

Fraunhofer-Institut für
Angewandte Polymerforschung

Jahresbericht 2002

Vorwort

Vision Kunst Stoff

Fraunhofer-Institute agieren wie Unternehmen am Markt; erfolgreich sein heißt, aus jeder Situation das Beste zu machen. Potentiale zu identifizieren, neue Wege zu gehen. In Zeiten großer Umbrüche und Unsicherheiten heißt Erfolg auch einfach: sich behaupten, indem man seine Chancen erkennt und nutzt.

Mit Forschung und Entwicklung liefern wir den wesentlichen Schlüsselfaktor für unternehmerischen Erfolg. Zur Unterstützung der Innovationskraft unserer Kunden richten wir im mitteldeutschen Chemiedreieck ein Demonstrationszentrum für Polymersynthesen ein. Eine vielseitige, hervorragend ausgestattete Anlage mit modular aufgebauten Operation Units. Hier werden wir in unmittelbarer Nähe unserer Kunden Polymersyntheseverfahren und die Verarbeitung von Polymeren zu entsprechenden Polymerwerkstoffen bis hin zum Pilotmaßstab entwickeln. Hier wird unsere Vision Kunst Stoff sichtbar.

Wir verfolgen auch in anderen Bereichen ambitionierte Ziele. In der polymeren Elektronik sind wir so weit vorangekommen, dass wir heute eigene flexible Organische Displays als Labormuster herstellen können, von der Synthese der konjugierten Polymere bis zur Kapselung in Folie aus einer Hand. Um mit Chromogenen Polymeren vielfältige Innovationen anzuregen, sei es in der Glasindustrie oder im Maschinenbau, haben wir am Standort Berlin-Adlershof eine neue Arbeitsgruppe etabliert. Mit Projekten zu Nonwovens und höherbelastbaren, Regeneratfaser verstärkten Verbundmaterialien für den Einsatz im Fahrzeugbau intensivieren wir unsere Aktivitäten im Geschäftsfeld Cellulose.

Mit der Nutzung und Erweiterung unserer Kompetenzen und dem Aufbau neuer Felder sind wir den Herausforderungen des Jahres 2002 begegnet. Natürlich haben viele zu unserem Erfolg beigetragen. Unser Dank gilt unseren Kunden und Förderern, unseren Kuratoren, der Fraunhofer-Gesellschaft und unseren Partnern im Fraunhofer-Verbund Werkstoffe/Bauteile und nicht zuletzt allen FuE-Partnern in den zahlreichen Projekten.



Ulrich Buller, Golm im März 2003.



Institutsleiter Dr. Ulrich Buller.

Inhaltsverzeichnis

Das Institut

| | |
|---|----|
| Organigramm des Instituts | 8 |
| Das Institut in Zahlen | 9 |
| Kuratorium | 10 |
| Fraunhofer-Forschung 2002 | 11 |
| Forschungsbereich Native Polymere | 12 |
| Forschungsbereich Funktionale Polymersysteme | 14 |
| Forschungsbereich Synthese- und Polymertechnik | 16 |
| Forschungsbereich Wasserbasierende Polymersysteme | 17 |
| Laboraausstattung | 18 |

Native Polymere

| | |
|---|----|
| Nachwachsende Rohstoffe — Cellulose | 22 |
| Nachwachsende Rohstoffe — Stärke | 24 |
| Neues umweltfreundliches Cellulosespinverfahren | 26 |
| Neue Materialien für höher belastbare Fahrzeugteile | 28 |
| Haferspelzen als Quelle neuer Biopolymere | 30 |
| Celluloseaktivierung und ^{13}C -NMR-Spektroskopie | 32 |
| Funktionelle Eigenschaften von Stärkeethern | 34 |

Funktionale Polymersysteme

| | |
|--|----|
| Polytronik | 38 |
| Oberflächen und Schichten | 40 |
| Polymere OFETs | 42 |
| Licht als Werkzeug | 44 |
| Diskotische Flüssigkristall-Gläser | 46 |
| Ferroelektrische und poröse Fluorpolymere | 48 |
| Polymere für die Analyse von Mikroorganismen | 50 |
| Polymere für den Sonnenschutz | 52 |



