Coulter LS13320, Vers. 4.03, dry powder system. 2 AP13-04: Lösungsmittel: 50 Vol.-% Ethanol in Wasser, 10 AP19-04: Lösungsmittel: 25% Vol.-% Aceton in Wasser, EXOLIT AP422 unverkapselt.

### Ein wassersensitives Flammenschutzmittel

Zur Mikroverkapselung verschiedener, vorzugsweise in technischen Bereichen eingesetzter Materialien, die eine geschlossene Kapselhülle zum Beispiel zu ihrem Schutz benötigen, gibt es verschiedene Verfahren, die unterschiedliche Polymermaterialien für die Erzeugung der Mikroverkapselwände einsetzen. Ein technisch ausgereiftes und auch im Fraunhofer IAP breit angewendetes Verfahren beinhaltet den Einsatz von Melamin-Formaldehyd-Prekondensaten, die wasserlöslich sind und aus denen aus wässriger Phase Melamin-Formaldehyd-Harz-Kapselwände hergestellt werden. Diese Verfahren weisen verschiedene Vorteile auf, wie beispielsweise neben im Vergleich zu anderen möglichen Polymermaterialien kostengünstigen Ausgangsmaterialien, die umweltschonende Verwendung von Wasser als Prozess-Lösungsmittel. Im Falle wassersensitiver Materialien ist dies jedoch nur in reduziertem Maße machbar, da dann die zu verkapselnden Materialien selber Schaden nehmen würden oder die Effektivität derartiger Verfahren nicht den gewünschten Anforderungen entspräche.

Wenn die zu verkapselnden Substanzen nicht ausgesprochen leicht wasserlöslich sind, bietet sich als Alternative hier die teilweise Substitution des im Prozess eingesetzten Lösungsmittels Wasser durch mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel an. In Abhängigkeit von den Eigenschaften der Materialien können dadurch die mit Wasser verbundenen negativen Effekte zurückgedrängt werden. Durch die teilweise Verwendung von Wasser ist es dennoch möglich, als Katalysatoren Substanzen zu verwenden, die für die Herstellung der Melamin-Formaldehyd-Harz-Kapselwände, die in einem Säure-Base-

katalysierten Verfahren synthetisiert werden, geeignet sind. Die notwendigen Melamin-Formaldehyd-Prekondensate, die in teilweise organischen Medien löslich sind, sind kommerziell verfügbar, so dass derartige Verkapselungsverfahren wirtschaftlich günstig durchführbar sind.

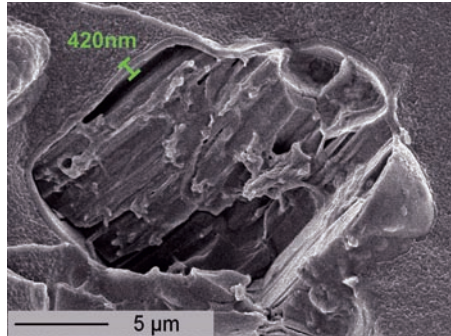
Ammoniumpolysulfat (APP) ist ein nicht-halogenhaltiges Flammenschutzmittel, das sowohl in Beschichtungen als auch als Additiv in Polymermaterialien, wie Polypropylen oder ungesättigten Polyestern, kommerziell angewendet wird und verschiedene positive Eigenschaften aufweist, wie eine hohe Flammschutz-Effektivität, gutes elektrisches Verhalten und geringe Rauchentwicklung. Ammoniumpolyphosphat besitzt die negative Eigenschaft, in Gegenwart von Wasser stark anzuquellen sowie partiell in Wasser löslich zu sein. Das erschwert erheblich das Handling dieses Materials.

Die Wassersensitivität von Ammoniumpolyphosphat konnte durch eine Verkapselung deutlich verringert werden; die Materialien sind dann auch leicht in Kunststoffen einarbeitbar. Eine Verkapselung mit Melamin-Formaldehyd-Harzen gelingt in unterschiedlichen Gemischen von Wasser mit wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln: Aceton, Ethanol, Isopropanol, Methanol, Propanol, in jeweils 25, 50 oder 75 Vol.-%.

### Mikroverkapseltes Ammoniumpolyphosphat

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung mikroverkapselter Proben wurde das Material Exolit®APP 422 genutzt. Dieses Material besitzt eine kristalline Erscheinungsform mit Kristallagglomeraten und -stufen. In den verkapselten Proben sind diese Kristallkanten mit Polymermaterial vollständig überdeckt, siehe Abb. 1:

Die derartig umhüllten Partikel weisen eine vollständig geschlossene, relativ glatte Oberfläche auf, wobei die Kristallkanten des APP durch die Umhüllung vollständig abgerundet sind. Die Partikelgrößenverteilungen der Materialien entsprechen in etwa denen des unverkapselten Materials, siehe *Abb. 2*. Die verkapselten APP-Materialien wurden in einem Anteil von 10 Gew.-% gemeinsam mit Polyethylen, RIBLENE FF29, zu Compounds verarbeitet. Unter den angewendeten milden Verarbeitungsbedingungen – T=180°C, keine starke Scherung – wurde eine homogene Verteilung der APP Partikel in der Polymermatrix erreicht, wobei die einzelnen Partikel nicht zerstört wurden. Die Partikel-Matrix-Haftung ist sehr gut, siehe *Abb. 3*. Darüber hinaus unterscheiden sich die mechanischen Eigenschaften des Polymermaterials Polyethylen und der Compound-Materialien nur gering, siehe *Abb. 4*. Die Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften sind insignifikant: das deutet auf eine geringe Störung durch die eingebrachten Partikel hin bzw. auf eine gute Partikel-Matrix-Haftung.



*Abb. 3* REM-Aufnahme: Kryobruch eines Polyethylen-15AP20-04 (10 Gew.-%)-Gemisches. Vergrößerung: x2500.

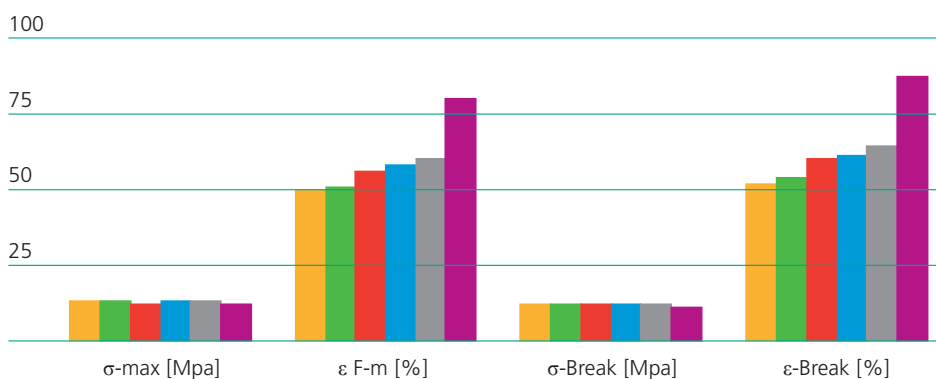
**Kontakt**



**Dr. habil. Gerald Rafler**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 22  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 13  
 E-Mail: gerald.rafler@iap.fraunhofer.de

Dr. Jacqueline Lang  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 12  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 13  
 E-Mail: jacqueline.lang@iap.fraunhofer.de

**Patente**  
 AZ 10 2004 004 107.5



- Ethanol, 50%
- Propanol, 50%
- Isopropanol, 50%
- Methanol, 50%
- Acetone, 50%
- RIBLENE FF29

*Abb. 4* Vergleich der mechanischen Eigenschaften: Polyethylen (RIBLENE FF29) und 10 Gew.-% mikroverkapseltes APP enthaltende Materialien. Mikroverkapselungsverfahren unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel: siehe Legende: je 50 Vol.-% Aceton, Ethanol, Isopropanol, Methanol, Propanol in Wasser.

# Polyamide

## RIM-Technologie in der Polymersynthese

Die RIM (Reactive Injection Moulding)-Technologie hat Eingang in die Herstellung verschiedener Polymerprodukte gefunden, wobei insbesondere für Polyamid6 [1], Polyurethane[2] und verschiedene Reaktivharze[3] marktakzeptable Anwendungen möglich sind. Diese Verfahrenstrategie grenzt sich gegenüber herkömmlichen Polymerverarbeitungstechnologien durch die Befüllung eines Formwerkzeuges mit anschließender in-situ-Polymerisation ab. Unterschiede in der Reaktions- und Prozessführung gründen sich in erster Linie auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der zu polymerisierenden Verbindungen. Wir unterscheiden zwischen Ein- und Zweikomponentensystemen, die sich durch Polyadditions- bzw. Ringöffnungsreaktionen zu den gewünschten Polymeren wandeln lassen. Der Polymerisationserfolg basiert ganz entscheidend auf der Feinabstimmung wichtiger Reaktions- und Prozessparameter wie:

- Schmelze- und Formtemperatur
- Vermischen bei Mehrkomponentensystemen
- Führung der Schmelzen in die Form
- Reinheit der Monomere
- Homogene Verteilung von Additiven in der Schmelze
- Effizienz reaktionsunterstützender Zusätze

Aufgrund des vorhandenen Know-how im Formenbau besteht ein wesentlicher Vorteil dieser Technologie in der Vielfalt an möglichen Produkten, die unter Nutzung anderer Verfahren nicht oder nur mit großem Aufwand realisiert werden können. Im Gegensatz zur Massenproduktion ist dieses Verfahren für die Prototypen- und Kleinserienfertigung prädestiniert. Die damit einhergehenden

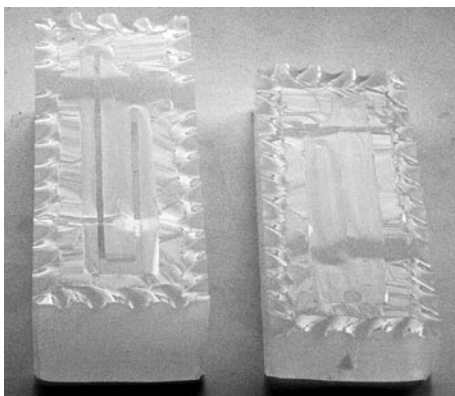
höheren Herstellungskosten trägt der Markt aufgrund besonderer Gebrauchseigenschaften der Gusskörper.

## Füllstoffhaltiges Polyamid6

Gegenwärtig wird die Material- und Verfahrensoptimierung von Gusspolyamid6 besonders nachgefragt. Es zeichnet sich im Gegensatz zum Polycondensat Nylon6 durch höhere mittlere Molmassen und verbesserte Kristallinitätsgrade aus. Dieses Werkstoffpotenzial lässt sich materialtechnisch nur nutzen, wenn die Herstellung der Fertigteile ohne Aufschmelzen des Polyamids möglich ist. Das Leistungspotenzial für die Gusspolyamidherstellung gründet sich auf die Verbindung von Silikonwerkzeugen mit den typischen Eigenschaften dieses Serienwerkstoffes. Ausgehend von einem Mastermodell, das direkt auf der Basis von CAD-Daten gefertigt werden kann, ist die Werkzeugherstellung durch Konservierung der Modellform in Silikon möglich[1]. Das Formwerkzeug verfügt über eine ausreichende Resistenz gegenüber den chemischen Prozessen der Polyamidbildung und garantiert deshalb deren erfolgreiche Nutzung. *Abb. 1* präsentiert eine Silikonform zur Herstellung genormter Zugprüfstäbe.

Ein wesentliches Ziel der Bestrebungen besteht darin, die Polymerisationsbedingungen mit dem Einsatz von Füllstoffen abzustimmen. Als Additive sind sowohl sphärische Partikel als auch Fasern von Interesse. Neben der chemischen Struktur kann durch die geometrischen Dimensionen selektiv Einfluss auf die Art der Eigenschaftsveränderung genommen werden. Dabei liegt der Fokus hauptsächlich in der Herstellung von Polyamid6 mit:

- höherer Wärmeformbeständigkeit
- höherer Festigkeit



*Abb. 1* Silikonform zur Herstellung von Prüfstäben zur mechanischen Charakterisierung der PA6-Materialien

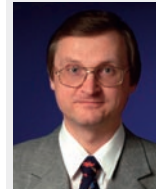
- höherem Modul
- verbesserter mechanischer und thermischer Langzeitstabilität unter Belastung
- geringerer Wasseraufnahme
- verbessertem Abtropfverhalten bei Brandeinwirkung.

Als faserstrukturierte Zusatzstoffe spielen Kohlenstoff-, Glas- und Kevlarfasern eine bedeutende Rolle. Bei sphärischer Teilchenstrukturierung orientiert die mittlere Partikelgröße auf den nanoskaligen Bereich, um die Vorteile dieser zukunftsweisenden Technologie voll nutzen zu können. Siliziumbasierende Additive wie beispielsweise Aerosile oder Schichtsilikate standen im Mittelpunkt intensiver Studien. Mit Schichtsilikaten des Montmorillonit-Typs gelangen in den letzten Jahren bemerkenswerte Ergebnisse bei der Herstellung von Nanokompositen. Damit die wirksamen Bestandteile aus dem Schichtverband exfoliert werden können, müssen die Füllstoffe zuerst chemisch durch Interkalation mit organisch modifizierten Ammoniumionen dafür vorbereitet werden[4]. Durch die damit verbundene Erweiterung des Schichtabstandes ist eine verbesserte Aufspaltung der Silikatschichten möglich, was die gewünschten Effekte in Aussicht stellt.

Neben der rein geometrischen Strukturbeeinflussung sind auch Grenzflächeneffekte zur Lösung der gestellten Aufgaben nutzbar. Die Verträglichkeit zwischen dem hydrophilen Füllstoff und einer eher hydrophoben Matrix wird dadurch steuerbar. Die Synthese von Gusspolyamid6 verfügt über den großen Vorteil, dass die Füllstoffverteilung in der Monomerschmelze zu erfolgen hat. Zusätzliche, von außen mit Hilfe eines UltraTurrax eingetragene Scherkräfte erleichtern das Exfolieren der Silikatplättchen. *Abb. 2* stellt die Verteilung eines Schichtsilikates in der PA6-Matrix vor.

Die damit einhergehende Viskositätszunahme lässt sich auch zur Verbesserung des Schwebeverhaltens faserförmiger Füllstoffe nutzen. Diese Problematik ist insbesondere dann von Interesse, wenn bei den Arbeiten zur Silikonformbefüllung längere Standzeiten im technologischen Ablaufplan integriert werden müssen. Außerdem wird Sedimentation in der befüllten Form während des Polymerisationsbeginns erschwert. Die bisherigen Arbeiten haben gezeigt, dass schon der Zusatz von 1% Schichtsilikat die Reißfestigkeit und den Modul des Gusspolyamids signifikant erhöht. Damit geht eine Reduzierung in der Dehnbarkeit einher (*Abb. 3*).

**Kontakt**



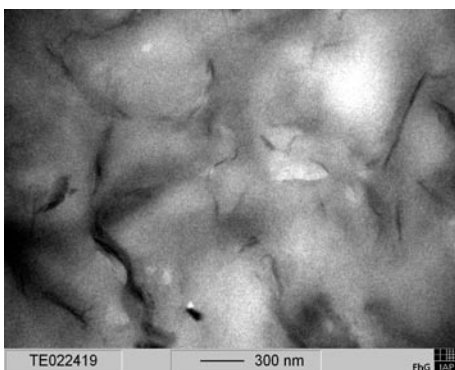
**Dr. Gunnar Engelmann**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 10  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 13  
 E-Mail: gunnar.engelmann@iap.fraunhofer.de

**Dr. Jost Stockfleth**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 09  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 13  
 E-Mail: jost.stockfleth@iap.fraunhofer.de

**Förderung**  
 BMWF Programm »Innovationskompetenz mittelständischer Unternehmen« (ProInno)

**Kooperation**  
 mittelständisches Unternehmen

**Literatur**  
 [1] Gerken, J., »Spritzgusswerkzeuge ade«, Kunststoffe 94 (2004), S. 34–36  
 [2] D. S. Kim, »Reactive Injection Moulding Process of Glass Fiber Reinforced Polyurethane Composites«, Polymer Engineering and Science, 40 (2000), S. 2205–2216  
 [3] Klein, G., »Alterungsstabil und geruchsarm«, Kunststoffe 89 (1999), S. 120–121  
 [4] S. S. Ray, M. Okamoto; Polymer/layered silicate nano composites: a review from preparation to processing; Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1539–1641



*Abb. 2* Verteilung von Schichtsilikat Dellite in einer PA6-Matrix

| Werkstoff                | Bruchspannung [MPa] | Zugmodul [MPa] | Bruchdehnung [%] |
|--------------------------|---------------------|----------------|------------------|
| Polyamid6                | 60                  | 2000           | 35               |
| Polyamid6 mit 1% Silikat | 68                  | 2500           | 3,5              |

*Abb. 3* Mechanische Kennwerte, ermittelt bei 23 °C, 1% Silikat (Dellite).





## Wasser als attraktives Medium

Wasser begegnet uns als Medium nicht nur im täglichen »natürlichen« Leben fast überall, sondern ist aufgrund seiner speziellen Eigenschaften als Löse- und Dispergiermittel für viele technische Prozesse und Produkte unverzichtbar. Wässrige Systeme sind für die Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von Polymeren unter sicherheitstechnischen, ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten gleichermaßen attraktiv, da Wasser viele günstige Eigenschaften miteinander kombiniert, wie Ungiftigkeit, Unbrennbarkeit, Fähigkeit zum Recycling, große Ressourcen und niedriger Preis. Daher etablieren sich – weit hinaus über die Bereiche, zu denen es wegen des spezifischen Eigenschaftsprofils zu Wasser keine Alternativen gibt – wasserbasierende Polymersysteme zunehmend als Alternative bzw. Ersatz von Systemen, die organische Lösemittel enthalten. Dazu kommt ihr Einsatz in Feldern wie Medizin, Gesundheit, Ernährung, Bio- und Lebensmitteltechnologie, wo wasserbasierende Systeme am ehesten mit den Einsatzgebieten vereinbar sind und wo sie auch aus toxikologischen Gründen große Vorteile bieten.

### Profile von wasserbasierenden Polymersystemen

Wasser ist ein Lösemittel mit vielen Facetten. Entsprechend bieten wasserbasierende Polymersysteme vielfältige Möglichkeiten. Sie umfassen das gesamte Spektrum von Polymeren, die wasserlöslich sind und in wässriger Lösung angewandt werden, über solche, die aus Wasser appliziert werden, deren Endverbleib aber nicht-wässrig ist, bis zu an sich wasserunlöslichen Systemen, in denen Wasser als temporäres Hilfs-, Verarbeitungs- oder Dispergiermittel eingesetzt wird. In die erste Gruppe fallen z. B. Viskositätsregler, Tenside, Emulgatoren und Löslich-

keitsvermittler, Anti-Redeposition Agents, Entschäumer oder Ionenaustauscher und Wasserenthärter. Die zweite Gruppe beinhaltet u. a. Flockungsmittel, Papierchemikalien, Weichspüler, Haarpflegemittel, Lacke, Klebstoffe, Photoresists, oder Betonhilfsmittel. Für die dritte Gruppe stehen viele Polymerkolloide und Latices, sei es für Anstriche, Kautschuke oder PVC, und diverse Verkapselungsmaterialien.

Das Feld der wasserbasierenden Polymersysteme wird außerdem noch durch die vielen Systeme ergänzt, die in ständigem Kontakt mit Wasser eingesetzt werden, ohne in diesem Medium löslich oder hergestellt worden zu sein. Hier sind primär Polymersysteme zu nennen, die von Wasser benetzt werden und die gegebenenfalls auch partiell quellen müssen. In diese Gruppe fallen Hydrogele, Superabsorber, viele Beschichtungen, bakterizide Oberflächen, medizinische Materialien, Membranen oder Absorber.

Der Forschungsbereich deckt mit seinen Kompetenzen und Aktivitäten wasserbasierende Polymersysteme in voller Breite ab. Die Arbeitsthemen erstrecken sich von Monomer- und Polymersynthese über Synthesemethodik, Verfahrensentwicklung, Analytik und Charakterisierung in wässrigen Systemen bis zu diversen Anwendungen auch außerhalb von Wasser. Als Schwerpunkte sind die Arbeitsgebiete Stoffentwicklung, molekular gelöste und kolloidale Systeme sowie Hydrogele und Grenz- bzw. Oberflächen zu nennen.