Synthese- und Polymertechnik

| | |
|--|----|
| Verfahrenstechnik und Synthese | 56 |
| Polyalkylenterephthalate (PET, PBT, PPT, PEN) | 60 |
| Polyamide | 62 |
| Neue Materialien für die Mikroverkapselung von Wirkstoffen | 64 |
| Einsatzpotenzial von Mikrokapseln im Food-Bereich | 66 |



Wasserbasierende Polymersysteme

| | |
|--|----|
| Innovation durch wasserbasierende Polymersysteme | 70 |
| Maßgeschneiderte Polyelektrolyte und Polyampholyte | 73 |
| Prozess- und Produktanalytik | 76 |
| Ionene | 78 |
| Nanotechnologie für Life Sciences | 80 |



Namen, Daten, Ereignisse

| | |
|---|-----|
| Fraunhofer-Demonstrationszentrum für Polymersynthesen | 84 |
| Der Fraunhofer-Verbund Werkstoffe/Bauteile | 86 |
| Der Fraunhofer-Verbund »Polymere Oberflächen – POLO« | 88 |
| Promotionen | 90 |
| Wissenschaftliche Zusammenarbeit | 92 |
| Publikationen und Präsentationen | 95 |
| Messen | 100 |
| Patente | 101 |







Das Institut

Organigramm des Instituts

Das Institut in Zahlen

Kuratorium

Fraunhofer-Forschung 2002

Forschungsbereich Native Polymere

Forschungsbereich Funktionale Polymersysteme

Forschungsbereich Synthese- und Polymertechnik

Forschungsbereich Wasserbasierende Polymersysteme

Laboraausstattung

Native Polymere

Funktionale Polymersysteme

Synthese- und Polymertechnik

Wasserbasierende Polymersysteme

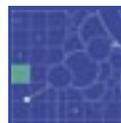
Namen, Daten, Ereignisse





Organigramm des Institutes

Stand 01.05.2003



Fraunhofer-Institut
für Angewandte Polymerforschung



Dr. Ulrich Buller
Institutsleiter



Dipl.-Ing. Jürgen Koehler
Verwaltungsleiter



Forschungsbereich
Native Polymere



Dr. habil. Hans-Peter Fink
Leiter des Forschungsbereiches



Dr. Fritz Loth
Cellulose



Dr. Waltraud Vorweg
Stärke/Molekulare Eigenschaften



Dr. Peter Weigel
Processing



Dr. habil. Hans-Peter Fink
Strukturcharakterisierung



Forschungsbereich
Funktionale Polymersysteme



Dr. Ulrich Buller
Leiter des Forschungsbereiches



Dr. habil. Rudi Danz
Physikalisch aktive Polymere



Dr. Andreas Holländer
Oberflächen



Dr. Silvia Janietz
Dr. Armin Wedel
Polymere und Elektronik



Dr. habil. Joachim Stumpe
Polymerphotochemie



Dr. Arno Seeboth
Chromogene Polymere



Forschungsbereich
Synthese- und Polymertechnik



Dr. habil. Gerald Rafler
Leiter des Forschungsbereiches



Forschungsbereich
Wasserbasierende Polymersysteme



Prof. Dr. André Laschewsky
Leiter des Forschungsbereiches

Das Institut in Zahlen

Betriebshaushalt

Der Betriebshaushalt betrug im Jahr 2002 etwa € 8,5 Mio. Gegenüber dem Vorjahr stieg er um € 0,7 Mio.

Ertragsstruktur

Die Wirtschaftserträge im Jahr 2002 betragen 2 352 T EUR. Das entspricht 27,5 % des Betriebshaushaltes. Die Erträge setzen sich wie folgt zusammen (in T EUR):

| | |
|--|-------|
| Wirtschaftserträge | 2 352 |
| Forschungsförderung DFG | 105 |
| Vertragsforschung BMVEL/FNR | 725 |
| Vertragsforschung BMBF | 1 405 |
| Vertragsforschung BMWi | 638 |
| Vertragsforschung EU und andere öffentliche Auftraggeber | 367 |
| sonstige Erträge | 315 |
| Grundfinanzierung | 2 635 |

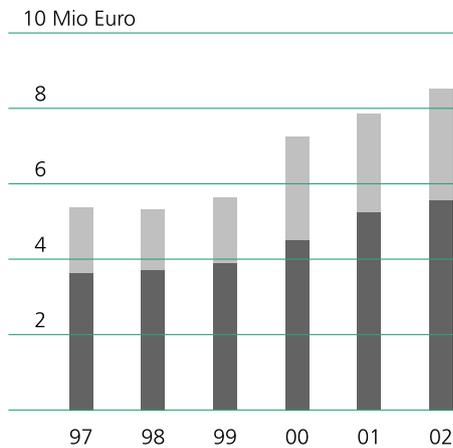
Investitionshaushalt

Erträge Investition aus FuE 219 T EUR
 Institutionelle Förderung 1 259 T EUR

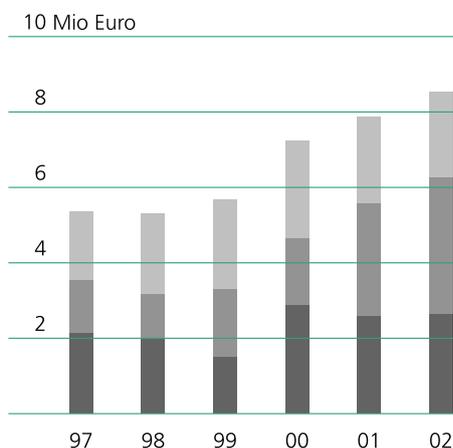
Mitarbeiterentwicklung

Ende 2002 waren am Fraunhofer IAP insgesamt 148 Personen beschäftigt.

| | |
|-------------------------------|-----|
| Stammpersonal | 113 |
| davon | |
| wissenschaftliche Mitarbeiter | 88 |
| technische Mitarbeiter | 13 |
| Verwaltung | 12 |
| Nachwuchs | 35 |
| davon | |
| Doktoranden | 10 |
| Auszubildende | 10 |
| Hilfskräfte | 13 |
| Praktikanten | 2 |



■ Sachkosten
 ■ Personalkosten
 Betriebshaushalt 2002



■ Wirtschaftserträge
 ■ öffentliche Erträge
 ■ Grundfinanzierung
 Ertragsstruktur 2002

Kontakt



Verwaltungsleiter
 Dipl.-Ing. Jürgen Koehler
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-11 14
 Fax: +49 (0) 331/56 8-30 00
 E-Mail: juergen.koehler@iap.fraunhofer.de

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. Artl
Loxstedt

Herr Prof. Dr. G. Hinrichsen
SciTrans-Science and Technology
Transfer GmbH
Berlin

Herr Dr.-Ing. Dr. phys. B. 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
Mathematisch-Naturwissenschaftliche
Fakultät, Universität Potsdam,
Institut für Physik
Potsdam

Herr Prof. Dr. G. M. Lindhauer
Bundesanstalt für Getreide,
Kartoffel- und Fettforschung,
Institut für Getreide-, Kartoffel-
und Stärketechnologie
Detmold

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

Herr Prof. Dr. R. Mitzner
Potsdam

Herr Prof. Dr. H. Möhwald
Max-Planck-Institut für Kolloid-
und Grenzflächenforschung
Golm

Herr Dr.-Ing. Ch. Mühlhaus
Buna Sow Leuna Olefinverbund
GmbH, Dow Chemical
Schkopau

Herr Dr. Th. Müller-Kirschbaum
Henkel KGaA
Düsseldorf

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

Frau Dr. B. Reiche
Hesco Kunststoffzeugnisse
Helmut Schulze GmbH & Co. GmbH
Luckenwalde

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

Herr Prof. Dr. A.-D. Schlüter
Freie Universität Berlin,
Institut für Organische Chemie
Berlin