### Besonderheiten

Wasser ist für die meisten Substanzen ein schlechtes Lösemittel und obendrein kein chemisch inertes Medium. Dies muss bei der Herstellung, Lagerung und An-

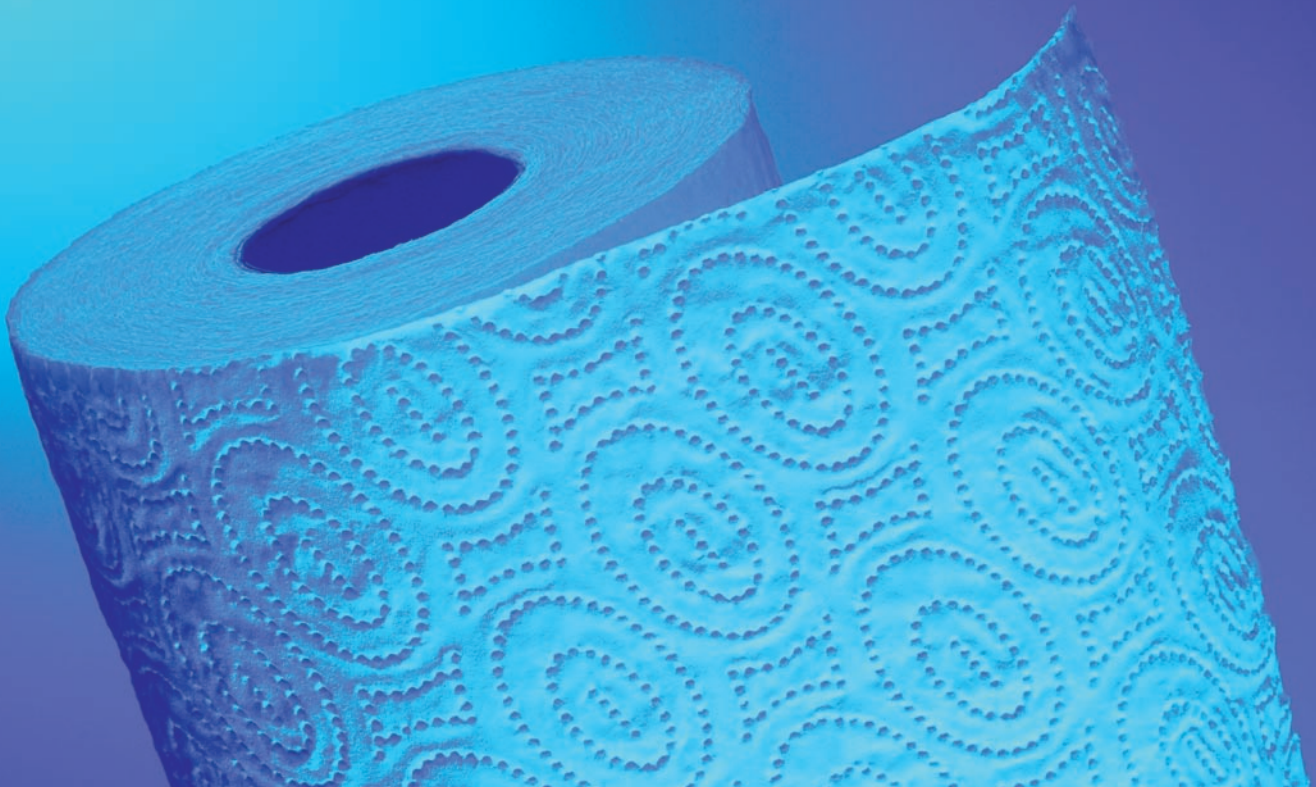
wendung von wasserbasierenden Polymeren berücksichtigt werden. In diesem Feld haben wir über lange Jahre Know-how angesammelt, so dass Polymersynthesen und -umsetzungen in Wasser bzw. verwandten Lösemitteln eine unserer Spezialitäten ist.

Neben dem oft schwierigen chemischen Verhalten besitzt Wasser eine Reihe besonderer physikalischer Eigenschaften. Gleichzeitig ist für die molekulare Struktur der meisten wasserbasierenden Polymeren der Einbau von Gruppen charakteristisch, die eine starke Affinität zu Wasser haben, also der Einbau von ionischen und/oder hochpolaren Gruppen. Das gilt gleichermaßen für Polymere synthetischer oder natürlicher Herkunft. Dies führt zu komplexen Wechselwirkungen bereits untereinander und erst recht mit dem Lösemittel Wasser. Daher ist das Verhalten wasserbasierender Polymere oft sehr kompliziert und verlangt spezielle Analyse- und Untersuchungsmethoden. Parallel zu unserer Syntheserfahrung haben wir daher auch die Analytik und Untersuchung wässriger bzw. wasserbasierender Systeme entwickelt und können so die Entwicklung neuer Produkte und Verfahren unter sehr unterschiedlichen Gesichtspunkten wie auch ganzheitlich betreiben.

### Polymerisationsmethoden

Naturgemäß bilden radikalische Polymerisationen einen besonderen Schwerpunkt unserer Entwicklungsarbeiten, da sie in Wasser weitgehend ungestört ablaufen. Dazu kommen chemische Modifizierungen von Polymeren, wie sie in besonderem Maß für Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe anfallen. Die Arbeiten erstrecken sich aber auch auf nicht-wässrige Systeme und umfassen sowohl die Stoff- als auch die metho-





**Eine Haushaltsrolle steckt voller Know-how:**  
Polymere Haftvermittler sorgen  
für die gute Nass-Festigkeit des Papiers.



dische und die verfahrenstechnische Seite. Die Stoffseite beinhaltet neben der eigentlichen Polymersynthese auch die Synthese neuer Monomere, Initiatoren, Kettenregler und -abbrecher. Die Aktivitäten werden ergänzt durch die Synthese von Additiven, beispielsweise neuen UV-Stabilisatoren oder Verträglichkeitsmachern. Als neuer methodischer Ansatz wurden in den letzten Jahren diverse Techniken der kontrollierten radikalischen Polymerisation entwickelt, vor allem unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten für wässrige Systeme. Diese Polymerisationsmethoden bieten einen neuen Zugang zu Polymeren mit besser definierten molekularen Parametern und besonderer Architektur. So lassen sich z. B. relativ einfach funktionale Block-Copolymere herstellen, die attraktive Möglichkeiten für die Entwicklung neuer Tenside, Emulgatoren, Dispergiermittel und Verträglichkeitsmacher eröffnen.

Auf der Verfahrensseite haben bei uns Dispersionspolymerisationen ein besonderes Gewicht. Darunter fallen vor allem normale oder inverse Emulsionspolymerisation, Mikroemulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation. In allen Fällen erlaubt die geschickte Wahl des Verfahrens nicht nur eine Optimierung der Herstellung und der etablierten Produkteigenschaften, sondern kann auch zu ganz neuen Eigenschaftsprofilen der Produkte führen.

### Neue wasserbasierende Polymere

Neue Stoffe und Produkte werden von uns je nach Anforderungsprofil und beabsichtigtem Einsatzgebiet auf Grundlage synthetischer – z. B. Polyacrylate – oder natürlicher Polymere – z. B. Polysaccharide, entwickelt. Dies umfasst sowohl nicht geladene (»nicht-ioni-

sche«) wie auch geladene Polymere, also Polyelektrolyte und Ionomere. Dazu kommen Spezialprodukte wie die Polyampholyte, die gleichzeitig positiv und negativ geladene Gruppen tragen und in ihrem Verhalten oft Proteinen ähneln. Gekoppelt mit einer intensiven Erforschung der Grundlagen haben uns langjährige Erfahrung in der Herstellung, Charakterisierung und Anwendung speziell im Feld der Polykationen wie auch der Polyampholyte zu einer internationalen Spitzenstellung verholfen. Die Anwendungsgebiete von kationischen Polymeren demonstrieren sehr gut das Nebeneinander des Einsatzes von wasserlöslichen Polymeren in traditionellen wie auch in innovativen Produkten und Verfahren. Das breite Spektrum traditioneller Anwendungen reicht von Abwasserreinigung, Flockungsmitteln, Papierherstellung und Textilveredlung bis zu Haarfestigern und Weichspülern in Waschmitteln. Neue Entwicklungen finden sich in Bereichen wie bakterizide Oberflächen, kontrollierter Transport und Freigabe von Arzneistoffen oder der Gentherapie.

### Polymere Hydrogele

Hydrogele zeichnen sich durch vielfältige Anwendungen aus. Sie finden Einsatz in Lebensmitteln, Hygieneprodukten, Körperpflege, Kosmetik, Pharmazie und Medizin. Bei ihnen ist weit mehr als das Quellverhalten der Polymere und eine Kontrolle des Wasserhaushalts von Interesse. Sie können als Barriere-, Puffer-, Schutz-, Verträglichkeits-, Adhäsions-, Absorptions-, Depot- oder Sensorschicht dienen, aber auch für Schäume oder Trennprozesse. Je nach Einsatzzweck unterscheiden sich chemische Struktur und physikalisches Verhalten der Polymere deutlich, ganz in Analogie zu wasserlöslichen Systemen. Zu diesen existiert ein gleitender Übergang.

### Polymerdispersionen

Werden an und für sich wasserunlösliche Polymere in Wasser hergestellt bzw. aus Wasser verarbeitet, fallen die Polymere in Form kleiner, kompakter Teilchen an, die sich durch gutes Fließverhalten und große Oberflächen auszeichnen. Sowohl Hartkern- wie auch Weichkern-Systeme, einfache oder komplexe Strukturen (wie Kern-Schale-Systeme) oder Hybrid-Strukturen aus organischen Polymeren und anorganischen Materialien sind möglich. Selbst altbekannte Polymere zeigen als Polymerdispersion zum Teil ungewohnte Eigenschaften und erlauben neue Anwendungen. In diesem Feld schließen sich unsere Aktivitäten unmittelbar an das Arbeitsgebiet der Dispersionspolymerisation an und ergänzen sich wechselseitig mit diesem. Entsprechend verfügen wir über eine große Erfahrung in Synthese, Analytik und Charakterisierung von Polymerdispersionen.

## Forschungsbereich Wasserbasierende Polymersysteme – Anwendungen, Dienstleistungen

### Wasserlösliche Polymere

#### *Ausgewählte Anwendungen*

- Viskositätsregulierung
- Papierhilfsmittel
- Prozesshilfsmittel für Trennprozesse
- Schwermetall-Immobilisierung
- Verträglichkeitsmacher
- Solubilisatoren, Emulgatoren und Dispersionsstabilisatoren
- Tenside
- Trägerstoffe
- Zusatzstoffe in Kosmetika und Pharmazeutika
- Hydrogele
- Oberflächenmodifizierung
- Temporäre und leitfähige Schichten

#### *Neue Synthesen und Verfahren*

- Initiatoren, Kettenregler und Funktionsmonomere
- Dispersionspolymerisation im wässrigen Medium
- Pfropfcopolymerisation in inverser Emulsion
- Polymerisation nach kontrollierten Mechanismen
- Modifizierung reaktiver Precursor-Polymere

#### *Definierte Molekülarchitekturen*

- Polyelektrolyte mit gezielt eingestellter Ladungsdichte, Ladungsstärke, variablem Verhältnis hydrophiler und hydrophober Anteile
- Amphiphile Blockcopolymere
- Polymere Tenside
- Polyelektrolyte mit alternierenden Ladungen (Pfropf-, Kammstruktur)
- Polymere Betaine
- Reversible und irreversible Gele
- Ionomere

### Dispersionen und Kolloide

#### *Spezialdispersionen*

- maßgeschneiderte Partikelgrößen und -verteilungen im Nano- und Mikrometerbereich
- Einstellung von Partikelmorphologien, Funktionalität, Reaktivität
- Steuerung der Viskosität, Lagerstabilität und des Filmbildungsverhaltens für Beschichtungen

#### *Modellkolloide*

- Oberflächenpräparation als Träger von Biomolekülen für die medizinische Diagnose und die gezielte Wirkstoff-freisetzung
- Farb-, Fluoreszenz- oder magnetische Markierung für medizinische Therapien
- Aufbau zwei- und dreidimensionaler Gitter aus Polymerkolloiden einheitlicher Größe als optische Sensorelemente (z. B. für Farberkennung, Abstandsmessung) und als Masken

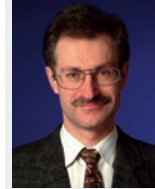
#### *Synthesen*

- Emulsions- und Dispersionspolymerisation in wässrigen und inversen Systemen

#### *Komplexe chemische Analyse*

- von Polymeren, Additiven und Tensiden

### Kontakt



Forschungsbereichsleiter  
Wasserbasierende Polymersysteme  
Prof. Dr. André Laschewsky  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 27  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00  
E-Mail: andre.laschewsky@iap.fraunhofer.de

# Neuartige schaltbare Hydrogele

## Ausgangssituation

Polymere Materialien, deren physikochemische Eigenschaften sich über externe Stimuli »schalten« bzw. steuern lassen, sind für unterschiedliche Anwendungsbereiche von stark zunehmendem Interesse. In wässrigen Umgebungen spielen insbesondere sprunghafte Änderungen des Lösungszustandes von Polymersystemen ausgelöst durch pH- und/oder Temperaturänderungen eine wichtige Rolle. Ein sogenanntes LCST-Verhalten (LCST= lower critical solution temperature) zeigen Polymere, wenn sie oberhalb einer bestimmten Temperatur plötzlich mehr oder weniger unlöslich werden. Diese Eigenschaft zeichnet eine ganze Reihe von Polymeren aus, wie z.B. poly-(N-Isopropylacrylamid) (pNIPAM), Polyalkylenoxide, poly-(N-Vinylcaprolactam) oder Phosphazene bzw. deren Copolymere, Graft-Copolymere oder »interpenetrating networks« (IPN) mit verschiedenen Co-Komponenten. Bislang untersuchte Anwendungsrichtungen liegen vor allem in der Medizin (»drug delivery«) und Biotechnologie (Immobilisierung von Zellen oder biochemischen Sensoren, Kontrolle von Enzym-Aktivitäten).

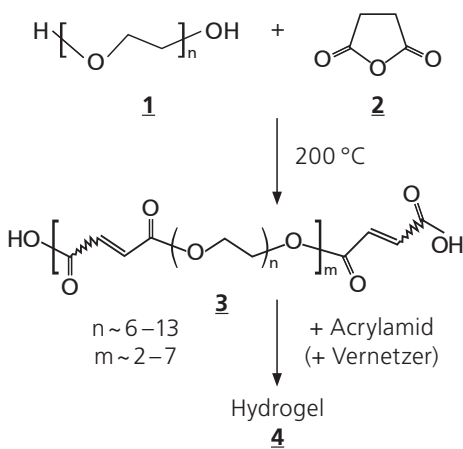


Abb. 1 Synthese der thermosensiblen Hydrogele

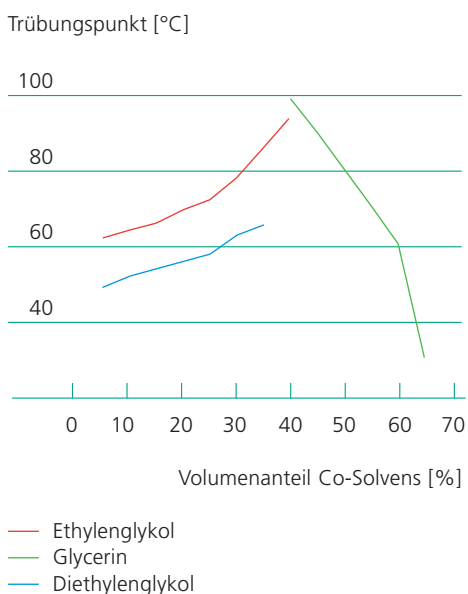


Abb. 2 Abhängigkeit des Trübungspunktes der Oligoester aus MA/PEG 300 (Ethylenglykol, Diethylenglykol) und MA/PEG 600 (Glycerin) von der Solvens-Zusammensetzung

zuschalten«. In Anwesenheit von Wasser/Cosolvens- Mischungen verlieren jedoch derartige Gelsysteme ihre Schalteigenschaft. Die Aufgabe bestand also darin, eine neues thermosensibles Polymersystem für z. B. wässrige Glycerin-, Ethylenglykol- oder Diethylenglykollösungen zu finden.

## Prinzipklärung

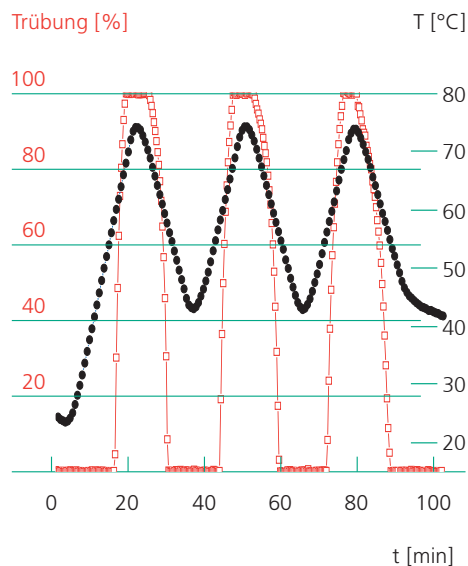
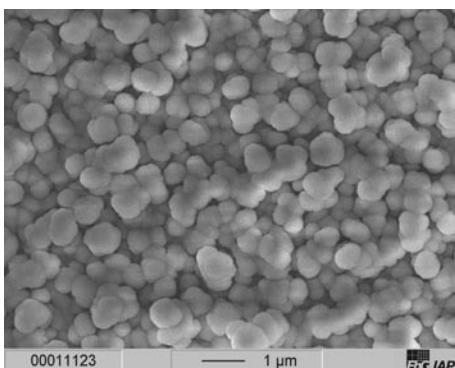
Es zeigte sich, dass Oligokondensate **3** aus Maleinsäureanhydrid (MA) **1** und bestimmten Polyethylenglykolen (PEG) **2** je nach Art des PEG und Kondensationsgrades *m* in verschiedenen wässrigen Polyollösungen eine Phasenübergangstemperatur aufweisen *Abb. 1*. Die Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur (= Trübungspunkt) der Oligoester von der Zusammensetzung verschiedener Lösungsmittelgemische ist in *Abb. 2* dargestellt. Die Herstellung eines Gelmaterials unter Erhalt der Thermosensitivität der Oligoester gelang durch deren Copolymerisation mit bestimmten Acrylamiden wie NIPAM oder tert-Butylacrylamid (TBAA) sowie zusätzlichem Vernetzer in Lösung. Dabei hängt die Phasenübergangstemperatur der Hydrogele in charakteristischer Weise von der Art und den Anteilen der Co-monomere ab. Die Schalteigenschaften dieser Materialien können mittels Thermoturbidimetrie veranschaulicht werden (vgl. Beispiel *Abb. 3*). Es wird deutlich, dass die entwickelten Gele auch in Wasser/Polyol-Lösungen mit vergleichsweise geringem Wasseranteil ein reversibles Schaltverhalten aufweisen.

## Anwendbares Material

Die Zielstellung eines in unterschiedlichen Anwendungen möglichst homogen verteilbaren Lösungsmitteldepots erfordert jedoch den Aufbau partikulärer Strukturen. Die dafür geeignete Methode ist

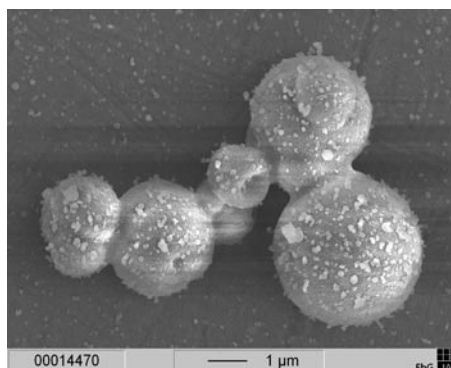
die inverse Emulsionspolymerisation, in deren Verlauf innerhalb feinverteilter hydrophiler Tröpfchen, die sich in einer kontinuierlichen hydrophoben Phase befinden, polymerisiert wird. Durch Übertragung der in den Synthesen in Lösung optimierten Monomerverhältnisse und Polymerisationsbedingungen gelang die Herstellung einer Reihe verschiedener Hydrogelpartikel. Die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigt, dass es sich dabei um relativ uniforme Teilchen im Größenbereich zwischen 0,5 und 1 µm handelt (vgl. *Abb. 4a*). In verschiedenen potenziellen Anwendungen wie z. B. der Verdampfungskoagulation von Polyurethanen aus DMF erweist sich der Schutz der Gelpartikel insbesondere vor Scherung und Lösungsmittelaustausch durch Diffusion als notwendig. Zurückgreifend auf in einem Vorprojekt gewonnene Erfahrungen gelang es hier, auch diese Partikel mit einer stabilen Hülle aus vernetztem Polystyrol zu versehen. Dabei wurde in einer sich an die Herstellung der primären Gelpartikel anschließenden Fällungspolymerisation ein Gemisch aus Styrol und Divinylbenzol derart in der Ölphase polymerisiert, dass sich das resultierende Polymer auf der Oberfläche der Hydrogelpartikel abscheiden konnte. Es entstehen umhüllte Partikel bzw. Partikelaggregate im Größenbereich zwischen 1 und 5 µm (*Abb. 4b*).