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

Fraunhofer-Forschung 2002

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 wirtschaftliche, sozial gerechte und umweltverträgliche Entwicklung der Gesellschaft. Ihren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern bietet die Fraunhofer-Gesellschaft eine Plattform zur fachlichen und persönlichen Qualifizierung für verantwortliche Positionen in ihren Instituten, in der Wirtschaft und in anderen Bereichen der Wissenschaft. Die Fraunhofer-Gesellschaft betreibt derzeit rund 80 Forschungseinrichtungen, davon 57 Institute, an über 40 Standorten in ganz Deutschland. Rund 13 000 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter, überwiegend mit natur- oder ingenieurwissenschaftlicher Ausbildung, bearbeiten das jährliche Forschungsvolumen von etwa einer Milliarde Euro. Davon fallen etwa 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

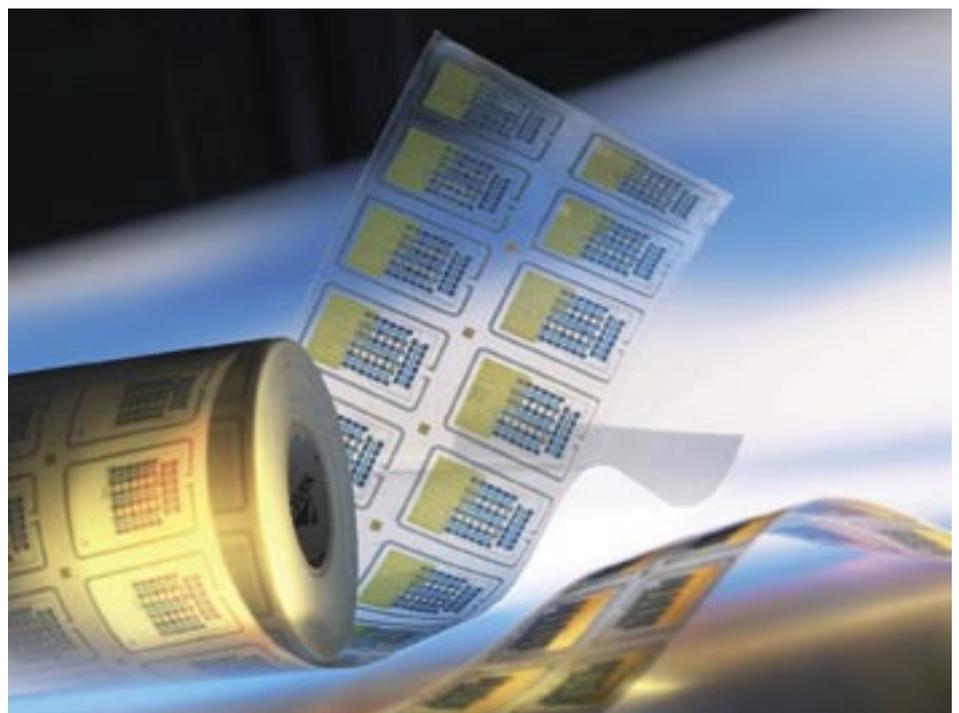
von Bund und Ländern beigesteuert, um damit den Instituten die Möglichkeit zu geben, Problemlösungen vorzubereiten, die in fünf oder zehn Jahren für Wirtschaft und Gesellschaft aktuell werden. Niederlassungen in Europa, in den USA und in Asien sorgen für Kontakt zu den wichtigsten gegenwärtigen und zukünftigen 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).



Hochtemperatur-Brennstoffzelle für die dezentrale Energieversorgung.



Virtuelle Realität – Reisen durch die menschliche Blutbahn.



Polytronik – Chips von der Rolle.

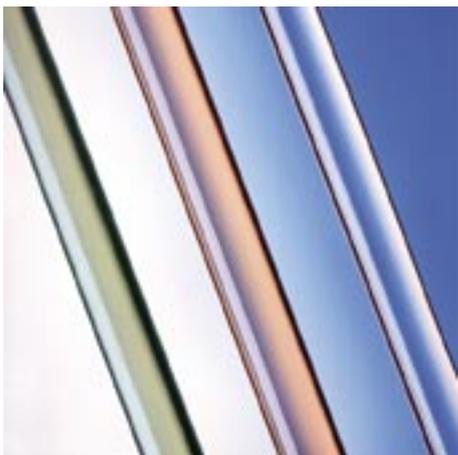


Forschungsbereich Native Polymere



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 Holzfasertafeln
- 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
- funktioneller Lebensmittelzusatzstoff: Dickungsmittel, Bindemittel und Gelbildner
- Modifizierungen für die 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

Spinnen und Verformung aus NMMO-Lösungen (Lyocellverfahren)

- Blasfolien und Schläuche
- Faserstoffe durch Spinnen

Verformung durch Fällern im Scherungsfeld

- Trenn- und Trägermaterialien
- Adsorbentien
- Fibride

Thermoplastische Verformung und Verbundmaterialien

- Compoundierung von Kompositmaterialien
- Natur- und Regeneratfaser verstärkte Thermoplaste
- Biokomposite

Cellulosische Verstärkungsfasern

- Naturfasern
- Mercerisierung von Naturfasern
- Celluloseregeneratfasern

Materialcharakterisierung und -prüfung

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

Kontakt



Forschungsbereichsleiter Native Polymere

Dr. habil. Hans-Peter Fink
Telefon: +49 (0) 331/56 8-18 15
Fax: +49 (0) 331/56 8-38 15
E-Mail: fink@iap.fraunhofer.de

Abteilungen:

Cellulose

Dr. Fritz Loth
Telefon: +49 (0) 331/56 8-15 20
Fax: +49 (0) 331/56 8-35 20
E-Mail: fritz.loth@iap.fraunhofer.de

Stärke/Molekulare Eigenschaften

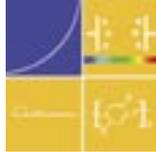
Dr. Waltraud Vorwerg
Telefon: +49 (0) 331/56 8-16 09
Fax: +49 (0) 331/56 8-31 63
E-Mail: waltraud.vorwerg@iap.fraunhofer.de

Processing

Dr. Peter Weigel
Telefon: +49 (0) 331/56 8-17 07
Fax: +49 (0) 331/56 8-31 16
E-Mail: peter.weigel@iap.fraunhofer.de

Strukturcharakterisierung

Dr. habil. Hans-Peter Fink
Telefon: +49 (0) 331/56 8-18 15
Fax: +49 (0) 331/56 8-38 15
E-Mail: fink@iap.fraunhofer.de



Forschungsbereich Funktionale Polymersysteme



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
- Präparation von Textilien
für die Färbung

Klebstofffreies Verbinden

- Verbinden von Kunststoffteilen
in der Mikrofluidik und Mikrooptik

Ultrabarrieren

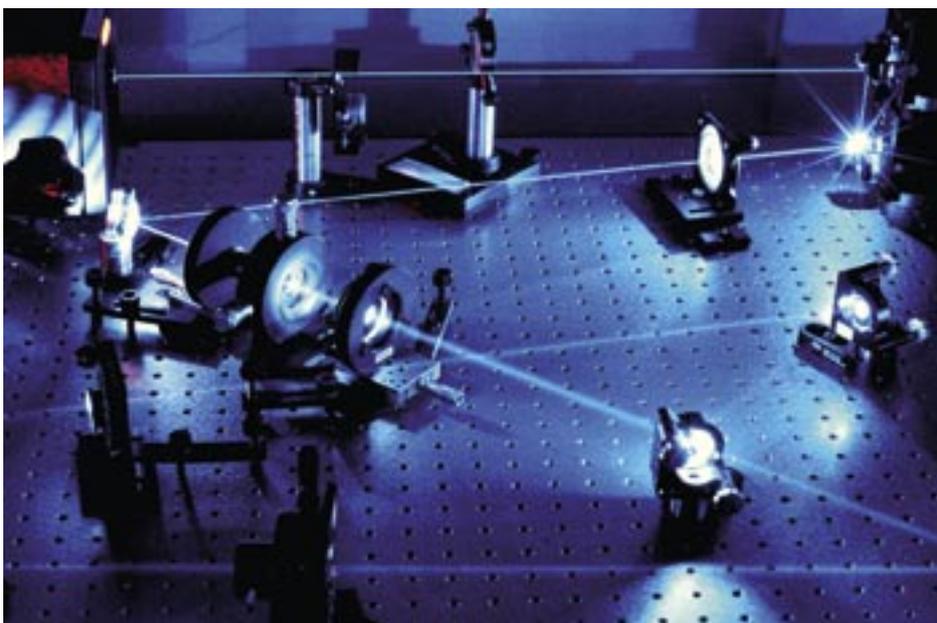
- für flexible Displays
- für Lebensmittelverpackungen