*Abb. 4a* Primäre Gelpartikel enthaltend Glycerin/Wasser (60:40, vv)



*Abb. 3* Temperaturabhängiges Trübungsverhalten einer 2,5%igen Hydrogel-Lösung in Glycerin/Wasser (60:40, vv)

*Abb. 4b* Mit vernetztem Polystyrol umhüllte Gelpartikel enthaltend Ethylenglykol/Wasser (30:70, vv)



**Kontakt**



**Dr. Jörg Bohrisch**  
 Dr. Mathias Hahn  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 31  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00  
 E-Mail: joerg.bohrisch@iap.fraunhofer.de

**Förderung**  
 Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (55ZBR und 154ZBR/2)

**Kooperation**  
 Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen gGmbH, Freiberg  
 Institut für Polymerforschung e.V., Dresden  
 zum Patent angemeldet (Februar 2004)

**Literatur**  
 [1] J. Bohrisch, M. Hahn, A. Maedler, M. Stoll, A. Laschewsky: Controlled Thermally Induced Liberation of Aqueous Solvent Mixtures from Polymeric Gel Particles, *Polym. Mat. Sci. Eng.* 90 (2004) 360-361  
 [2] J. Bohrisch, M. Hahn, A. Maedler, M. Stoll New Thermo-Sensitive Polymer Systems – Synthesis and Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, eingereicht



## Alzheimer-Plaques im Visier

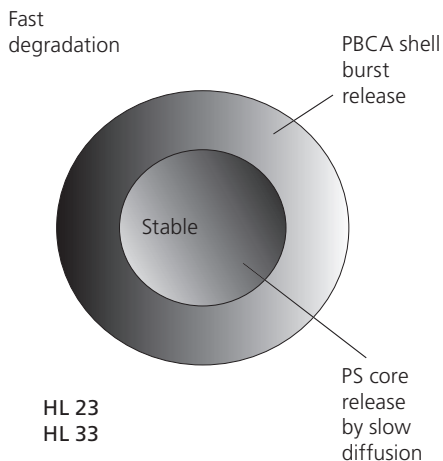


Abb. 1 Grundstruktur der Modell-Wirkstoffträger

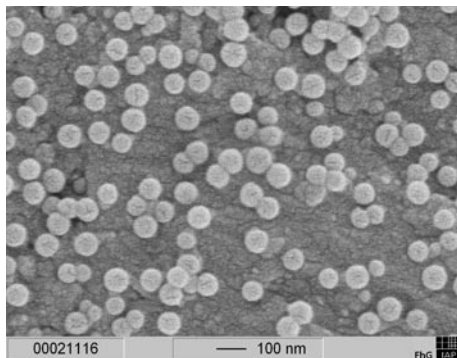


Abb. 2 EM-Aufnahme einer Träger-Charge

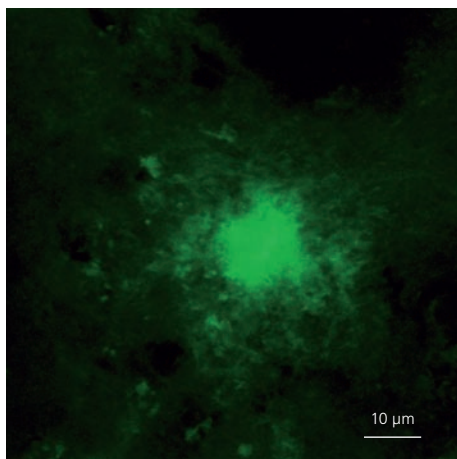


Abb. 3  $\beta$ -Amyloid-Ablagerungen im Mäusehirn, farbig markiert mit Thioflavin, das aus Modellträgern freigesetzt wurde

### Latexteilchen als Wirkstoffträger-Modelle

Maßgeschneiderte, synthetische Polymerkolloide haben sich als Trägermaterialien für Biomoleküle in der biomedizinischen Forschung hervorragend bewährt. Mittels aktueller Heterophasen-Polymerisationstechniken lassen sich Partikelgröße und Größenverteilung, Dichte und Hydrophobie, Morphologie und Oberflächenstruktur im Nano- wie im Mikrometerbereich vorgeben. Glasig-glatte, homogenen Kugeln werden so Kern-Schale- oder Himbeer-Strukturen, »haarige« Polymerkolloide oder auch Nanokomposite entgegengestellt. Überaus vielfältig sind die Möglichkeiten der Oberflächenfunktionalisierung. Dazu wird die Emulsionscopolymerisation mit unterschiedlichen Dosiertechniken ebenso eingesetzt wie polymeranaloge Umsetzungen. Eingestellt werden damit die Oberflächenladung, die Hydrophilie sowie die Bindungsstellendichte für kovalente Beladungen. Über dieses »Baukastensystem Latexteilchen« sind gleichzeitig umfangreiche Partikelausstattungen möglich, mit Farbstoff, Fluoreszenzmarker, paramagnetischem Kern o.ä.

Ausgeprägt haben sich 3 grundlegende Trägergruppen: a) einfache Größen- oder Beladungsstandards (adsorptiv), b) funktionalisierte Nano- und Mikropartikel für eine kovalente Kopplung nach chemischer Aktivierung und c) reaktive Polymerteilchen (»ready to use«). Die wesentlichen Einsatzgebiete stellen Phagozytosestudien, die Zellmarkierung, immunspezifische Latexagglutination sowie die magnetische Zellabtrennung dar. Bei den ex-vivo- und der Mehrzahl der in-vitro-Applikationen sind die Vorteile nicht-abbaubarer polymerer Träger ausschlaggebend für den Einsatz: langzeitstabile Oberflächeneigenschaften, ex-

zellente Lagerstabilität, keine Störungen durch Abbauprodukte.

Die Gestaltungsmöglichkeiten lassen es zu, auch synthetischen Polymerkolloiden ein Freisetzungsprofil für Wirkstoffe aufzuprägen. Als Mechanismen sind die Diffusion aus den Teilchen, eine Desorption von der Oberfläche oder ein partieller Abbau, z.B. von Kugelschichten, nutzbar. Man erhält so aus konventionellen Markern oder Biomolekül-Carriern über einfache Modifikationsschritte Modell-Wirkstoffträger mit interessanten Einsatzmöglichkeiten. So lässt sich bei Grundlagenstudien eine Lokalisierung der Freisetzung erreichen. Für mechanistische Studien sind sie oft unerlässlich. Bei marktbezogenen Arbeiten begleiten Modell-Arzneistoffträger als Referenzen die Produktentwicklung abbaubarer Carrier.

### Kooperationsbeziehungen zur Hirnforschung

Von unschätzbarem Vorteil für den applikativ orientierten Polymersynthetiker sind langjährige Kooperationsbeziehungen zu biomedizinischen Forschungseinrichtungen mit breitgefächertem Bedarf an kolloidalen Marker- und Trägersystemen. Auf dieser Basis erschließen sich die vielfältigen Gestaltungsmöglichkeiten im Nano- und Mikropartikelbereich in vollem Umfang und lassen sich gezielt nutzen. Derartige Verflechtungen bestehen seit 1987 mit dem Paul-Flechsig-Institut für Hirnforschung an der Universität Leipzig. So gelang es in den Folgejahren u. a. selektiv von den einzelnen Zelltypen im Gehirn aufgenommene, bioverträgliche Polymer-Nanopartikel zu entwickeln. Sie dienen z. B. dazu, durch Nervenfortsätze vermittelte Verbindungen zwischen Hirnregionen von Mäusen sichtbar zu machen [1]. Es gilt heute als sicher, dass solche Nervenbahnen durch Alzheimer-typische Ei-

weiß-Ablagerungen, z. B. in der Hirnrinde, blockiert werden können.

Ein hochschulinterner, enger Forschungsverbund in Leipzig, zwischen dem Fachbereich Medizin und der Experimentalphysik, ermöglicht ein bemerkenswertes Niveau einer umfassenden Charakterisierung der kolloidalen Systeme vor der Applikation. Die Beiträge des Fraunhofer-IAP fließen hier mit ein. Beispielhaft zu nennen sind Neutronenstreuexperimenten an Kern-Schale-Teilchen im BMBF-Programm für Dubna und mikrokalorimetrische Studien an »haarigen Polymerkolloiden« [2], ergänzt durch aufwendige Lichtstreuuntersuchungen, u. a. zur Ionenstärken-Abhängigkeit des hydrodynamischen Partikeldurchmessers.

### Gegenwärtige Arbeiten

In den laufenden, gemeinsamen Projekten verlagerten sich die Polymerkolloid-Synthesen von fluoreszenzmarkierten Nanopartikeln als Marker im Gewebe hin zu maßgeschneiderten Wirkstoffträger-Modellen mit eingestelltem Freisetzungsprofil. Dem in der Applikation erwarteten Eigenschaftsbild der Polymerkolloide wurde durch die Präparation unterschiedlich gestalteter Kern-Schale-Systeme mit variabler Ausstattung entsprochen. Von Interesse waren zum einen eine relativ rasche, effektvolle Ausschüttung der transportierten, aktiven Substanzen im lebenden Gewebe und andererseits stabile, nicht abbaubare Kerne mit ausreichender Elektronendichte für eine Lokalisierung der Wirkstofffreisetzung. Das wurde am fixierten Gewebedünnschnitt mittels Elektronenmikroskopie vorgenommen. [3]

Als nicht-abbaubare, gut lokalisierbare Kerne eignen sich vor allem ideal-sphärische Polystyren-Latexteilchen. Sie lassen sich unter Einschluss verschiedens-

ter Wirkstoffe u. a. mit Polyalkylcyanoacrylaten umhüllen. So entstehen variable Modell-Wirkstoffträger als Kern-Schale-Polymerkolloide, deren Hülle enzymatisch abbaubar ist. Studien dazu wurden am IAP mittels UV/VIS-Spektroskopie vorgenommen. Danach erfolgt unter physiologischen Bedingungen bei Körpertemperatur ein sehr rascher, erodierender Abbau. Gleichzeitig wurden erste Neutronenstreuexperimente zur Analyse der Kern-Schale-Struktur vorgenommen. Sie sollen sich sowohl auf kompakte Polymerhüllen, als auch auf die Corona »haariger« Kolloide sowie auf Protein-Adsorptionsschichten beziehen.

Die in-vivo-Applikation der Modell-Wirkstoffträger erfolgt mittels Injektion in die Schwanzvene bzw. die hintere Seitenkammer des Gehirns bei Maus oder Ratte. Die enthaltenen Wirkstoffe binden dann an die Faltblattstrukturen von Amyloid-Proteinablagerungen, wie sie auch für die Alzheimersche Krankheit modellhaft typisch sind. In Gewebedünnschnitten des Hirns werden die markierten Ablagerungen und die Interaktion zwischen Wirkstoff und Plaque untersucht. Den Forschungserfordernissen angepasste, polymere Wirkstoffträger-Modelle unterstützen damit die diagnostischen Fortschritte bei der Alzheimerschen Erkrankung und helfen, mittelfristig eine Therapie in Angriff zu nehmen.

### Kontakt



**Dr. Bernd-Reiner Paulke**  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 11 59  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 31 10  
E-Mail: paulke@iap.fraunhofer.de

**PD Dr. Wolfgang Härtig**  
Universität Leipzig, Medizinische Fakultät  
Paul-Flechsig-Institut für Hirnforschung,  
Abteilung Neurochemie  
04109 Leipzig  
Jahnallee 59  
Telefon: +49 (0) 341 / 97 2- 5772  
Fax: +49 (0) 341 / 97 2- 5749  
E-Mail: hartig@medizin.uni-leipzig.de

**Prof. Dr. Herbert Schmiedel**  
Universität Leipzig, Fachbereich Physik  
Institut für Experimentelle Physik I  
Linnéstraße 5  
04103 Leipzig  
Telefon: +49 (0) 341 / 97 3- 2472  
Fax: +49 (0) 341 / 97 3- 2572  
E-Mail: schmiede@rz.uni-leipzig.de

**Förderung**  
DFG-Projekt Härtig: Ha 2211 / 2-1

BMBF-Projekt Schmiedel: 03DU03LE (»Wechselwirkung beschichteter Nanopartikel mit Amyloid-Peptiden«)

**Literatur**  
[1] Paulke, B.-R., Härtig, W., Brückner, G., Acta Polym., 43 (1992) 288 - 291, »Synthesis of nanoparticles for brain cell labelling in vivo«  
[2] Wang, R., Schmiedel, H., Paulke, B.-R., Colloid Polym. Sci., 283 (2004) 91 - 97, »Isothermal Titration Calorimetric Studies of Surfactant Interactions with negatively charged, »hairly« Latex Nanoparticles«  
[3] Härtig, W., Paulke, B.-R., Varga, S., Seeger, J., Harkany, T., Kacza, J., Neurosci. Lett., 338 (2003) 174 - 176, »Electron microscopic analysis of nanoparticles delivering thioflavin-T after intrahippocampal injection in mouse: implications for targeting -Amyloid in Alzheimer's disease«

## Polyelektrolyt-Standards für wässrige Systeme

### Polymer Referenzmaterialien

Die Entwicklung und Qualitätssicherung technischer Kunststoffe verlangt neben der Kenntnis der Anwendungseigenschaften auch das Verständnis vom molekularen Aufbau der Produkte, da sich dieser in vielen Fällen mit dem makroskopischen Verhalten des Materials, wie z. B. der Reißdehnung und Zugfestigkeit, korrelieren lässt. Zentrale molekulare Bestimmungsparameter sind hierbei die polymere Molmasse, deren Verteilung sowie die Architektur und chemische Zusammensetzung der Makromoleküle.

Zur Aufklärung der spezifischen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen werden dabei meist polymere Standards herangezogen, die einen bekannten bzw. definierten molekularen Aufbau aufweisen. Darüber hinaus lassen sich derartige Referenzmaterialien effizient für die industrielle Prozess- und Produktanalyse, so z. B. zur Charakterisierung von Membran- und anderer Trennmedien oder als Kalibrier-Substanzen für die Chromatographie, nutzen.

Aufgrund der mannigfaltigen Aufgabenstellungen, die Kunststoffe heute erfüllen, ist der Bedarf an entsprechenden Referenzmaterialien groß. Dieser reicht von stark hydrophoben Polymeren wie Polystyrol, Polyalkylacrylaten und Polyethylen bis hin zu hydrophilen Substanzen wie Polyethylenglykol.

Die derzeit kommerziell erhältlichen polymeren Referenzmaterialien besitzen überwiegend eine ungeladene Struktur.

Dagegen sind ionische Referenzmaterialien, z. B. aus Polyacrylsäure, Polystyrolsulfonat, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, bisher als Polymerstandards von untergeordneter Bedeutung, obwohl Polyelektrolyte für eine Reihe von Anwendungen, z. B. aus der Papier-, Waschmittel-, Lebensmittel- oder Bauindustrie, von Interesse sind. Allein für Polykationen beträgt das Produktionsvolumen weltweit über 600.000 t/a. Es ist zu erwarten, dass mit dem Ausbau von Zukunftstechnologien wie der Gentechnologie oder der medizinisch-pharmazeutischen Analytik der Bedarf an maßgeschneiderten ionischen Standards wachsen wird, da beispielsweise kationische Polymere zunehmend für bakterizide Ausrüstungen, als Vektoren und Transporthilfsstoffe in der nicht-viralen Gentherapie, oder bei der Reinigung biotechnologisch gewonnener Stoffe eingesetzt werden.

### Synthese kationischer SEC-Standards

Die Synthese und Charakterisierung von ionischen Referenzstrukturen ist in wässrigen Systemen besonders anspruchsvoll, da die Anwesenheit von elektrischen Ladungen sowie hydrophilen und hydrophoben Molekülsegmenten häufig zur Bildung von Assoziaten und anderen unerwünschten Wechselwirkungen führt, so dass sich die individuellen Moleküleigenschaften nur schwierig oder überhaupt nicht mehr bestimmen lassen.

Beispielsweise müssen in der Entwicklung von ionischen SEC-Referenzmaterialien (»Size Exclusion Chromatography«) zunächst geeignete Zielstrukturen ermittelt werden, die sich molekular lösen lassen und keine Wechselwirkungen mit dem SEC-Trägermaterial eingehen. Dazu werden i. a. gut zu charakterisierende, organolösliche Ausgangspolymere (Precursor) zu Polyelektrolyten unterschied-

Abb. 1 Vergleich der SEC-Analysen eines Precursors Poly-4-vinylbenzylchlorid (P-VBC), das durch klassische radikalische Polymerisation hergestellt wurde, und der kationischen Derivate, die aus einer polymeranalogen Umsetzung mit Trimethylamin bzw. Pyridin erhalten wurden. Die SEC-Ergebnisse für Poly-4-vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid korrelieren mit denen des Precursors, während für Poly-4-vinylbenzylpyridiniumchlorid aufgrund starker Säulen-Analyt-Wechselwirkungen eine zu geringe Molmasse  $M_p^{UK}$  und Wiederfindung ermittelt wurde.

ber. – berechnete Molmasse des Polykations bei quantitativer Umsetzung des Precursors P-VBC (NMR-Kontrolle)

UK – Universelle Kalibrierung mit Polystyrol-Standards in THF bzw.

Poly-2-vinylpyridin-Standards in wsrsg. Lsg.

LS – absolute Molmassen-Bestimmung mittels Lichtstreuung

| Precursor + Reagent | $M_p^{UK}$ [g/mol] | $M_p^{ber.}$ [g/mol] | $M_p^{LS}$ [g/mol] | Polydispersität | Wiederfindung [%] |
|---------------------|--------------------|----------------------|--------------------|-----------------|-------------------|
| P-VBC               | 59 000             | -                    | -                  | 1,88            | 100               |
| + Trimethylamin     | 83 400             | 82 000               | 84 500             | 1,89            | 100               |
| + Pyridin           | 40 500             | 91 000               | 96 000             | 3,12            | 73                |

licher Hydrophil-Hydrophob-Balance umgesetzt und nachfolgend gelchromatographisch analysiert. Der Vergleich mit den Kenndaten des Precursors gestattet die Auswahl einer geeigneten Referenzstruktur (Abb. 1).

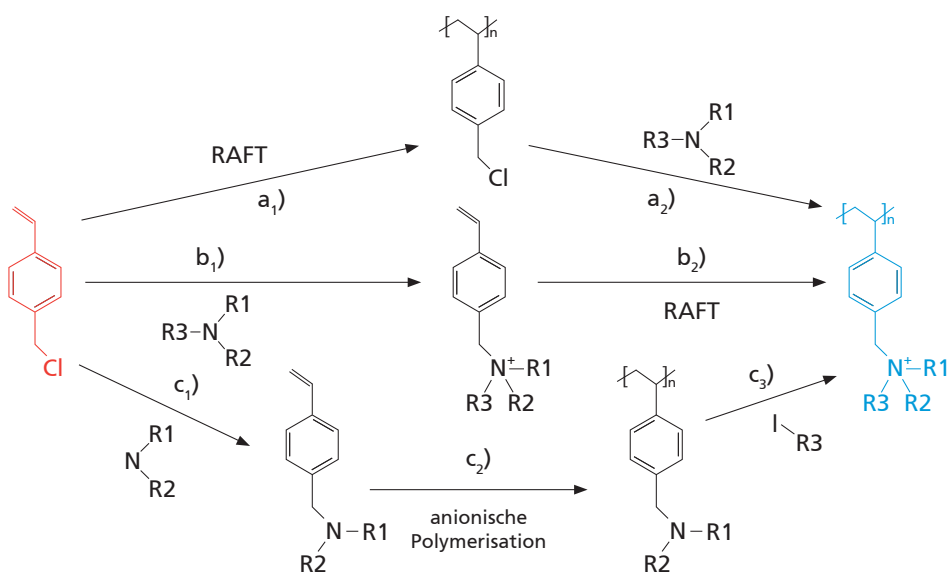
Neben der strukturellen Anpassung ist bei der Synthese von SEC-Referenzmaterialien die Molmassenverteilung zu minimieren, da die Polydispersität von Standards z. B. nach DIN 55 672 bzw. ISO 13885 gewisse Grenzwerte nicht überschreiten soll.

Die anionische Polymerisation, ein klassisches Verfahren zur Herstellung engverteilter Polymere, erfordert allerdings aufwändige Reinigungsprozeduren (Monomer, Lösemittel, etc.) sowie meist mehrere Synthesestufen, um derartige Polyelektrolyte herstellen zu können (Abb. 2, Syntheseroute c). Des weiteren schränken die chemisch drastischen Bedingungen solcher Polymerisationen die Möglichkeit zur notwendigen Struktur-anpassung der Referenzmaterialien erheblich ein.