Funktionale Beschichtungen

- Photobiozide Beschichtungen
für den Holzschutz
- Fluoreszenzschichten
für die Sensortechnik
- UV-stabile Holzbeschichtungen
- Orientierungsschichten
für Flüssigkristalle
- thermochrome Schichten
für die Solartechnik

Oberflächen- und Dünnschichtanalytik

- Charakterisierung der chemischen
Struktur, der Topographie und
makroskopischer Eigenschaften



Funktionspolymere

- halbleitende Polymere
- elektrolumineszierende Polymere
- photolumineszierende Polymere
- photochrome Polymere
- piezoelektrische Polymere
- chromogene Polymere
- Flüssigkristalline Polymer-Netzwerke
- Lyotrope Polymere
- Monodisperse LC-Gläser

Polymerphotochemie

- Laserphotochemie
- Grenzflächenphotochemie
- Supramolekulare Photochemie
- Lichtinduzierte Orientierung
- Photoalignment
- Holographie

Polymere Elektronik

- Feldeffekt- und bipolare Transistoren
- Schaltkreise
- Dioden
- Flüssigkristalldisplays

Sensoren und Druckwandler

- Piezoelektrische Sensoren für die Umform- und Drucktechnik sowie Strömungsmessungen
- Polymere Elektrete für Wandler und Aktoren
- 3D-Phasengitter für Abstandssensoren

Optische Bauelemente

- Leuchtdioden
- Displays
- Laserstäbe für die Messtechnik
- spektrale Lichtwandler
- Lichtsender und -empfänger
- optische Datenspeicher
- holographische Volumen- und Oberflächenreliefgitter
- Gitter auf Basis kolloidaler Kristalle
- Security-Materialien

Anisotrope Bauelemente

- Transmissive Linear- und Zirkularpolarisatoren
- Lichtemittierende Polarisatoren
- Diskotische Retarderfilme
- Filter
- Diffuser

Refraktive und diffraktive holographische Gitter

- Koppler
- Strahlteiler
- Lichtleitsysteme
- Diffuser

Kontakt



Forschungsbereichsleiter
Funktionale Polymersysteme
 Dr. Ulrich Buller
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-11 12
 Fax: +49 (0) 331/56 8-31 10
 E-Mail: ulrich.buller@iap.fraunhofer.de

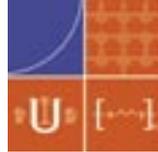
Abteilung:
Physikalisch aktive Polymere
 Dr. habil. Rudi Danz
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-19 15
 Fax: +49 (0) 331/56 8-39 15
 E-Mail: rudi.danz@iap.fraunhofer.de

Arbeitsgruppen:
Oberflächen
 Dr. Andreas Holländer
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-14 04
 Fax: +49 (0) 331/56 8-30 00
 E-Mail: andreas.hollander@iap.fraunhofer.de

Polymere und Elektronik
 Dr. Armin Wedel, Dr. Silvia Janietz
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-19 10
 Fax: +49 (0) 331/56 8-39 10
 E-Mail: armin.wedel@iap.fraunhofer.de