Niedrige Polydispersitäten lassen sich alternativ seit kurzem mit Hilfe einer radikalisch kontrollierten Reaktionsführung erzielen. In Zusammenarbeit mit der Uni-

versität Potsdam wurden hierzu spezifische RAFT-Reagenzien (»Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer«) für die kontrolliert radikalische Polymerisation entwickelt. Diese setzen sich reversibel mit dem aktiven Ende einer Polymerkette um, so dass der Großteil an wachsenden Makromolekülen einen schlafenden Zustand einnimmt, während nur ein kleiner Teil im reaktiven Zustand vorliegt (Abb. 3). Dadurch gelingt es, alle Polymerketten parallel wachsen zu lassen, so dass im Gegensatz zur freien radikalischen Polymerisation die erzielte Molmasse der Syntheseprodukte über den Umsatz kontrolliert wird und Produkte mit deutlich niedrigeren Polydispersitäten erhalten werden.

Im Rahmen des Kooperationsprojektes wurden sowohl neuartige RAFT-Reagenzien für die kontrolliert radikalische Polymerisation in organischer als auch wässriger Lösung (Abb. 2, Syntheserouten a und b) eingesetzt. Speziell wässrige Reaktionen bieten den Vorteil, auf eine polymeranaloge Umsetzung des Precursors verzichten zu können, und so direkt ionische Monomere zu Polyelektrolyten mit ausreichend enger Molmassenverteilung zu polymerisieren.



**Kontakt**



**Dr. Stefano Bruzzano**  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 17  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 26 17  
 E-Mail: stefano.bruzzano@iap.fraunhofer.de

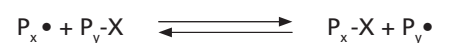
M. Sc. Christoph Wieland  
 Dipl. -Chem. Steffen Kozempel

Dr. Jean-Francois Baussard  
 Dr. Murat Mertoglu

**Förderung**  
 BMWi-Programm Pro Inno (KF 0020809 K WM2)

**Kooperation**  
 Universität Potsdam  
 Polymer Standards Service GmbH (PSS)  
 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

**Degenerative Kettenübertragung:**



z. B.

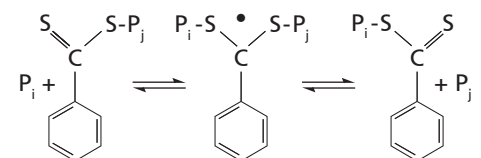


Abb. 3 Kontrolliert Radikalische Polymerisation durch »Reversible Addition Fragmentation chain Transfer«

Abb. 2 (links) Synthese kationischer Referenzmaterialien auf Basis von 4-Vinylbenzylchlorid (VBC) a: RAFT-Polymerisation von VBC in organischer Lösung mit nachfolgender Kationisierung b: Kationisierung von VBC mit nachfolgender RAFT-Polymerisation in wässriger Lösung c: Klassische Syntheseroute zur Herstellung von Polymeren mit enger Molmassenverteilung



## Polymere Haftvermittler



Abb. 1 Papiertaschentücher



Abb. 2 Saugfähiges Haushaltsküchenpapier

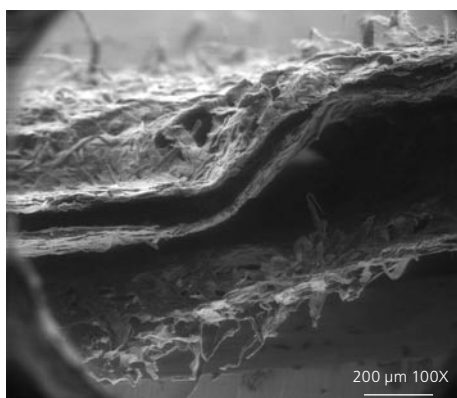


Abb. 3 Elektronenmikroskopische Aufnahme (Querschnitt durch die Lagen) eines Haushaltsküchenpapiers

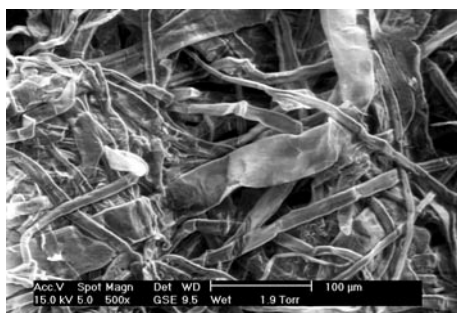


Abb. 4 Elektronenmikroskopische Aufnahme von Zellstofffasern

### (Nass)feste Beziehungen

In Werbespots sieht es immer ganz einfach aus: Die Windel saugt und saugt und saugt – der Babypopo bleibt trocken. Das Küchenpapier bleibt selbst im nassen Zustand reißfest. Und das Papiertaschentuch hält sogar den Belastungstests prominenter Schwergewichts-Champions stand – und umschmeichelt dabei sanft die malträtierten Boxernasen. Die großen Markenhersteller haben den USP (Unique Selling Proposition = einzigartiger Verkaufsvorteil) ihrer Zellstoffprodukte längst erkannt: die Kombination von Saugfähigkeit, Weichheit und sogenannter »Nassfestigkeit«. Hinzu kommen Pflegeeigenschaften, Tragekomfort und Umweltverträglichkeit. Wem es gelingt, möglichst viele dieser einander oft widersprechenden Eigenschaften miteinander zu verbinden, hat die Nase vorn bei der Vermarktung von Cellulose & Co.

Papier bzw. Tissue sind komplexe Kompositmaterialien, die trotz langer Tradition vielseitige, immer wieder neue Anwendungen finden und kontinuierliche Wachstumsraten aufweisen. Grundkomponenten sind Cellulosefasern und anorganische Pigmente, die durch eine Reihe von Zusatzstoffen und Hilfsmitteln modifiziert und gebunden werden. So ist z. B. die gegenseitige Vernetzung der Zellulosefasern entscheidend für die Qualität und die Eigenschaften des produzierten Papiers, vor allem im feuchten Zustand.

### Neue Wege zu neuen Papieren

Um die Haftung der Fasern untereinander zu verbessern, werden der Zellstoff-suspension sogenannte polymere Haftvermittler als Schlüsselkomponenten hinzugefügt. Sie erhöhen zwar die Nassfestigkeit, machen das Tissue aber härter und weniger saugfähig. Das erfordert

eine zeitaufwändige und teure mechanische Nachbehandlung.

### Stark und hart oder schwach und weich? Kombination konträrer Eigenschaften

Die bislang angewendeten kommerziellen Haftvermittler besitzen bis heute Schwachpunkte, da sie konträre Anforderungen erfüllen müssen. Einerseits sollen sie eine einstellbare Nassfestigkeit gewährleisten und andererseits eine maximal mögliche Weichheit des Papiers garantieren, ohne dabei dessen Absorptionseigenschaften negativ zu beeinflussen.

### Von den molekularen Grundlagen zum Anwendungsprodukt

Die Entwicklung von Nassfestmitteln erfolgte bisher weitgehend empirisch. Durch Erforschen der molekularen Grundlagen können Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet werden, so dass eine Vielzahl von Lösungsansätzen von vornherein ausgeschlossen werden können. Dadurch sind wir jetzt in der Lage, aufgrund unserer Modelle bestimmte Wirkungen vorherzusagen und diese mit »aktivem Molekül-Design« zu erreichen. Dieses gezielte Vorgehen ist sehr viel effektiver als das »Trial-and-error-Prinzip.« Unser Forschungsvorhaben hatte daher die Untersuchung und darauf basierend eine funktionsgerechte Optimierung der Haftung von Zellulosefasern im Papierherstellungs-Prozess zum Ziel. Damit verbunden war die Entwicklung von neuen Nassfestmitteln, die eine zuverlässige einstellbare, aber gleichzeitig elastische Verbindung der Fasern an den Kreuzungspunkten bewirken. Das bedeutet, Andock-, Haft- und elastische Gruppen im Nassfestmittel gezielt miteinander zu kombinieren. Entsprechende Copolymere sowie supramolekulare



Haftvermittler, die adhäsive mit elastischen Funktionalitäten vereinen, wurden entwickelt und untersucht.

Von wissenschaftlicher Seite wurden die molekularen Grundlagen der Haftung von Zellulosefasern mit

- a) hochauflösenden Analysetechniken, insbesondere der Lokalisierung der Haftvermittler und
- b) der Korrelation der makroskopischen Eigenschaften des Papiers mit den veränderten Bindungen auf molekularer Ebene am Kreuzungspunkt der Fasern untersucht.

In Rückkopplung mit diesen Punkten erfolgten Design und Entwicklung von multifunktionalen Polymeren als neue Haftvermittler, um gleichzeitig Festigkeit, Nassfestigkeit und Geschmeidigkeit des Papiers zu optimieren. Die Entwicklungsziele umfassten die Realisierung der technischen Machbarkeit unter Produktionsbedingungen, die Entwicklung neuartiger Techniken, um Nassfestigkeit bei Hygienepapieren zu erlangen, sowie durch Effizienzsteigerung die Reduzierung der notwendigen Menge Nassfestiger und damit der Schadstoffe im Abwasser.

### Maßgeschneiderte und umweltfreundliche Lösung

Auf der synthetischen Seite stand die Entwicklung neuer wasserlöslicher- bzw. wasserdispergierbarer Polymersysteme welche a) durch direkte Anwendung vor der eigentlichen Blattbildung der wässrigen Zellstoffsuspension zugesetzt werden können und b) auf die Zellstofffaser möglichst quantitativ aufziehen. Nach der eigentlichen Tissueherstellung sollten diese Additive dann die Eigenschaften des Papiers, ohne dass weitere zusätzliche Bearbeitungsschritte notwendig sind, in Hinblick auf Nassfestigkeit und Weichheit verbessern. Die Entwicklung führte zu neuen maßgeschneiderten che-

mischen polymeren Additiven, welche aus weichen Mittelsegmenten (niedrige Glasübergangstemperatur, gute Wasserkompatibilität) und terminalen Haftgruppen (physikalische und chemische Anbindung an die Zellstofffaser) bestehen.

Diese Strategie führte zum erwünschten Resultat: Inzwischen wurde eine neue Klasse von Haftvermittlern patentiert, welche die Produktion weicher, saugfähiger und nassfester Tissues ermöglicht – ohne Nachbehandlung und ohne umweltschädliche Halogenverbindungen. Zur Zeit wird die neue Entwicklung im technischen Maßstab getestet, bevor es dann endgültig in die Massenproduktion gehen kann.

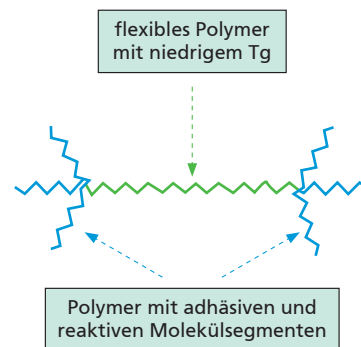


Abb. 5 Schematischer Aufbau eines funktionalen Haftvermittlers

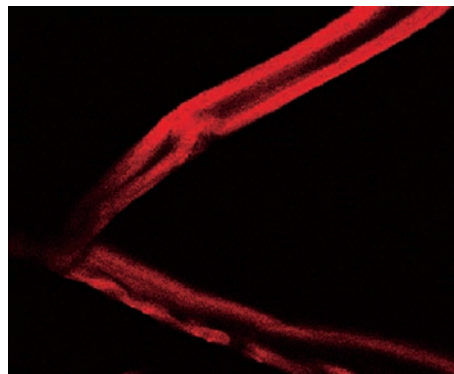


Abb. 6 Nachweis des Aufziehens eines neu synthetisierten Haftvermittlers auf die Zellstofffaser: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme von Zellstofffasern, die in wässriger Lösung mit einem Farbstoff-markierten Haftvermittler behandelt wurden

### Kontakt



Dr. Joachim Storsberg  
 Dr. Jörg Bohrich  
 Dr. Stefano Bruzzano  
 Prof. Dr. André Laschewsky  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 21  
 Fax: +49 (0) 331 / 569 - 25 21  
 E-Mail: joachim.storsberg@iap.fraunhofer.de

### Kooperationen

SCA Hygiene Products GmbH Mannheim  
 Universität Leipzig – Institut für Medizin, Physik und Biophysik  
 Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Golm  
 Capsulation NanoScience AG® Berlin

### Fördernde Institution

Bundesministerium für Bildung und Forschung  
 »Polymere Haftvermittler zur Verbesserung der Eigenschaften funktionaler Papiere« Förderkennzeichen 03C0341C

### Publikationen

S. Leporatti, R. Sczech, H. Riegler, S. Bruzzano, J. Storsberg, F. Loth, W. Jaeger, A. Laschewsky, S. Eichhorn, E. Donath; Interaction Forces Between Cellulose Microspheres and Ultrathin Cellulose Films monitored by Colloidal Probe Microscopy – Effect of Wet Strength Agents; J. Colloid Interface Sci. 281 (2005) 101-111 2005

### Patente

J. Storsberg, S. Bruzzano, A. Laschewsky, N. Sieverling, S. Eichhorn, S. Stapel: Verfahren zur Herstellung von Papiererzeugnissen mit erhöhter relativer Nassreißfestigkeit und Weichheit, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung; DE 10 2004 038 132.1

# Nanotechnologie für Life-Science

Die Nachwuchsgruppe Nanotechnologie für Life-Science ist ein Kooperationsprojekt zwischen der Max-Planck-Gesellschaft und der Fraunhofer-Gesellschaft. Genauer gesagt eine Zusammenarbeit zwischen dem Max-Planck-Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung (Potsdam-Golm) und dem Fraunhofer IAP (Potsdam-Golm). Der Zielgedanke unserer Gruppe ist, eine Brücke zwischen Polymerwissenschaft und Lebenswissenschaft zu errichten, wobei auch die Grundlagenforschung mit der Anwendungsforschung verbunden wird. Folglich kann unsere Arbeit in drei Hauptthemen geteilt werden (Abb. 1):

## 1. In den molekularen Bereich: Synthese von Makromoleküle für die Lebenswissenschaft.

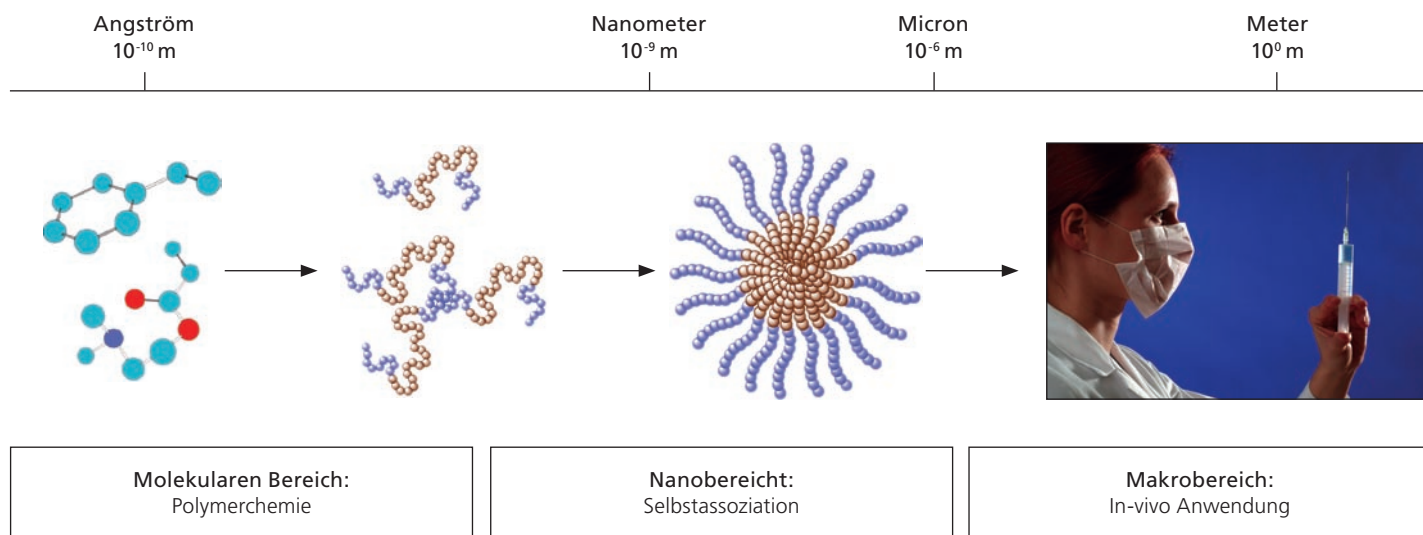
Unser erstes Ziel ist es, gut definierte Makromoleküle mit einem lebenswissenschaftlichem Potential zu bilden, wie zum Beispiel wasserlösliche Polymere, amphiphile Copolymere, Hybride aus synthetischen Polymeren und Biomakromolekülen, Polyelektrolyte, biodegradierbare Polymere oder stimuli-sensitive Polymere.

Um dieses Ziel zu erreichen, benutzen wir verschiedene moderne Methoden der Synthese wie kontrollierte radikalische Polymerisation (ATRP, NMP und RAFT), kontrollierte N-Carboxyanhydrid Polymerisation, Ringöffnungspolymerisation oder »click«-Chemie. Alle diese Methoden bilden einen nützlichen »makromolekularen Werkzeugkasten«, der das Synthetisieren von Makromolekülen mit einer maßgeschneiderten molekularen Struktur ermöglicht (d.h. kontrollierte Kettenlänge, Molekulargewichtsverteilung, Aufbau, Architektur und Funktionalität). So synthetisierten wir zum Beispiel kürzlich Diblock-Copolymere (Polyethylenglykol-b-Polypeptid) mit einer außergewöhnlich schmalen Molekulargewichtsverteilung, die ideale Bausteine für die Selbstassoziation im Wasser sind.

## 2. In den Nanobereich: Bildung von Nanostrukturen über Selbstorganisation der Polymerbausteine.

Gut definierte Polymere (wie im vorhergehenden Absatz beschrieben) sind unsere Hauptbausteine, für das Bilden von

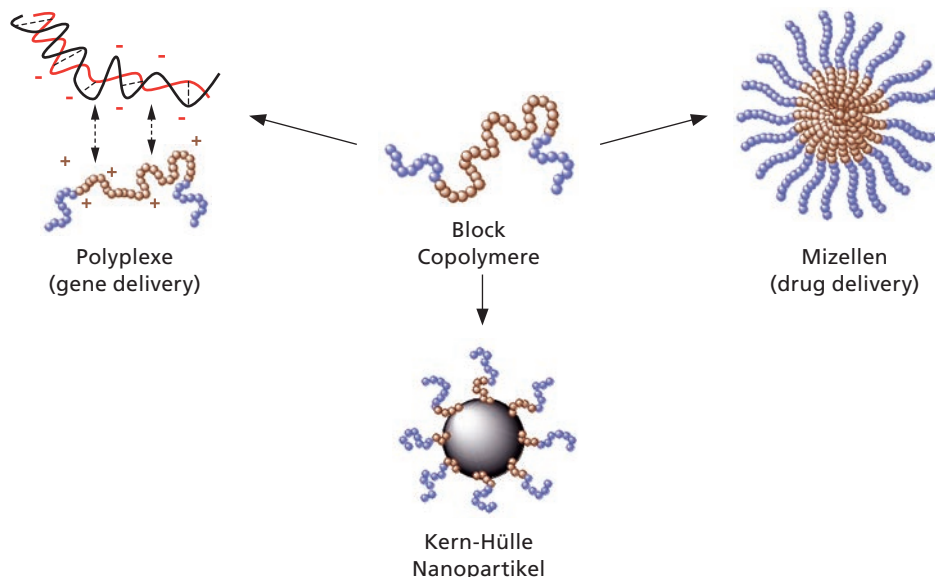
Nanostrukturen (Abb. 2). Diese Nanostrukturen entstehen durch die Selbstorganisation der Polymerketten, die durch nichtkovalente Wechselwirkungen (ionische oder hydrophobe Interaktionen) gesteuert werden. Damit lassen sich verschiedene Morphologien erzielen, wie zum Beispiel: Polyplexe für die Gentherapie (Komplex zwischen einem kationischen Polyelektrolyt und anionischer DNA), Kern-Hülle Nanopartikel (Adsorption von Polyelektrolyte) oder Mizellen (Selbstorganisation von amphiphilen Blockcopolymeren in wässrigem Medium). Ein wichtiges Ziel auf dem Gebiet der Selbstorganisation von Copolymeren in Lösung ist außerdem das Design von neuen mizellaren Morphologien mit verbesserten Eigenschaften. So arbeiten wir im Moment an Multikompartiment-Mizellen von amphiphilen ABC Triblock-Copolymeren (Kooperation mit Prof. Dr. André Laschewsky). Diese neuen Mizellen können für »drug-delivery« Anwendungen sehr interessant sein, da sie verschiedene Arzneimittel gleichzeitig enthalten können bzw. sich die Freisetzung des Arzneistoffs besser steuern lässt.



### 3. In den Makrobereich: Anwendung der Nanostrukturen in der Medizin.

Dieser letzte Punkt unseres Forschungsprogramms wird nicht nur in unseren Labors, sondern auch in Zusammenarbeit mit externen Partnern in der Medizin entwickelt. Wir untersuchen dabei gemeinsam die Anwendungen unserer Nanostrukturen für verschiedene Aspekte der Medizin, wie: nichtvirale Gentherapie, Alzheimer-Krankheit, Magnetresonanztomographie, Transport von Medikamenten über die Blut-Hirn-Schranke oder Proteintransport. Ein Beispiel dafür ist unsere intensive Zusammenarbeit mit der Charité in Berlin (Kooperation mit Prof. Dr. med. Dr. h.c. Ulrich Pison, Klinik für Anästhesiologie und operative Intensivmedizin) über die Anwendung von Eisenoxidpartikeln für die Magnetresonanztomographie (MRT). Bei Einführung der MRT in die medizinische Diagnostik schien zuerst die Anwendung von Kontrastmitteln nicht nötig zu sein. Es zeigte sich aber, dass durch geeignete Kontrastmittel die Aussagekraft der MRT-Bilder um ein Vielfaches gesteigert wird.

Die Entwicklung von MRT-Kontrastmitteln auf Basis von Eisenoxiden hat zum Beispiel zu entscheidenden Verbesserungen in der Diagnose und Behandlung von Tumoren geführt. Das dabei untersuchte MRT-Kontrastmittel besteht aus Eisenoxidpartikeln (Magnetit oder Maghemit) mit einigen Nanometern Durchmesser, die mit unterschiedlichen Polymeren/Polyelektrolyten beschichtet werden. Die verwendeten Polymere/Polyelektrolyte unterscheiden sich dabei systematisch in ihrer Ladung, Ladungsdichte und Struktur. Durch in vitro (Zellkulturen) und in vivo Untersuchungen (Ratte) sowie einer physikalisch-chemischen Charakterisierung der beschichteten Partikel soll der Einfluss der Partikeleigenschaften auf die Verweilzeit der Partikel im Blutkreislauf und die Organverteilung bestimmt werden. Ein anderes Beispiel der Zusammenarbeit ist unsere Kooperation mit der Ludwig-Maximilian Universität München (Dr. Carsten Rudolph, Abteilung für Pädiatrie). Dabei geht es um den nichtviralen Gentransport, wo verschiedene kationische Polyelektrolyte zur Einschleusung von Genmaterial in die Zelle untersucht werden.



### Kontakt



**Dr. Jean-François Lutz**  
 Dr. habil. Andreas Thünemann  
 M.Sc. Nathalie Sieverling  
 Dipl.-Phys. Stephan Kubowicz  
 Dagmar Schütt  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 11 27  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00  
 E-Mail: lutz@iap.fraunhofer.de  
 E-Mail: aft@iap.fraunhofer.de

**Förderung**  
 Charité, Berlin

**Kooperation**  
 Max-Planck-Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung  
 Universität Potsdam  
 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung  
 Schering AG  
 Charité, Berlin  
 Ludwig-Maximilian Universität München

**Literatur**  
 [1] J.-F. Lutz, D. Schütt, S. Kubowicz, Preparation of Well-Defined Diblock Copolymers with Short Polypeptide Segments via Polymerizations of NCA, *Macromolecular rapid communications* 26, 23, 2005  
 [2] J.-F. Lutz, N. Jahed, K. Matyjaszewski, Preparation and characterization of graft terpolymers with controlled molecular structure, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42, 1939, 2004  
 [3] J.-F. Lutz, D. Neugebauer, K. Matyjaszewski, Stereoblock Copolymers and Tacticity Control in Controlled/Living Radical Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 6986, 2003

## Unser Leistungsangebot

- Entwicklung/Anpassung von Polymer-systemen im Labormaßstab
- Bestimmung von thermodynamischen und kinetischen Parametern von Poly-mersynthesen
- Verfahrenstechnische Überführung der Laborsynthesen in die Pilotan-lagen (bis zu 500l Reaktorvolumen)
- Physikalisch-chemische Charakterisie-rung der Polymere
- Auftrags-synthese: Herstellungen von Klein- und Testchargen
- Optimierung der Reaktionsführung bis hin zur Reaktorgeometrie
- Bestimmung rheologischer Eigen-schaften von Polymeren, Polymer-blends und Füllstoff verstärkten Poly-mersystemen
- Simulation von Verarbeitungs-prozessen
- Abschätzung des Einflusses von Füll-materialien auf mechanische und chemische Eigenschaften von Kom-positen
- Bestimmung des Verformungs- und Versagensverhaltens und dafür rele-vanter Parameter
- Austestung/Optimierung von Com-poundier- und Verarbeitungs-prozessen
- Charakterisierung des Kurz- und Langzeitverhaltens von Werkstoffen und Bauteilen unter statischer und dynamischer Belastung
- Rückkopplung von Bauteileigen-schaften auf Anforderungen der Ba-sispolymere – Diskussion möglicher Alternativkunststoffe

## Unsere Ausrüstung

### Synthese

- Lösungspolymerisation (Anionik, Insertion)
- Emulsionspolymerisation (kontin., Batch)
- Suspensionspolymerisation
- Massepolymerisation (Batch, kontin.)
- Hochviskostechnologie (LIST, Ein- und Doppelwellenknetter)
- Begasungs-/Hydrierreaktor (Biazzi)

### Verarbeitung

- Injection Molding Compounder KM 1300 – 14000 IMC, Schließkraft 1.300 t
- Gleichlaufende parallele Doppel-schneckenextruder unterschiedlicher Größe
- Spritzgießmaschine, Schließkraft 200 t
- Rheologie-Meßtechnik

### Miniplant Labor

- Rheologie Messtechnik
- Automatische Reaktortechnik
- RC1
- Druckreaktortechnik
- Laborknetter
- Polymeranalytik





Einbau von Reaktoren  
im Synthesetechnikum im März 2005



## Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für Polymersynthese und -verarbeitung

### Integration des Fraunhofer Pilotanlagenzentrum PAZ in den Value- Park Schkopau

Die sich in den vergangenen zwei Jahrzehnten vollzogenen Veränderungen des europäischen Binnenmarktes und der globalen Wettbewerbsbedingungen an sich haben zu angepassten, neuen Formen der wirtschaftlichen Tätigkeit industrieller Unternehmen geführt. Die in diesem Zusammenhang vorangeschrittene Neuorganisation der Innovationstätigkeit (Aufbau effizienter FuE-Netzwerke) oder der arbeitsteiligen Produktwertschöpfung innerhalb von Chemieparkkonzeptionen sind zwei Beispiele, die diese Entwicklung im Bereich der chemischen Industrie kennzeichnen.

Die organisatorische Struktur von Chemieparks ist zumeist durch die Präsenz mindestens eines Globalplayers und einer Reihe von KMU charakterisiert, die durch passfähige Produktportfolios miteinander verflochten sind. Durch besondere Infrastrukturangebote bestehen daneben gute Voraussetzungen für die erfolgreiche Ausgliederung von Spin-offs aus den Großunternehmen und deren erfolgreiche Entwicklung.

Angepasst an die fachliche Strukturierung des »Value-Parks« in Schkopau, eines auf das Gebiet der Kunststofftechnik ausgerichteten Chemieparks im Mitteldeutschen Chemiedreieck, hat das Fraunhofer IAP in einer gemeinsamen Initiative mit dem Fraunhofer IWM den Bau eines Pilotanlagenzentrums für Polymersynthese und -verarbeitung auf dem Areal des Chemieparks in Angriff genommen, um als Forschungsdienstleister zur Stärkung des FuE-Netzwerkes des Chemieclusters Mitteldeutschland beizutragen. Gleichzeitig stellt diese Aktivität auch ein neues Modell zur effizienten Gestaltung der Innovationstätigkeit der Fraunhofer-Gesellschaft selbst dar.

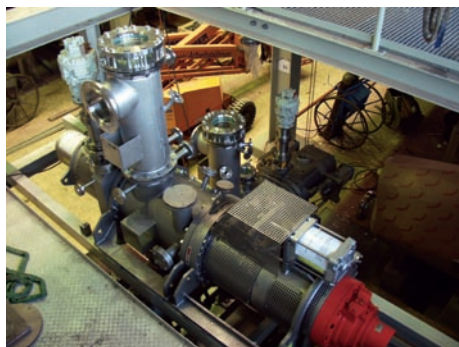
Die Tragfähigkeit des Konzeptes für die Wirksamkeit des Pilotanlagenzentrums wurde dabei durch eine Reihe von Maßnahmen abgesichert:

- Die anlagenseitige Umsetzung des Polymersynthesetechnikums mit sieben Syntheselinien und der Polymerverarbeitungskonzeption gestattet die Gestaltung von FuE-Arbeit entlang der gesamten Wertschöpfungskette vom Monomer bis zum polymeren Bauteil. Das Anlagenprofil entspricht der fachlichen Gegebenheiten des Chemieparks und der Chemieregion Mitteldeutschland generell.
- Die Kooperation mit der Martin-Luther-Universität Halle und der Fachhochschule Merseburg ist vertraglich geregelt. Durch eine gemeinsame Berufung mit der MLU werden Aktivitäten im Bereich der Grundlagenforschung und der angewandten Grundlagenforschung gestärkt.
- Das PAZ ist bereits vor der in wenigen Monaten zu erwartenden Fertigstellung in die regionalen Netzwerkstrukturen (Industrie, Verbände, Politik, Administration) eingebunden.
- Das PAZ wird in den Gebäuden des Merseburger Innovations- und Technologiezentrum (mitz) in der Nachbarschaft mit innovativen Spin-off-Unternehmungen realisiert.

Die breitgefächerten Möglichkeiten bei Polymersynthesetechnologie und die Verzahnung von Polymersynthese und Polymerverarbeitung stellen dabei einzigartige Voraussetzungen dar, Produktideen bis zum Pilotmaßstab umzusetzen und bezüglich der Bauteilentwicklung bis zu großtechnischen Prototypserien zu gelangen.



Gebäudekomplex – mitz/Fraunhofer PAZ



Zweiwellenknetter



Reaktoren der Lösungspolymerisationslinie

### Erreichter Arbeitsstand bei der Umsetzung des Investitionsvorhabens

Das Fraunhofer IAP setzt mit dem Pilotanlagenzentrum ein über den Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) gefördertes Investitionsvorhaben von 15,85 Mio Euro um. Zur Absicherung bauseitiger Schnittstellenprobleme, die sich durch die technische Abwicklung der Gesamtmaßnahme (mitz realisiert den Erweiterungsbau mit Mitteln aus der Gemeinschaftsaufgabe Ost) ergeben haben, sind 2004 von der Fraunhofer-Gesellschaft darüber hinaus Mittel von über 1 Mio Euro für Bauleistungen bereitgestellt worden. Zur Umsetzung einer Erweiterung des Anlagenkonzeptes für die Polymerverarbeitung wurde eine weitere Million Euro an Investitionsmitteln wurden von der FhG beigestellt.

Nach dem erfolgreichen Abschluss der Arbeiten zum Extended Basic Engineering durch das für die Erarbeitung der ingenieurtechnischen Anlagenplanung vertraglich gebundene Unternehmen EPC-Technology Ende 2003 sind im Sommer 2004 die ingenieurtechnischen Planungsleistungen mit dem Detail-Engineering abgeschlossen worden. Parallel dazu erfolgte die Erarbeitung der technischen Spezifikationen für die über 300 Hauptausrüstungen, ca. 840 Feldinstrumente und sechs Leistungsgewerke sowie die technische Abwicklung der Bestellvorgänge für 75 Ausrüstungslose und sechs Leistungsverzeichnisse. Bis zum Jahresende sind ca. 95% der Hauptausrüstungen und 90% der Feldinstrumente geliefert worden.

Wegen erheblicher Probleme im Baufortschritt bei der Realisierung des Erweiterungsbau des Merseburger Innovations- und Technologiezentrums, in dem das Fraunhofer Pilotanlagenzentrum neben vorwiegend kleineren Unternehmen Hauptmietpartner sein wird, erfolgte die

Freigabe des Technikgebäudes für den Beginn der Montageleistungen erst Mitte August 2004. Die Fertigstellung der Gesamtbaumaßnahme ist uns seitens des mitz nunmehr für Ende des I. Quartals 2005 angekündigt worden. Seit dem Beginn der unter Fraunhofer-Leitung stehenden Realisierungsphase durch die entsprechenden Leistungsgewerke im August ist bis zum Jahresende ein erheblicher Montagefortschritt erreicht worden. So wurden bis zum Jahresende ca. 85% der Ausrüstungen eingebracht, die Verrohrung der Anlagen (ca. 1000 Rohrleitungen unterschiedlichster Dimensionierung) hat begonnen, die vorbereitenden Arbeiten zur Verlegung der Kabeltrassen, zur Montage der elektrischen Anlagen (Schaltschränke) und zur Installation der Prozessleittechnik sind abgeschlossen. Die technische Fertigstellung der Syntheselinien und die Teilfertigstellung des Polymerverarbeitungstechnikums wird deshalb zeitnah zur bauseitigen Fertigstellung der Gebäudekomplexe erfolgen können.

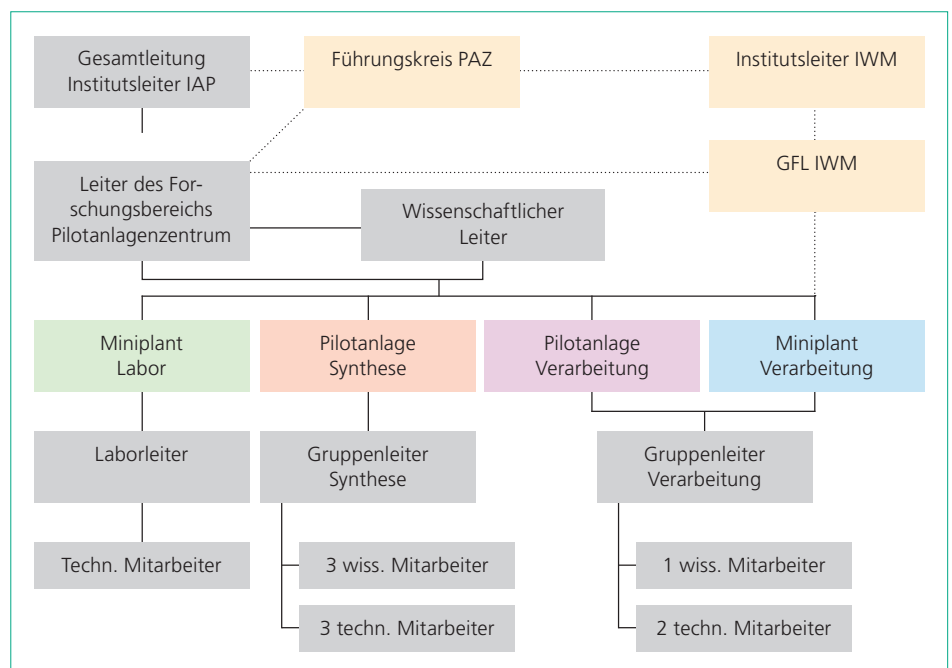
### Kontakt



**Dr. Mathias Hahn**  
 Leiter des Pilotanlagenzentrums  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 20  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00  
 E-Mail: mathias.hahn@iap.fraunhofer.de

Pilotanlagenzentrum für  
 Polymersynthese und -verarbeitung PAZ  
 ValuePark A 74  
 06258 Schkopau

Abb. 2 Organisationsstruktur



## Details zu den technischen Anlagen

Für die Entwicklung der Technik steht ein dreigeteiltes Gebäude mit einer Grundfläche von ca. 1000 m<sup>2</sup>, bestehend aus dem Synthesetechnikum (3 Ebenen, ca. 600 m<sup>2</sup> Grundfläche), der Technikmittelspange und dem Verarbeitungstechnikum (ca. 300 m<sup>2</sup> Grundfläche), zur

Verfügung. Im dreietagigen Gebäudekomplex Synthesetechnikum wird nordseitig die Hochviskostechnik mit den Linien Lösungs-, Massepolymerisation, sowie Reaktivextrusion gestaltet, südseitig werden die Linien der Niedrigviskostechnologien (diskontinuierliche und kontinuierliche Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Gasphasenreaktionen und Rührkesselkaskade) in-

stalliert. Integriert sind unterschiedliche Finishingfacilities wie Nassgranulierung, Zentrifuge, Band-, Sprüh- und Fließbett-trocknung, sowie periphere Anlagen (Vakuumstufen, Abwasserneutralisation und Abgasverbrennung). Mit Ausnahme der diskontinuierlichen Emulsionspolymerisationslinie, die über eine dezentrale Steuerung verfügt, werden alle Linien über ein zentrales Prozessleitsystem,

Abb. 1 Hauptausrüstung und technische Parameter im Pilotanlagenzentrum/Synthese

| Linie                           | Hauptausrüstung                 | Nummer | Druckbereich | Temperaturbereich | Arbeitsvolumen | Mögliche Produkte             |
|---------------------------------|---------------------------------|--------|--------------|-------------------|----------------|-------------------------------|
| Lösungspolymerisation           | Reaktor                         | C 2110 | -1 – 30 bar  | -25 – 350 °C      | 450l           | S-Rubber                      |
|                                 | Koppler                         | C 3110 | -1 – 30 bar  | -25 – 350 °C      | 450l           | Polyolefine                   |
|                                 | Einwellenknetter                | C 2610 | -1 – 9 bar   | 0 – 350 °C        | 80l            |                               |
|                                 | Doppelwellenknetter             | C 3610 | -1 – 9 bar   | 0 – 350 °C        | 180l           |                               |
|                                 | Absacker                        | X 6610 |              |                   |                | Kautschukkrümel               |
| Massepolymerisation             | Vorpolymerisator                | C 2210 | -1 – 30 bar  | 0 – 330 °C        | 600l           | PA                            |
|                                 | Veresterungsreaktor (PET)       | C 3210 | -1 – 7 bar   | 0 – 330 °C        | 750l           | PET                           |
|                                 | Nachkondensator                 | C 4610 | -1 – 7 bar   | 0 – 330 °C        | 750l           |                               |
|                                 | Nass-Granulierer                | X 6210 |              |                   |                | Granulat                      |
| Kontin. Emulsionspolymerisation | Polymerisationskessel           | C 2310 | -1 – 40 bar  | -15 – 200 °C      | 400l           | E-PVC                         |
|                                 | Stripper                        | B 5310 | -1 – 10 bar  | 0 – 200 °C        | 400l           |                               |
|                                 | Sprühtrockner ohne Aufarbeitung | T 6310 |              |                   |                | Pulver<br>wässrige Dispersion |
| Hydrierreaktor                  | Hydrierreaktor                  | C 2710 | -1 – 100 bar | 0 – 300 °C        | 450l           | hydrierte Polystyrol-         |
|                                 | Koagulator                      | B 5110 | -1 – 16 bar  | 0 – 200 °C        | 450l           | Folgeprodukte                 |
|                                 | Bandtrockner                    | T 6110 |              |                   |                | Polymer crumbles              |
| Disk. Emulsion                  | Reaktor                         | C 4410 | -1 – 30 bar  | 0 – 150 °C        | 200l           | E-Rubber<br>Acrylatdispersion |
| Suspensionspolymerisation       | Reaktor 1.4435                  | C 2510 | -1 – 40 bar  | -15 – 200 °C      | 600l           |                               |
|                                 | Strippkolonnen 1.4462           | C 2110 | -1 – 40 bar  | 0 – 200 °C        | 180l           | S-PVC                         |
|                                 | Zentrifuge                      | C 2110 |              |                   |                | weitere Susp. polym.          |
|                                 | Fließbett-trockner              | C 2110 |              |                   |                |                               |
| Kaskade                         | 3 Reaktoren                     | C 3510 |              |                   | 40l            |                               |
|                                 |                                 | C 3520 | -1 – 16 bar  | -15 – 250 °C      | 40l            |                               |
|                                 |                                 | C 3530 |              |                   | 40l            |                               |

welches in der Mittelspange des Technikgebäudes untergebracht wird, betrieben. Grundidee beim Design der Syntheselinien des Synthesetechnikums ist eine modulare Konzeption unter sinnvoller Mehrfachnutzung einiger Module. Mit dieser Konzeption ist es gelungen, in dem vorgegebenen finanziellen Rahmen sieben Syntheselinien zu realisieren. Einen Überblick über die Hauptausrüstungen der einzelnen Syntheselinien und deren Leistungsparameter gibt das *Abb.1* wieder.

Die technische Anlagenausrüstung für das Polymerverarbeitungstechnikum fokussiert auf die Herstellung von Polymercompounds. Als Module werden Anlagen mit unterschiedlichen Leistungsparametern installiert wie ein Injection Moulding Compounder (IMC KM 1300-14000, Krauss Maffei), oder die Compoundieranlage ZE 40 (Berstorff).

### Organisation

Das Pilotanlagenzentrum ist ab 1. Juli '03 als selbständiger Forschungsbereich des Fraunhofer IAP geführt. Mit der in *Abb. 2* dargestellten fachlichen Strukturierung des Bereiches und dessen organisatori-

scher Verzahnung mit dem Fraunhofer IWM soll abgesichert werden, dass die zu erwartenden komplexen Aufgabenstellungen erfolgreich bearbeitet werden können. Nach wie vor ist der Realisierungsfortschritt des PAZ im Jahre 2004 mit einer begrenzten Anzahl an Mitarbeitern bestritten worden, für die Arbeiten zur Konfiguration des Prozessleitsystems wurde der Bereich ab September mit einem Diplomingenieur (FH) für Prozessleittechnik ergänzt. Mit dem erwarteten Termin der Fertigstellung erfolgt die Besetzung der restlichen in *Abb. 2* ausgewiesenen Stellen. Die Ausschreibungsverfahren sind am Jahresende begonnen worden.

### Fachliche Schwerpunkte

Neben direkter Industrie-Auftragsforschung wird auf die Umsetzung eigener innovativer Ideen orientiert. Schwerpunkt bildet hierbei vorerst die konsequente Nutzung der innovativen Knettechnologie, siehe *Abb. 3*. Angearbeitete Projektideen betreffen den Bereich RFC (rubber filled composites) auf der Basis von Lösungskautschuk, sowie die Entwicklung von innovativen Pulverprodukten über

neuartige Synthesetechnologien im Bereich wasserlöslicher Polymerer. Im Bereich der RFC-Technologie steht die konsequente Vermeidung einer wässrigen Phase im Fokus, was neben verbesserten Eigenschaftsprofilen auch zu energetischen Vorteilen des Verfahrens gegenüber der heute praktizierten Technologie führen sollte.

Obwohl aus vielen Anwendungsbereichen von synthetischen Flockungsmitteln gefordert, besitzen Pulverproduktqualitäten derzeit einen außerordentlich geringen Marktanteil. Durch Kombination des klassischen Heterophasenpolymerisationsprozesses mit nachgeschalteter Knettechnologie wollen wir neben Umsetzung einer innovativen Synthesetechnologie auch auf die Verbesserung der Produkteigenschaften durch variable Möglichkeiten bei Postreaktionen im Knetter zielen. Seitens der Materialsysteme bilden Composite – Faserstoffe/Partikel, Polymere, Additive – einen Schwerpunkt. Umfassende Untersuchungen zum Einfluss neuer Materialsysteme auf die Composite- und Bauteileigenschaften sind vorgesehen. Dabei stellt die komplexe Bewertung zum Einfluss der Verarbeitungstechnologie (insbesondere Extruder/Schneckenkonfiguration, Anguss, Werkzeuge) auf die Kennwerte im Mittelpunkt des Interesses.

**C2610 Einwellenknetter**  
**C3610 Doppelwellenknetter**

Die Aggregate sind einzeln und in Reihe schaltbar.



*Abb.3* Beispiele für den Einsatz von Hochviskostechnik

## Der Fraunhofer-Verbund Werkstoffe Bauteile

### Vom Werkstoff zum Produkt

Materialforschung in der Fraunhofer-Gesellschaft umfasst die gesamte Wertschöpfungskette von der Entwicklung neuer und Verbesserung bestehender Materialien über die Herstelltechnologie im industrienahen Maßstab, die Charakterisierung der Eigenschaften bis hin zur Bewertung des Einsatzverhaltens in Bauteilen und Systemen.

### Der Verbund

Im Fraunhofer-Verbund Werkstoffe Bauteile haben sich elf Fraunhofer-Institute mit vorwiegend materialwissenschaftlicher Ausrichtung zusammengeschlossen. Das Spektrum der aktuellen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten reicht von Maschinenbau, Produktions-, Verkehrs- und Bautechnik, Energie- und Umwelttechnik über Mikroelektronik und Optik bis hin zur Medizintechnik. Innerhalb des Verbundes steht Fraunhofer-Know-how für die gesamte technologische Kette zur Verfügung – angefangen bei der Werkstoffentwicklung auf molekularer Ebene bis hin zum Prototyp eines Bauteils. Moderne numerische Simulationstechniken unterstützen und beschleunigen die experimentellen Entwicklungen, innovative Methoden zur zerstörungsfreien Werkstoff-Prüfung und zur Prüfung der Betriebsfestigkeit erhöhen die Zuverlässigkeit von Werkstoffen, Bauteilen und Systemen.

Ein wichtiges Ziel ist auch, die Zusammenarbeit in der Fraunhofer-Gesellschaft über die Verbundgrenzen hinaus zu fördern. So konnte in diesem Jahr ein gemeinsames Positionspapier der gesamten Fraunhofer-Gesellschaft zur Materialforschung für das Bundesministerium für Bildung und Forschung erarbeitet werden. Speziell mit dem Fraunhofer-Verbund

Informations- und Kommunikationstechnik bestehen gute Kontakte, so ist beispielsweise das Fraunhofer ITWM ständiges Gastmitglied im Verbund Werkstoffe, Bauteile.

### Serviceangebote des Fraunhofer-Verbunds Werkstoffe, Bauteile

- Problemanalyse
- Beratung
- Rentabilitätsstudien/Kalkulationen
- Machbarkeitsstudien
- Implementierung der Projektergebnisse
- Material- und Werkstoffsimulation oder Testen
- Prototyp-Herstellung bis zur Produktion in kleinem Umfang
- Prozessanalyse und Adaption
- Workshops, Seminare

### Die Institute

- Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP
- Fraunhofer-Institut für Kurzzzeitdynamik, Ernst-Mach-Institut, EMI
- Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT
- Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung IFAM
- Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe IKTS
- Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC
- Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
- Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM
- Fraunhofer-Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren IZFP
- Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit LBF
- Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut WKI

### Sprecher des Verbundes

**Prof. Dr. Gerd Müller**  
Fraunhofer ISC  
Stellvertretender Sprecher:  
Dr. Ulrich Buller  
Fraunhofer IAP

### Ansprechpartner für Anfragen

**Marie-Luise Righi**  
Fraunhofer ISC  
Neunerplatz 2  
97082 Würzburg  
Tel. +49 (0) 931 / 41 00 - 128  
Fax +49 (0) 931 / 41 00 - 199  
E-Mail: righi@isc.fraunhofer.de



## Der Fraunhofer-Themenverbund Polymere Oberflächen – POLO

### Funktionelle Oberflächen und Schichten

Sie suchen für Ihre Entwicklungsidee die passende Technologie und das Know-how: in der gebündelten Kompetenz von sieben Fraunhofer-Instituten finden Sie die richtigen Partner für interdisziplinäre Forschung und kreative Lösungsansätze. Wir bieten Ihnen die gesamte Entwicklung von der ersten grundlegenden Untersuchung bis hin zur Skalierung und Automatisierung der Prozesse. Das Ergebnis sind Produkte, die sich durch hohe Funktionalität bei minimalen Einsatz von Material und reduziertem Verarbeitungsaufwand auszeichnen. Unsere Systemlösungen bedeuten für Sie einfache Projektkoordination, kurze Wege, Zeit- und Kostenersparnis.

#### *Oberflächen mit Barrierefunktion*

Schichtsysteme auf Polymerfolien eignen sich zur Herstellung von flexiblen Materialien mit extrem hohen Sperreigenschaften gegenüber Gasen, Wasserdampf und anderen Substanzen.

Beispiele dafür sind:

- Verpackungsfolien für hochwertige technische Produkte mit langen Lagerdauern unter kritischen klimatischen Bedingungen
- Einkapselungsfolien für Solarmodule
- thermische Isolationsmaterialien
- dichte Membranen für spezielle Installationen, z.B. in chemisch aggressiven Medien
- Einkapselungs- und Trägermaterialien für flexible Displays auf Basis von Flüssigkristallanzeigen (LCDs) und organischen Emittern (OLEDs).

#### *Oberflächen mit mechanischen Schutzfunktionen*

- Abrasionsfeste Folien als Komponenten für Displays (»touch-screen«-Anwendungen)

#### *Oberflächen mit antimikrobiellen Funktionen*

Antimikrobiell wirksame Polymeroberflächen verhindern die Anlagerung von Mikroorganismen, hemmen sie im Wachstum oder töten Sie ab.

Beispiele hierfür sind:

- Folien für antimikrobiell wirksame Verpackungen
- Leitungssysteme, Bauteile und Anlagen in der Medizintechnik
- Textilien für Verkehrsmittel, für Lüftungs- und Filtersysteme sowie für Sportkleidung
- Leitungssysteme für den Hoch- und Tiefbaubereich und die Reinraumproduktion
- Spezialpapiere
- Oberflächen von medizinischen Geräten

#### *Oberflächen mit Indikatoren*

- Indikatoren für spezielle Substanzen in Folienverbänden (Indikatoren für Sauerstoff, oxidative Abbauprodukte.)
- für transparente, flexible Verpackungen

#### *Vielfältige Einsatzmöglichkeiten:*

Die große Eigenschaftsvielfalt der funktionalisierten Werkstoffe bietet zahlreiche Einsatzmöglichkeiten z. B. für Anwendungen in der:

- Elektronik und Optoelektronik
- Solartechnik
- Verkehrstechnik
- Sensortechnik
- Hoch- und Tiefbautechnik
- Medizintechnik
- Chemischen Verfahrenstechnik
- Verpackungstechnik

#### *Die Institute*

Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP  
 Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC  
 Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP  
 Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM  
 Fraunhofer-Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik IGB  
 Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA  
 Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV

#### Kontakt



#### **Dr. Andreas Holländer**

Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 14 04  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00  
 E-Mail: andreas.hollaender@iap.fraunhofer.de

#### Sprecherin des Verbundes:

Dr. Sabine Amberg-Schwab  
 Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC  
 Telefon: +49 (0) 931 / 41 00 - 620  
 E-Mail: sabine.amberg@isc.fraunhofer.de

#### POLO-Management:

Dr. Matthias Ueltzen  
 Telefon: +49 (0) 392 05 - 92 20  
 E-Mail: ueltzen@polo.fraunhofer.de  
 Dr. Helmut Erhart  
 Telefon: +49 (0) 48 93 - 161 11  
 Fax: +49 (0) 48 93 - 161 13  
 E-Mail: erhart@polo.fraunhofer.de

## Habilitation

### Anorganische Salzhidratschmelzen – ein unkonventionelles Löse- und Reaktionsmedium für Cellulose

Dr. Steffen Fischer

Im Rahmen der Untersuchungen konnten zunächst Salzhidraten bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit auf Cellulose klassifiziert werden. Dabei kann die Reaktion zwischen Cellulose und der Salzhidratschmelze zu einer Verteilung, Zersetzung, Quellung oder zur Lösung des Polymers führen. Unter einer Vielzahl von neuen Quellungs- und Lösemitteln, welche als Resultat der Untersuchungen vorliegen und die zur Verfügung stehenden Systeme erheblich erweitern, sind die kongruent schmelzenden Salzhidraten  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hervorzuheben. Diese Systeme sind in der Lage, Cellulose ohne Aktivierung faserfrei innerhalb kurzer Zeit zu lösen. Für die Lösefähigkeit einer Schmelze sind die spezifischen Koordinationsverhältnisse in der Hydratschmelze, der Wasseranteil sowie die Acidität von Bedeutung. Der Lösungszustand von Cellulose in einer Salzhidratschmelze wurde mit Hilfe der Lichtstreuung untersucht. Cellulose ist in den Schmelzen  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in aggregierter Form gelöst. Die Lösungsstrukturen von Cellulose in dem sauren  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und den basischen NMMO-Lösungen sind vergleichbar. Unter Verwendung der  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie konnte der chemische Zustand von Cellulose in Salzhidratschmelzen näher beschrieben werden. Im gelösten Zustand liegt keine partielle Substitution an den Hydroxylgruppen vor, die Hydratschmelzen können in die Gruppe der nichtderivatisierenden Lösemittel für Cellulose eingeordnet werden. Die  $^7\text{Li}$ - $^1\text{H}$  HOESY NMR Spektroskopie erbrachte den Beweis für eine direkte Wechselwirkung zwischen Cellulose und den Lithiumkationen, wobei die Hydroxylgruppen an C-2 und C-3 bevorzugt am Kation koordinieren, die an C-6 gebundene

Hydroxylgruppe ist nicht in die Wechselwirkung einbezogen. Im gelösten Zustand befindet sich Cellulose in den Hydratschmelzen in einem amorphen Zustand, wobei die Wasserstoffbrücken aufgespalten sind. Aus dem amorphen Zustand im Salzhydrat erfolgt die Regeneration von Cellulose II durch Entfernen des Salzes. Die regenerierte Cellulose zeigt charakteristische strukturelle Veränderungen in Abhängigkeit vom verwendeten Salzhydrat. In Folge des Lösevorgangs kann eine Verringerung der Molmasse festgestellt werden, welche zum einen durch die Hydratschmelze bestimmt wird, zum anderen durch die Lösezeit, die Temperatur sowie die Molmasse der eingesetzten Cellulose. Die Morphologie von regenerierter Cellulose, welche durch die Anordnung der Cellulosefibrillen bestimmt ist, kann unter Verwendung verschiedener Salzhidraten sowie in Abhängigkeit des verwendeten Abkühlregimes in weiten Grenzen eingestellt werden. Neben der Applikation für Löse- und Regenerationsprozesse von Cellulose sind Salzhidratschmelzen auch als effektive Reaktionsmedien zur chemischen Modifizierung einsetzbar, was für eine Vernetzung sowie Veresterung gezeigt werden konnte. Die Synthese von Carboxymethylcellulose kann sowohl in einer lösenden als auch in einer quellenden Hydratschmelze erfolgen. Die Produkte zeichnen sich durch hohe Substitutionsgrade sowie eine statistische Verteilung entlang der Polymerkette aus. Die Veresterung unter Bildung von Celluloseacetat kann in Thiocyanatschmelzen durchgeführt werden. Der erreichte Substitutionsgrad wird durch die molaren Verhältnisse bei der Reaktion sowie durch die Reaktionszeit bestimmt. Salzhydratschmelzen sind geeignet, synthetische Polymere zu lösen. In der Thiocyanatschmelze sind Polymermischungen von Cellulose und Polyacrylnitril hergestellt worden. Die Struktur und die Eigenschaf-

ten der erhaltenen Polymerblends sind mit temperaturmodellierter DSC sowie FT-Ramanspektroskopie untersucht worden. Sowohl der Gang der Glasübergangstemperaturen als auch die Intensitätsverhältnisse im Ramanspektrum zeigen eine Wechselwirkung bis zur molekularen Ebene an.

## Promotion

### »Synthesis of new ionic functional polymers by free radical polymerization via the RAFT process«

*Jean-François Baussard*

Within the emerging methods of controlled free radical polymerization, the Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT) process has been recently established as a powerful technique to synthesize standard polymers with controlled characteristics (narrow polydispersity and predictable molar masses). This method is now employed to synthesize well-defined, reactive precursor polymers that are subsequently converted into specialty polymers such as fluorescent-labeled polycations. Those are suitable for Electrostatic Self-Assembly (ESA). The observation of the Förster Resonance Energy Transfer (FRET) in such films is established, contributing to the understanding of the self-organization during thin film growth.

The RAFT process using Benzyl Dithiobenzoate (BDTB) is shown to enable the control of the free radical polymerization of vinylbenzyl chloride (VBC). The high tolerance of the method to functional groups allows the preparation of such reactive polymers with narrow polydispersities and predictable molar masses. The well-defined precursors are easily converted, for instance, to polycations. Also they are easily functionalized by fluorophores, here by derivatives of coumarin and perylene. The fluorophores, as pendent side chains, served as label to investigate the alternating deposition process, while the influence of molecular variations on the self-assembly can be systematized. Furthermore, when using complementary fluorophores, Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) studies in organized media become possible.

The alternating deposition cycles are followed by UV-Vis spectroscopy, ellipsometry, and X-Ray reflectivity. Regular growth is observed for three complementarily labeled polycations. Noteworthy, fluorescence and UV-Vis studies reveal the formation of large fluorescent dye aggregates for one coumarin and for the perylene derivative in the ESA multilayers. When these polycations are used in mixed thin films, Förster Resonance Energy Transfer (FRET) between fluorophores is observed. The non-radiative nature of the energy transfer was confirmed by fluorescence decay time measurements.

## Wissenschaftliche Zusammenarbeit

### Fraunhofer-Institute

Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik IOF, Jena

Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit LBF, Darmstadt

Fraunhofer-Institut für Biomedizinische Technik IBMT, St. Ingbert

Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT, Pfinztal

Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl und Plasmatechnik FEP, Dresden

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik IGB, Stuttgart

Fraunhofer-Institut für Rechnerarchitektur und Softwaretechnik FIRST, Berlin

Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST, Braunschweig

Fraunhofer-Institut für Silikatforschung ISC, Würzburg

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg

Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising

Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik IWM, Institutsteil Halle

Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration IZM, Berlin

### Universitäten und Hochschulen

Brandenburgische Technische Universität, Cottbus, Angewandte Physik-Sensorik

Fachhochschule Flensburg, Institut für Verfahrenstechnik

Fachhochschule Merseburg

Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Institut für Organische und makromolekulare Chemie

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,

Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, Institut für Pharmazeutische Biologie

Technischen Universität Berlin, Hermann-Föttinger-Institut für Strömungsmechanik

Universität Kassel, Institut für Werkstofftechnik

Universität Mainz, Makromolekulare Chemie

Universität Düsseldorf, Makromolekulare Chemie

Universität Potsdam, Institut für Physik

### Andere Forschungseinrichtungen

Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung, Detmold, Institut für Getreide-, Kartoffel- und Stärketechnologie

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik, Teltow

Institut für Polymerforschung, Dresden

Institut für Polymerwerkstoffe e.V., Merseburg

MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Potsdam-Golm

MPI für Polymerforschung, Mainz

### Auslandsbeziehungen

Auburn University, Auburn, AL, USA, Textile Engineering Dpt.

Ecole Normale Supérieure, Paris (Frankreich)

Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (Schweiz)

Polnische Akademie der Wissenschaften, Institut für Kohlechemie, Gliwice (Polen)

Southern Regional Research Center, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, New Orleans, LA, USA

Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve (Belgien)

Université Claude Bernard Lyon I (Frankreich)

University of Helsinki (Finnland)

Universität Opole (Polen)

### Internationale Gäste

Unindustria Treviso  
5. Oktober 2004

### Veranstaltungen

86. Bunsenkolloquium  
Organische Festkörperelektrochemie:  
Grundlagen und Anwendungen  
31. März 2004, Golm

### Mitarbeit in Fachorganisationen und Gremien

Das Fraunhofer IAP ist Mitglied in folgenden Vereinen bzw. Arbeitsgemeinschaften:

Landesvereinigung außeruniversitärer Forschung in Brandenburg (LAUF) e.V.

Polykum e.V., Fördergemeinschaft für Polymerentwicklung und Kunststofftechnik in Mitteldeutschland

VDMA Organic Electronic Association

Dr. U. Buller  
Stellvertretender Vorsitzender der Fachgruppe »Waschmittelchemie« der Gesellschaft deutscher Chemiker (GDCh) e.V.

Dr. U. Buller  
2. Vorsitzender der Vereinigung der Seifen-, Parfüm- und Waschmittelfachleute SEPAWA e.V.

Dr. U. Buller  
Mitglied des wissenschaftlichen Beirates des Kompetenzzentrums Kunststoffe Schwarzheide

Dr. U. Buller  
Mitglied im Kuratorium des Instituts für Angewandte Chemie, Berlin-Adlershof e.V. (ACA)

Dr. U. Buller  
Mitglied im Berlin-Brandenburgischen Verband für Polymerforschung e.V.

Dr. U. Buller  
Mitglied des Kuratoriums der Technologiestiftung Brandenburg

Dr. U. Buller  
Mitglied des Vorstandes des Kunststoffnetzwerks Brandenburg KUBRA e.V.

Dr. U. Buller  
Beirat für Wissen- und Technologietransfer des Ministerpräsidenten des Landes Brandenburg

Dr. R. Danz  
OpTec Berlin-Brandenburg, Berlin

Dr. C. Fanter  
Normenausschuss Bauwesen (NABau) des DIN,  
NABau-AA 11.42.08 »Oberflächenmessverfahren«

Dr. H.-P. Fink  
Advisory Board der Zeitschriften »Cellulose« und  
»Cellulose Chemistry and Technology«

Dr. H.-P. Fink  
Mitglied im Berlin-Brandenburgischen Verband  
für Polymerforschung e.V.

Dr. H.-P. Fink  
Forschungskuratorium der Forschungsvereinigung  
Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen

Dr. H.-P. Fink  
Verein Zellcheming, Fachausschuss Cellulose und  
Cellulosederivate

Dr. H.-P. Fink  
Editorial Board »Carbohydrate Polymers«

Dr. A. Holländer  
Editorial Board »Plasmas & Polymers«

Dr. A. Holländer  
Deutsche Gesellschaft für Plasmatechnologie

Prof. A. Laschewsky  
Mitglied im Berlin-Brandenburgischen Verband  
für Polymerforschung e. V.

Dr. G. Rafler  
Mitglied im Berlin-Brandenburgischen Verband  
für Polymerforschung e. V.

Dr. A. Seeboth  
Mitglied im Gutachterausschuss in der Arbeits-  
gemeinschaft industrieller Forschungs-  
vereinigungen  
»Otto von Guericke« e.V. (AiF)

#### Lehrtätigkeit

A. Laschewsky,  
»Technische Chemie«, Universität Potsdam

A. Laschewsky,  
»Polymerchemie I«, Universität Potsdam

A. Laschewsky,  
»Modern Methods of Polymer Synthesis«,  
Universität Potsdam

A. Laschewsky,  
»Spezielle Aspekte der Polymersynthese«,  
Universität Potsdam

#### Habilitation

Dr. Steffen Fischer  
»Anorganische Salzhidratschmelzen - ein unkon-  
ventionelles Löse- und Reaktionsmedium für  
Cellulose«  
Technische Universität Freiberg, Oktober 2003

#### Dissertationen

Jean-François Baussard,  
»Synthesis of new ionic functional polymers by  
free radical polymerization via the RAFT process«  
Université catholique de Louvain, Januar 2004.

#### Diplomarbeiten

A. Erdmann  
Präparation und Charakterisierung ultradünner  
Polyelektrolytfilme  
TFH Berlin / Universität Potsdam

#### Institutskolloquien

Prof. Dr. V.N. Bliznyuk,  
College of Engineering & Applied Sciences,  
Western Michigan University  
»Surface Structure and NanoThermoMechanics  
of Thin Polymer Films«, 11. Mai 2004

Prof. Dr. Jim Johnston,  
Victoria University of Wellington, New Zealand  
»Nano-structured Calcium Silicate and Conduc-  
ting Polymer Composites:  
New Products and Technology Platforms«,  
21. Juni 2004

Dr. Sabu Thomas  
School of Chemical Sciences, Mahatma Ghi  
University, India  
»Polymer Nanocomposites«, 25. Juni 2004

Dr. Patrick Navard  
Centre de Mise en Forme des Matériaux/  
Materials Processing Centre, Ecole des Mines  
de Paris  
»Dissolution, crystallisation and regeneration of  
cellulose in N-methylmorpholine N-oxide«,  
9. November 2004

Dr. Aurica Farcas  
»Petru Poni« Institute of Macromolecular  
Chemistry Iasi, Romania  
»Supramolecular chemistry: New Pseudotaxa-  
nes/ Polyrotaxanes and self-assembly with poly-  
mers«, 16. November 2004

Prof. Dr. Claus D. Eisenbach  
Universität Stuttgart  
»Molekulare Verstärkung in Stäbchen/Knäuel  
Ionomerblends«, 14. Dezember 2004

#### Networks

Fraunhofer IAP  
Partner im EU-Network of Excellence »European  
Polysaccharide Network«, neben weiteren Part-  
nern aus Finnland, Niederlande, Deutschland,  
Österreich und Rumänien

NEMO-Netzwerk Funktionale Polymere für elek-  
trische und optische Bauelemente

#### Messen

5<sup>th</sup> Global Wood and Natural Fibre Composites  
Symposium  
27.– 28. April 2004, Kassel

6<sup>th</sup> World Surfactants Congress CESIO  
20. – 23. Juni 2004, Berlin

SEPAWA-Kongress  
6.– 8. Oktober 2004, Würzburg

K 2004  
20.– 27. Oktober, Düsseldorf  
Fraunhofer Gemeinschaftsstand  
Exponate des Fraunhofer IAP:  
– neue Rayon-basierte Verbundwerkstoffe  
– Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für Polymer-  
synthese und –verarbeitung Schkopau  
– Mikrokapseln  
– Thermochrome Kunststoffe



## Publikationen und Präsentationen

### Publikationen

- J. Barche, S. Janietz, M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern  
Crosslinked liquid crystalline materials – A possible strategy to ordered organic semiconductors  
*Chem. Mat.* 16, 2004, 4286–4291
- J.-F. Baussard, J.-L. Habib-Jiwan, A. Laschewsky, M. Mertoglu, J. Storsberg  
New Chain Transfer Agents for Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerisation in Aqueous Media. 1.: Synthesis and Stability in Water.  
*Polymer* 45 (2004) 3615–3626
- A. K. Bledzki, H.-P. Fink, K. Specht  
Unidirectional Hemp and Flax EP- and PP-Composites: Influence of Defined Fiber Treatments  
*Journal of Applied Polymer Science*, 93 (2004) 2150–2156
- J. Bohrisch, M. Hahn, A. Maedler, M. Stoll, A. Laschewsky  
Controlled Thermally Induced Liberation of Aqueous Solvent Mixtures from Polymeric Gel Particles  
*Polym. Mat. Sci. Eng.* 90 (2004) 360–361
- J. Bohrisch, W. Vorwerg, S. Radosta  
Development of Hydrophobic Starch, *Starch/Stärke* 56 (2004) 322
- A. Büchtemann, R. Dietel  
Infrared spectroscopic study of the molecular orientation in LB-multilayers of an amphiphilic oxadiazole, *Vibrational Spectroscopy* 34 (2004) 205–219
- H.-P. Fink, P. Weigel, O. Geiger, M. Busch  
Neue Commodity-Verbundmaterialien unter Verwendung von Cellulose regeneratfasern  
*Technische Textilien*, 47 (2004) 126–130
- H.-P. Fink, A. Bohn, M. Pinnow, J. Kunze  
Determination of the fiber fraction of cellulose-polypropylene composites  
*Proceedings of the 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, 27.–28.04.2004*
- H.-P. Fink, P. Weigel, J. Ganster, R. Rihm, J. Puls, H. Sixta, J. C. Parajo  
Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part II: Structure and NMMO processability of the pulps, *Cellulose* 11 (2004) 85–98
- S. Fischer  
Unconventional solvents for cellulose  
*Lenzinger Berichte* 83 (2004) 71
- D. Goldmann, D. Janietz, C. Schmidt, J.H. Wendorff  
Columnar Liquid Crystalline Phases through Hydrogen Bonding and Nanoscale Segregation  
*J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1521
- D. Goldmann, A. Nordsieck, D. Janietz, T. Frese, C. Schmidt, J.H. Wendorff  
Smectic and Columnar Liquid Crystalline Phases through Charge-Transfer Interactions  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 411 (2004) 337
- A. Grafe, D. Janietz  
Glass Forming Nematic-Discotic Oligomesogens  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 411 (2004) 477
- A. Holländer  
Labelling techniques for the chemical analysis of polymer surfaces  
*Surface and Interface Analysis*, 36/ 8 (2004) 1023–1026
- A. Holländer, J. Thome, M. Keusgen, I. Degener, W. Klein  
Polymer surface chemistry for biologically active materials  
*Applied Surface Science*, 235/ 1-2 (2004) 145–150
- A. Holländer, L. Abhinandan  
Localized deposition of hydrocarbon using plasma activated chemical vapour deposition  
*Thin Solid Films*, 457/2 (2004) 241–245
- Z. E. Ibraeva, M. Hahn, W. Jaeger, L. A. Bimendina, S. E. Kudaibergenov  
Solution properties and complexation of polyampholytes based on N,N-dimethyldiallylammonium chloride and maleic acid or alkyl(aryl) derivatives of maleamic acid  
*Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 2464–2472
- S. Janietz, J. Barche, A. Wedel, D. Sainova  
Poly(-4-hexyl-1,2,4-triazole-4H) an electron semiconducting analogue to regioregular poly(hexylthiophene)  
*Macromol. Chem. Phys.* 205, 2004, 1916–1922
- S. Janietz, D. Sainova, A. Wedel  
Increase the field-effect mobility of regioregular Poly(3-hexylthiophene) by introducing fixed acceptor molecules, *Proceedings SPIE* 2004, 5522, 1–8, Denver
- M. A. Khan, J. Ganster, H.-P. Fink  
Natural and man-made cellulose fiber reinforced hybrid polypropylene composites  
*Proceedings of the 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, 27.–28.04.2004*
- R. v. Klitzing, J. E. Wong, W. Jaeger R. Steitz  
Short range interactions in polyelectrolyte multilayers  
*Current Opinion Colloid Interface Sci* 9 (2004) 158–162
- Hartmut Krüger, Silvia Janietz, Manuel Thesen, Bert Fischer, Armin Wedel:  
n-Type semiconducting polymers as electron acceptors for organic photovoltaics  
*Proceedings SPIE* 2004, 5520–22
- A. Laschewsky, F. Mallwitz, J.-F. Baussard, D. Cochlin, P. Fischer, J.-L. Habib-Jiwan, E. Wischerhoff  
Aggregation Phenomena in Polyelectrolyte Multilayers Made from Polyelectrolytes Bearing Bulky Functional, Hydrophobic Fragments. *Macromol. Symp.* 211 (2004) 135–155
- K. Lettau, A. Warsinke, A. Laschewsky, K. Mosbach, E. Yilmaz, F. W. Scheller  
An Esterolytic Imprinted Polymer Prepared via a Silica-Supported Transition State Analogue.  
*Chem. Mater.* 16 (2004) 2745–2749
- A. Luque, A. Marti, A. Bett, J.A.M. van Roosmalen, W. G. J. H. M. van Sark, K. Barnham, R. Danz, T. Meyer, I. Luque-Heredia u. a.  
»FULLSPECTRUM: A new PV wave of more efficient use of solar spectrum«, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Publikation angenommen
- M. Mende, H.M. Buchhammer, S. Schwarz, G. Petzold, W. Jaeger  
The stability of polyelectrolyte complex systems of poly(diallyldimethylammonium chloride) with different polyanions, *Macromol. Symp.* 211 (2004) 121–133
- R. Wang, H. Schmiedel, B.-R. Paulke  
Isothermal calorimetric titration studies of surfactant interactions with negatively charged, »hairy« latex nanoparticles, *Colloid & Polym. Sci.* 283 (2004) 91–97
- S. Radosta, W. Vorwerg, A. Ebert, A. H. Begli, D. Grüll, M. Wastyn  
Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatisation processes  
*Starch/Stärke* 56(2004) 277–287
- F. Rullens, M. Devillers, A. Laschewsky  
New Regular, Amphiphilic Poly(ampholyte)s: Synthesis and Characterization.  
*Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 1155–1166

- F. Rullens, M. Devillers, A. Laschewsky  
Preparation of simple and mixed nickel and cobalt molybdates using hybrid precursors made from an ordered polymer matrix and inorganic salts. *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 3421–3426
- S. Zaitsev, R. Cartier, O. Vyborov, G. Sokhorukov, B.-R. Paulke, A. Haberland, Y. Parfyonova, V. Tkachuk, M. Böttger  
Polyelectrolyte nanoparticles mediate vascular gene delivery, *Pharmaceut. Res.* 21 (2004) 1656–1661
- S. Schwarz, J. Nagel, W. Jaeger  
Comparison of polyelectrolyte multilayers built up with polydiallyldimethylammonium chloride and poly(ethyleneimine) from salt-free solutions by in-situ surface plasmon resonance measurements *Macromol. Symp.* 211 (2004) 201–216
- H. Sixta, H. Harms, S. Dapia, J.C. Parajo, J. Puls, B. Saake, H.-P. Fink, T. Röder  
Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part I: Preparation, analytical characterization and viscose processability, *Cellulose* 11 (2004) 73–83
- J. Storsberg, A. Laschewsky  
Polymer Surfactants - Novel Active Agents with Exceptional Properties *SÖFW-Journal* 130 (2004) 14–18
- V. Strehmel, H. Kraudelt, H. Wetzel, E. Görnitz, A. Laschewsky  
Free Radical Polymerization of Methacrylates in Ionic Liquids, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 45(1) (2004), 323–324
- A. F. Thünemann, M. Müller, H. Dautzenbe, J.-F. Joanny, H. Löwen  
Polyelectrolyte Complexes, *Advances in Polymer Science* (2004) 166, 113–171
- B. Volkert, F. Loth, W. Lazik, J. Engelhardt  
Highly Substituted Carboxymethyl Starch, *Starch/ Stärke* 56 (2004) 307
- W. Vorwerg, J. Dijksterhuis, J. Borghuis, S. Radosta, A. Kröger  
Film Properties of Hydroxypropyl Starch, *Starch/ Stärke* 56 (2004) 297–306
- C. Völlenkle, S. Weigert, N. Ilk, E. Egelseer, V. Weber, F. Loth, D. Falkenhagen, U. B. Sleytr, M. Sara  
Construction of a Functional S-Layer Fusion Protein Comprising an Immunoglobulin G-Binding Domain for Development of Specific Adsorbents for Extracorporeal Blood Purification *Appl. Environ. Microbiol.* 70 (2004) 1514–1521
- G. Wunderlich, T. Grüning, B.-R. Paulke, A. Lieske, J. Kotzerke  
Tc Labelled Model Drug Carriers - Labelling, Stability and Organ Distribution in Rats *Nucl. Med. Biol.* 31 (2004) 87–92
- Vorträge**
- M. Alisch, J. Andreaus, T. Nimchua, H. Punnapayak, M. Pinnow, W. Zimmermann  
Effect of enzymatic treatment of PET fibres COST Meeting 847, Povo de Varzim, Portugal 11–12 Nov. 2004
- J.-F. Baussard, S. Bruzzano, A. Laschewsky, M. Mertoglu, J. Storsberg  
Kontrollierte freie radikalische Polymerisation mittels RAFT als Zugang zu gut definierten Polyelektrolyten, Fortschritte in der Polymer-synthese - GdCH-Tagung 2004 Fachgruppe Makromolekulare Chemie, Düsseldorf, 15.–16.03.2004
- J. Bohrisch, M. Hahn, A. Mädler, M. Stoll, A. Laschewsky  
Controlled Thermally Induced Liberation of Aqueous Solvent Mixtures from Polymeric Gel Particles 227th ACS National Meeting, Anaheim, 28.03. – 01.04. 2004
- J. Bohrisch  
Umhüllungsmaterialien auf Stärkebasis Treffen des Stärkeverbundes, Krefeld, 02./03.12.2004
- A. Büchtemann, R. Danz  
Preparation of dye-doped polymer plates for solar energy concentrators Meeting »Molecular Based Concepts« (Fullspectrum project), Paris, 11.06.2004 2004
- A. Büchtemann, R. Dietel  
FTIR-spektroskopische Untersuchungen über die Orientierung von dünnen Oxadiazol-Schichten Nicolet User Meeting 2004 zur FT-IR, FT-NIR und Raman-Spektroskopie, Seligenstadt-Froschhausen, 14.–15.10.2004 2004
- U. Buller  
Polytronik – Polymere als Basis einer neuen Elektronik?, VDMA-Kongress »Zukunftstechnologie Polymerelektronik« München-Erding, 28. Oktober 2004
- U. Buller  
Chancen erkennen – Risiken abschätzen – Die unendliche Geschichte von Forschung und Entwicklung Symposium „Strategien für eine nachhaltige Zukunftsgestaltung“, Plastics Europe und BKV, Bonn, 30. November 2004
- R. Danz  
»Intelligente Polymere, Workshop Smart Materials«, Materialica, München, 22.–23.09.2004
- R. Danz  
NEMO-Netzwerk »Funktionale Polymere für elektrische und optische Bauelemente«, Workshop Optische Technologien, Potsdam, 13.11.2004
- C. Dehning, A. Holländer, A.-M. Leventi-Peetz, K. Silmy  
Simulation of a Plasma Enhanced  $\mu$ -jet-CVD Process NAFEMS-Conference, 3.–4. Mai 2004, Wiesbaden
- B. Elling  
Fluoreszenz- und Lasereffekte an dotierten Polymermaterialien Workshop OpTecBB, Potsdam, 19.05.2004
- C. Fanter, F. Loth, S. Fischer  
Chitosan - Production, Modification, Application EUCHIS 2004, Poznan, Poland 31.08.–03.09.2004
- C. Fanter, F. Loth, S. Fischer  
Chitosan - Herstellung, Modifizierung, Anwendung Symposium zum Stand der Anwendung und Forschung von Chitin und Chitosan, Büsum 12./13.05.2004
- H.-P. Fink, A. Bohn, M. Pinnow, J. Kunze  
Determination of the fiber fraction of cellulose-polypropylene composites 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, 27.–28.04.2004
- A. Holländer  
Surface oxidation inside of macroscopic porous polymeric materials 9th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, September 13. – 17.2004
- A. Holländer  
Degradation and Stability of Plasma Polymers The 2nd International School of Advanced Plasma Technology, Villa Monastero, Varenna, Italy, 27.9.–1.10. 2004

- S. Janietz  
Charakterisierung von organischen Materialien mittels CV im Festkörper und deren Anwendung in elektronischen Bauelementen  
87. Bunsenkolloquium, Potsdam, März 2004
- S. Janietz:  
Leuchten, leiten, schalten – HighTech-Kunststoffe auf dem Vormarsch  
HU Berlin, Juni 2004
- S. Janietz, D. Sainova, A. Wedel  
Increase the Field-Effect Mobility of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) by introducing fixed acceptor molecules  
SPIE 49 th, Denver, USA, August 2004
- S. Janietz, J. Barche  
Neue aktive Materialien für OFET's mit Benzthiazoleinheiten  
Kolloquium DFG-Schwerpunkt Potsdam Juli 2004
- Silvia Janietz, Bert Fischer, Armin Wedel  
N-type semiconducting polymers a useful way for electron acceptors in polymer solar cells?, Quantsol-Workshop 2004  
14.–19. März 2004, Bad Gastein, Österreich
- M. A. Khan, J. Ganster, H.-P. Fink  
Natural and man-made cellulose fiber reinforced hybrid polypropylene composites  
5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, 27.–28.04.2004
- Hartmut Krüger  
Polymer electronics at the IAP Potsdam, Kolloquium am ISMAC-CNR Mailand  
12. März 2004, Mailand, Italien
- Hartmut Krüger, Silvia Janietz, Manuel Thesen, Bert Fischer, Armin Wedel  
n-Type semiconducting polymers as electron acceptors for organic photovoltaics  
01.–06. August 2004, Denver, USA
- A. Laschewsky  
Selbstorganisation und Supramolekulare Chemie Leibniz-Kolleg Potsdam, »Evolution in der Chemie«, Potsdam, 12.–13.05.2004
- A. Laschewsky  
Neue Wege zu selbstorganisierenden Polymeren Kolloquium des Sonderforschungsbereichs 448 der DFG: Mesoskopisch strukturierte Verbundsysteme (Mesoscopically Organized Composites), Technische Universität Berlin, Berlin, 18.05.2004
- A. Laschewsky, D. Löttsch, A. Seeboth, J. Storsberg, J. Stumpe  
Stimuli-responsive Polymer Coatings  
European Coating Conference »Smart Coatings III«, Berlin, 07.–08.06.2004
- A. Laschewsky, S. Bruzzano, S. Garnier, M. Mertoglu, G. Pound, K. Skrabania, J. Storsberg  
Stimuli Responsive Amphiphilic Block Copolymers for Aqueous Media  
IUPAC World Congress Macro 2004, Paris (France), 04.–09.07.2004
- A. Laschewsky, P. Hennaux, F. Mallwitz, J.-F. Baussard, J.-L. Habib-Jiwan  
Functional Ultrathin Films of Polyelectrolyte Complexes  
IUPAC World Congress Macro 2004, Paris (France), 04.–09.07.2004
- A. Laschewsky, V. Strehmel  
Free Radical Polymerization of (Meth)Acrylates in Ionic Liquids  
1st International Congress on Functional Acrylates, Istanbul (Turkey), 31.08–04.09.2004
- A. Laschewsky  
Smart self-organizing polymers for aqueous media via controlled free radical polymerization  
Xiangshan Science Conference on Functional Supramolecular Systems: Micro- and Nano-structures as Tools for Materials Science and Biotechnology, Changchun (P.R. China), 17.–20.09.2004
- A. Laschewsky  
Smart self-organizing polymers for aqueous media  
Tsinghua University, Beijing (P.R. China), 22.09.2004
- A. Laschewsky  
Stratégies appliquées aux polymères micellaires à multicompartmentés  
GFP (Groupe Français de Polymères) Symposium on »Polymères et milieux aqueux«, Toulon (France), 23.–25.11.2004
- A. Laschewsky  
New Strategies to Stimuli-Sensitive Polymers  
Kolloquium des Sonderforschungsbereichs 287 der DFG »Reaktive Polymere in nichthomogenen Systemen, in Schmelzen und an Grenzflächen«, Rathen, 04.12.2004
- A. Laschewsky  
Selbstorganisierende amphiphile Polymere: Neue Synthesewege und neue Strukturen  
Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, 07.12.2004
- A. Meyer, A. Ebert:  
Stärkederivate als Phasenvermittler im Kunststoffbereich  
Treffen des Stärkeverbundes II, Krefeld, 02.–03.12.2004
- M. Pinnow, H.-P. Fink, J. Ganster  
An ultrasonic method for the determination of the fiber distribution in nonwovens  
3th global workshop »Bast fibrous plants for healthy life«, Banja Luka, Bosnien Herzegowina, October 24–28, 2004
- S. Radosta, W. Vorwerg, M. Ulbrich  
Papierhilfsmittel für geschlossene Wasserkreisläufe  
Verbundtreffen Modifizierte Stärken II, Krefeld 02.–03.12.2004
- D. Sainova  
Increase of the Charge Carrier Mobility of Poly(3-hexylthiophene) for Applications in Organic Field Effect Transistors  
Kuratoriumsitzung – FhG-IAP, Juni 2004
- A. Seeboth, J. Kriwanek, D. Löttsch, Chun Yin  
Chromogenic Behavior of a Dye-Containing Aqueous Gel Network  
2nd IUPAC International Symposium on Macro- and Supermolecular Architectures and Materials: Functional and Nano-Systems, Missoula, Montana USA 13.–17.06.2004
- Kamel Silmy  
Mikro-Jet CVD  
XI. Erfahrungsaustausch Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen, Mühlleithen, 01.–04. März 2004
- J. Storsberg\*, A. Laschewsky, S. Bruzzano, S. Eichhorn, S. Stapel, M. Gonzalez-Ferreiro, A. Voigt, E. Donath, S. Leporatti, H. Riegler, R. Sczech  
Polymere Haftvermittler zur Verbesserung der Eigenschaften funktionaler Papiere  
2. WING Statusseminar, Bundesministerium für Bildung und Forschung, Bonn, 10.–11. November 2004
- V. Strehmel, H. Kraudelt, H. Wetzel, E. Görnitz, A. Laschewsky  
Free Radical Polymerization of Methacrylates in Ionic Liquids  
227th ACS National Meeting, Anaheim (Calif., USA), 28.03.–01.04.2004
- B. Volkert  
Cellulose Research at FhG-IAP - Chemistry, Physics, Processing and Analytical Tools  
COST E41 workshop, Espoo, Finland, 21.–22.10.2004

- B. Volkert  
Phosphatgruppenhaltige Stärkepolyelektrolyte für neue Anwendungen  
2. Treffen des Stärkeverbundes II, Krefeld, 02. – 03.12.2004
- W. Vorweg, S. Radosta  
Characterization and Modification of Starch  
Southern Regional Research Center, U.S. Department of Agriculture, New Orleans, 17.05.04
- W. Vorweg, S. Radosta  
Molecular Characterisation of Cellulose and Derivatives  
BUCKEYE, Memphis, 19.05.04
- W. Vorweg, S. Radosta  
Molecular and rheological characterisation of cellulose derivatives  
EASTMAN, Kingsport, 20.05.04
- W. Vorweg  
Stärke-basierte Struktur- und Funktionspolymere  
Fachgespräch Spezialpolymere, FNR Gülzow, 13.10.04
- J. Wagner, L.M. Goldenberg, J. Stumpe, E. Görnitz, B.-R. Paulke  
Spektroskopische und diffraktive Messmethoden zur Charakterisierung photonischer Strukturen auf Basis kolloidaler Kristalle  
Arbeitskreis »Photonische Kristalle«, Optence, FH-Giessen-Friedberg, Friedberg, 24.09.2004.
- A. Wedel, S. Janietz, H. Krueger, D. Sainova  
PLEDs and Passive-Matrix Displays Based on Polymer Materials  
Displays and Vacuum Electronics, 3.–4. Mai 2004, Garmisch-Partenkirchen
- A. Wedel, S. Janietz, D. Sainova  
Relation between structure and electronic properties of Poly(3-hexylthiophene) for OFET and diode application, Organic Semiconductor Conference OSC 04, 27.–29. September 2004, Cambridge, UK
- A. Wedel, S. Janietz, D. Sainova, H. Krueger  
New developments in polymer light emitting diodes – on flexible substrates and with triplet emitters; Asia Display and IMID'04, 23.–27. August 2004, EXCO, Daegu, Korea
- Poster**
- D. F. Anghel, R. Steitz, J. E. Wong, S. Garnier, A. Laschewsky, W. Jaeger, A. Heilig, R. von Klitzing  
Effect of electrostatics and hydrophilic/hydrophobic balance on the growth of polyelectrolyte multilayers  
20th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society [Colloquium on »Polyelectrolyte Multilayers«], Prague (Czech Republic), 19.–23.07.2004
- J. Bohrisch, M. Hahn, A. Laschewsky, A. Mädler, M. Stoll  
New Thermo-Sensitive Polymer Systems: Synthesis and Application  
Polydays 2004, Potsdam, 04.–06.10.2004
- S. Bruzzano, C. Wieland, A. Laschewsky, M. Mertoglu, T. Hofe, R. Leinweber  
Polycations as Reference Materials for Aqueous Size Exclusion Chromatographie  
»Polymerwerkstoffe 2004«, Halle/Saale, 29.09.–01.10.2004
- G. Buschle-Diller, M. Inglesby, Y. Wu, C. Fanter  
Surface Energy and Accessibility Measurements on Chemically and Enzymatically Modified Cotton  
227th ACS National Meeting, Anaheim, CA March 28 – April 01, 2004
- R. Danz, A. Büchtemann, C. Jursch, O. Thraenhart  
The fungicidal effect of photodynamic dyes to the growth of wood fungi  
14th Internat. Congress on Photobiology, Jeju, Korea, 10.–15. 06. 2004
- C. Fanter  
Perlcellulose - Ein Trägermaterial für die Enzymimmobilisierung  
DECHEMA/GVC - Jahrestagung 2004, Karlsruhe 12.–14.10.2004
- J. Ganster, H.-P. Fink, P. Weigel  
Improved stiffness and HDT for cellulose man-made fibre reinforced polypropylene  
5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, 27.–28.04.2004
- S. Garnier, P. Hennaux, A. Laschewsky, J. Storsberg  
Novel Amphiphilic Diblock Copolymers: RAFT-Polymerization and Self-Assembly Properties  
Polydays 2004, Potsdam, 04.–06.10.2004
- S. Garnier, P. Hennaux, A. Laschewsky, J. Storsberg  
Novel Amphiphilic Diblock Copolymers: RAFT-Polymerization and Self-Assembly Properties  
GFP (Groupe Français de Polymères) Congress 2004 »Polymères et Milieux Aqueux«, Toulon (France), 23.–25.11.2004
- E. Görnitz, M. Yoldi, B.-R. Paulke, J. Wagner, L. M. Goldenberg, B.-D. Jung, J. Stumpe  
Light diffraction from multilayered latex particle arrays, »Polydays«, Potsdam, 04.–06. 10. 2004
- M. Horn, J. Buchs, D. Janietz  
Novel Triplet-Shaped Liquid Crystals, 32. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Halle 24.–26. 03. 2004
- M. Horn, J. Buchs, D. Janietz  
Molecular Architecture of Novel Three-Block Calamitic Liquid Crystals  
20th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2004), Ljubljana, Slowenien, 04.–09.07. 2004
- A. Kohlmeier, D. Janietz  
Semifluorinated Alkyl Chains in Hydrogen Bonded Supramolecular Mesogens  
32. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Halle 24.–26. 03. 2004
- A. Kohlmeier, D. Janietz  
Supramolecular Mesogens through Hydrogen Bonding and Fluorophobic Effect  
Frontiers in Liquid Crystals and Molecular Self-Assembly, Boulder, USA, 10.–12.06. 2004
- A. Kohlmeier, D. Janietz  
Supramolecular Mesogens through Hydrogen Bonding and Fluorophobic Effect  
20th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2004), Ljubljana, Slowenien, 4.–9.07. 2004
- H. Krüger, S. Janietz, M. Thesen  
Synthesis of soluble copolymers consisting of p- and n-type semiconducting blocks  
Polydays 2004, Potsdam, Oktober 2004
- S. Kubowicz, J.-F. Lutz, A. Thünemann, J.-F. Baussard, A. Laschewsky  
Design and Characterization of Multicompartment Micelles  
Polydays 2004, Potsdam, 04.–06.10.2004
- J. Kunze, H.-P. Fink  
Strukturveränderungen und Aktivierung von Cellulose durch Harnstoff enthaltende Natronlauge  
Zellcheming, Cellulose-Chemiker-Rundgespräch, Wiesbaden, 28. Juni – 1. Juli 2004

- A. Laschewsky, R. Rakotoaly, L. Wattebled  
Oligomeric Surfactants as Novel Type of Amphiphiles, 6. World Surfactant Congress CESIO, Berlin, 20.–23.06.2004
- F. Mallwitz, P. Henaux, A. Laschewsky and J. F. Baussard, J. L. Habib-Jiwan  
Funktionelle und reaktive Polymerfilme durch Schicht-für-Schicht Adsorption von Polyelektrolyten, Makromolekulares Kolloquium Freiburg, Freiburg, 26.–28.02.2004
- M. Mertoglu, A. Laschewsky  
New Water Soluble Transfer Agents for Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization and their Application in Aqueous Solution, Polydays 2004, Potsdam, 04.–06.10.2004
- B.-R. Paulke, W. Härtig, S. Leyke, W. Presber, R.H. Müller  
Core-shell model particles for drug release studies, Polydays, Potsdam, 4.–6.10.2004
- F. Rullens, A. Laschewsky, M. Devillers  
A new precursor route based on hybrid mixtures made from organic polymers and inorganic salts to prepare multimetallic oxides, 4th International Conference on Inorganic Materials, Antwerp (Belgium), 19.–21.09.2004
- D. Sainova, S. Janietz, A. Wedel  
Characterization and properties modification of p- and n-type conjugated polymer materials for field effect transistor applications, 87. Bunsen-kolloquium, Potsdam, März 2004
- D. Sainova, A. Wedel  
On the operation stability of polymer light emitting diodes with red, green and blue emission, DPG Frühjahrstagung, März 2004
- D. Sainova, S. Janietz, A. Wedel  
Improvement of the Field Effect Performance of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) by Introducing Fixed Acceptor Molecules, Potsdam, Polydays 2004, Oktober 2004
- K. Silmy, A. Holländer, A. Dillmann, J. Thömel  
Micro-Jet Plasma CVD with HMDSO/O<sub>2</sub>  
9th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 13.–17.9.2004
- V. Strehmel, H. Wetzel, E. Görnitz, A. Laschewsky  
Free Radical Polymerization of Butylmethacrylate Using Molten Imidazolium Salts as Solvents Fortschritte in der Polymersynthese - GdCH-Tagung 2004 Fachgruppe Makromolekulare Chemie, Düsseldorf, 15.–16.03.2004
- V. Strehmel, H. Kraudelt, H. Wetzel, E. Görnitz, A. Laschewsky  
Physical Properties of Ionic Liquids and their Influence on Free Radical Polymerization of Methacrylates, Bunsentagung 2004, Dresden, 20.–22.05.2004
- W. Vorwerk, S. Radosta  
Physiko-chemische Eigenschaften modifizierter Stärken, 51. SEPAWA Kongress, Würzburg, 05.–08.10.04
- W. Vorwerk, S. Radosta  
Optimisation of the structure of starch for different applications, 227th ACS-Meeting, Anaheim, 28.03.04 – 02.04.04
- J. Wagner, L.M. Goldenberg, B.-D. Jung, J. Stumpe, E. Görnitz, B.-R. Paulke  
Optical Materials Based on 3D Ordered Arrays of Large Latex Particles, 323. WE-Heraeus Seminar: »From Photonic Crystals to Metamaterials – Artificial Materials in Optics«, Bad Honnef, Germany, 26.–30.4.2004
- J. Wagner, L.M. Goldenberg, B.-D. Jung, J. Stumpe, E. Görnitz, B.-R. Paulke  
Optical Materials Based on 3D Ordered Arrays of Large Latex Particles, Partnering-Event »Chemische Nanotechnologie«, 14.7.2004, DECHEMA, Frankfurt/M., Germany
- J. Wagner, B. Sapich, J. Stumpe, E. Hamciuc, Th. Köpnick  
Photochemical Behaviour of a new Poly(amide-imide) Containing Azobenzene and Cinnamoyl Photoactive Groups, Polydays, 4.-6.10.2004, Potsdam, Germany
- L. Wattebled, A. Laschewsky, K. Lunkenheimer, R. Rakotoaly  
Properties of New Cationic Oligomeric Surfactants Tag der Chemie 2004, Potsdam, 07.07.2004
- L. Wattebled, A. Laschewsky, K. Lunkenheimer, R. H. Rakotoaly  
Synthesis and Properties of New Cationic Oligomeric Surfactants, Polydays 2004, Potsdam, 04.–06.10.2004
- A. Holländer, J. Thome  
Degradation and Stability of Plasma Polymers »Plasma Polymer Films«, Ed. H. Biederman, Imperial College Press, London, 2004, p. 247–277
- A. Laschewsky, D. Löttsch, A. Seeboth, J. Storsberg, J. Stumpe  
Stimuli-Responsive Polymer Coatings, Proceedings of the European Coating Conferences. Volume III »Smart Coatings III, 07-08.06.2004, Berlin (Germany)«, p.1–16
- A. Seeboth, D. Löttsch  
Thermochromic Polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 2004

#### Monographien

- J. Bohrisch, W. Jaeger et al.  
New Polyelectrolyte Architectures, Advances in Polymer Science Bd. 165 - Polyelectrolytes with Defined Molecular Architectures I, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2004, S.1 – 42



## Patente

### Patente

J. Bohrisch, M. Hahn, A. Mädler, M. Stoll  
Gelpartikel und Verfahren zu deren Herstellung,  
AZ 10 2004 002 206.2

E. Bonatz, F. Börner, G. Rafler, H. Remde  
Thermoplastisch verarbeitbare Duomer/Thermo-  
plast-Komposite und Verfahren zu ihrer Her-  
stellung, DE 103 21 219

A. Holländer, M. Keusgen, J. Krämer, A. Ferner  
Verfahren zur Bindung, Trennung und Identifizie-  
rung von Zellen, AZ unbekannt

J. Ganster, H.-P. Fink  
Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Pellets  
aus cellulosischen Spinnfasern zur Faserverstär-  
kung von Thermoplasten, AZ 10 045 711.5

M. Pinnow, H.-P. Fink  
Ultraschallverfahren ohne Kopplungsmedium zur  
berührungslosen kontinuierlichen on-line-Bes-  
timmung der Faserverteilung in Fasermatten,  
AZ 10 050 961.1

J. Ganster, H. Ebeling, H.-P. Fink  
Thermoplastischer Verbundwerkstoff und Ver-  
fahren zu dessen Herstellung, AZ 10 061 767.8

T. Kulke, G. Rafler, G. Engelmann  
Faserreaktive Mikropartikel mit einer Polyure-  
than- oder Polyharnstoffbasis, AZ unbekannt

J. Stumpe, O. Kulikowska, L. Goldenberg  
Film forming material for the light-induced  
generation of optical anisotropy and surface  
relief structures, AZ 04020997.5

S. Janietz, H. Krüger, D. Sainova, A. Wedel  
Verfahren zur Herstellung von halbleitenden Po-  
lymeren mit fixierten Dotiermolekülen zur Erzie-  
lung hoher Ladungsträgerbeweglichkeiten und  
deren Einsatz in elektronischen Bauelementen  
AZ 10 007 399.6.

S. Janietz, H. Krüger, D. Sainova, A. Wedel  
Polymersystem mit definiert einstellbarer  
Ladungsträgerbeweglichkeit  
Anmeldung 10 007 399.6, 16.02.2004

A. Lieske, A. Laschewsky, J. Deutsch, H. Lieske  
Verfahren zur Durchführung basisch katalysierter  
Reaktionen, AZ 10 009 549.3

U. Drechsler, K. Hettrich, F. Loth  
Verfahren zur Herstellung von Gelen auf Basis  
von Hemicellulose, AZ unbekannt

F. Börner, G. Rafler  
Mikroverkapselte Salzhydrate oder wässrige  
Phasen für Latentwärmespeicher und Verfahren  
AZ unbekannt

S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel, D. Sainova  
Verfahren zur Herstellung von halbleitenden Po-  
lymeren mit fixierten Dotiermolekülen zur Erzie-  
lung hoher Ladungsträgerbeweglichkeiten und  
deren Einsatz in elektronischen Bauelementen,  
angemeldet

S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel, D. Sainova  
Verfahren zur Herstellung verarbeitungsfähiger  
Dispersionen von steifkettigen heterocyclischen  
Hauptkettenpolymeren für den Einsatz in elek-  
tronischen Bauelementen, DE 10325102

J. Stumpe, O. Sakhno, S. Slussarenko  
High-effect, tuneable and switchable optical  
elements based on polymer-liquid crystal  
composites and films, mixtures and a method  
for their production, 04015240.7

J. Storsberg, S. Bruzzano, A. Laschewsky,  
N. Sieverling, S. Eichhorn, S. Stapel  
Verfahren zur Herstellung von Papiererzeugnis-  
sen mit erhöhter Nassfestigkeit, AZ 10 038  
132.1

J. Storsberg, S. Bruzzano, A. Laschewsky,  
N. Sieverling, S. Eichhorn, S. Stapel  
Verfahren zur Herstellung von Papiererzeugnis-  
sen mit erhöhter relativer Nassreißfestigkeit und  
Weichheit, Verfahren zu dessen Herstellung so-  
wie dessen Verwendung  
DE 10 038 132.1; angemeldet am 05. 08. 2004

A.F. Thünemann, C. Kozlowski, J. Storsberg,  
W. Jaeger, A. Laschewsky, S. Kubowicz  
Herstellung und Verwendung von schwerele-  
menthaltigen amphiphilen Copolymeren als  
Röntgenkontrastmittel, DE 10 005304.9-44;  
angemeldet am 03.02.2004

W. Wagenknecht, F. Loth, C. Fanter, B. Volkert,  
R. Leibnitz, G. Özbas  
Filterhilfsmittel auf Stärkebasis und Verfahren zu  
dessen Herstellung, AZ unbekannt

## Impressum

### **Anschrift der Redaktion**

Fraunhofer IAP  
Marketing und Kommunikation  
Wissenschaftspark Golm  
Geiselbergstraße 69  
14476 Potsdam  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 11 51  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 25 51  
E-Mail: [info@iap.fraunhofer.de](mailto:info@iap.fraunhofer.de)  
Internet: [www.iap.fraunhofer.de](http://www.iap.fraunhofer.de)

### **Redaktion**

Katja Okulla

### **Satz/Gestaltung**

Martina Steude

### **Belichtung und Druck**

Druckhaus Berlin-Mitte GmbH

### **Bildverzeichnis**

Alle Fotos sind, wenn nicht anders angegeben,  
von Armin Okulla.

### **Titelfoto**

Das Fraunhofer IAP (im Vordergrund) bildet zusammen mit den drei Max-Planck-Instituten für Gravitationsphysik, für Kolloid- und Grenzflächenforschung und für Molekulare Pflanzenphysiologie (alle nördlich des Instituts) und der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam (nicht im Bild) den größten Forschungsstandort des Landes Brandenburg: den Wissenschaftspark Golm. Noch im Bau befinden sich der neue Institutsteil Medizinische Biotechnologie des Fraunhofer-Instituts für Biomedizinische Technik IBMT und das Golmer Innovationszentrum.