Polymerphotochemie
 PD Dr. habil. Joachim Stumpe
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-12 59
 Fax: +49 (0) 331/56 8-32 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



Forschungsbereich Synthese- und Polymertechnik

Kontakt



Forschungsbereichsleiter
Synthese- und Polymertechnik
Dr. habil. Gerald Rafler
Telefon: +49 (0) 331/56 8-12 22
Fax: +49 (0) 331/56 8-32 13
E-Mail: gerald.rafler@iap.fraunhofer.de

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

- Flammschutzmittel

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

Forschungsbereich Wasserbasierende Polymersysteme

Wasserlösliche Polymere

Ausgewählte Anwendungen

- Prozesshilfsmittel für Trennprozesse
- Temporäre und leitfähige Schichten
- Zusatzstoffe in Kosmetika und Pharmazeutika
- Solubilisatoren und Dispersionsstabilisatoren
- Viskositätsregulierung
- Schwermetall-Immobilisierung

Neue Synthesen

- Dispersionspolymerisation im wässrigen Medium
- Pfropfcopolymerisation in inverser Emulsion
- Polymerisation nach kontrollierten Mechanismen
- Modifizierung reaktiver Precursorpolymere

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 Wirkstofffreisetzung
- 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)
- Organische Nanopartikel für Life Sciences

Synthesen

- Emulsions- und Dispersionspolymerisation in wässrigen und inversen Systemen

Komplexe chemische Analyse

Kontakt



**Forschungsbereichsleiter
Wasserbasierende Polymersysteme**
 Prof. Dr. André Laschewsky
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-13 27
 Fax: +49 (0) 331/56 8-30 00
 E-Mail: andre.laschewsky@iap.fraunhofer.de



Laborausstattung

Analytik

Chemische Analyse

- Geräte zur Elementaranalyse (C,H,N,S,O)
- Induktiv gekoppeltes Plasma
- optisches Emissionsspektrometer
- Nasschemische Methoden
- Gaschromatograph
- Ionenchromatograph
- Hochleistungs-Flüssig-Chromatograph (HPLC)
- Massenspektrometer
- Online IR-Spektrometer

Physikalisch-chemische Charakterisierung von Polymerlösungen

- kalibrierter Gel-Permeations-Chromatograph (GPC), HP-GPC-MALLS, Membranosmometer, Ultra-zentrifuge, Feldflussfraktionierung-MALLS, statische Lichtstreuung
- Präparative Molmassen-fraktionierung
- Membranosmometer, Dampfdruck-osmometer, Partikelelektrophorese Partikelgrößenanalyse
- Oszillationsrheologie (Speicher- und Verlustmodul, Netzwerkbildung)
- Elektrochemische Charakterisierung

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 Wasserdampf-sorptionsmessgerät
- Elektronenmikroskop (TEM, REM, EDX)
- Atomic-Force-Mikroskop
- Fluoreszenzmikroskop mit CCD Kamera
- Elektronenspektrometer zur chemischen Analyse (ESCA)
- Lichtmikroskop
- Automatisches Kontaktwinkel-messsystem
- Geräte zur thermischen Analyse
- Reaktionskalorimeter
- Schmelzindexbestimmung
- Messplatz zur Bestimmung von Porengrößenverteilungen und Oberflächen poröser Festkörper (Hg, N, H₂O)

Geräte zur physikalischen Charakterisierung

- Messplatz zur Piezoelektrizität
- Messplätze für nichtlineare optische Eigenschaften
- Elektrolumineszenz-Messplatz
- Spektroskopisches Ellipsometer
- Potentialmesstechnik
- Schichtdickenmesssystem »Dektak ST«
- Laser-Bestrahlungsstände
- UV-Vis, Fluoreszenz und FTIR Spektrometer
- UV-Vis und FTIR Mikroskop-Spektrometer
- Polarisationspektrometer
- Kippkompensator
- Wellenleiter-Plasmonen Spektrometer, Spektroradiometer zur winkelabhängigen Charakterisierung optischer Bauelemente

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
- Laborautoklaven

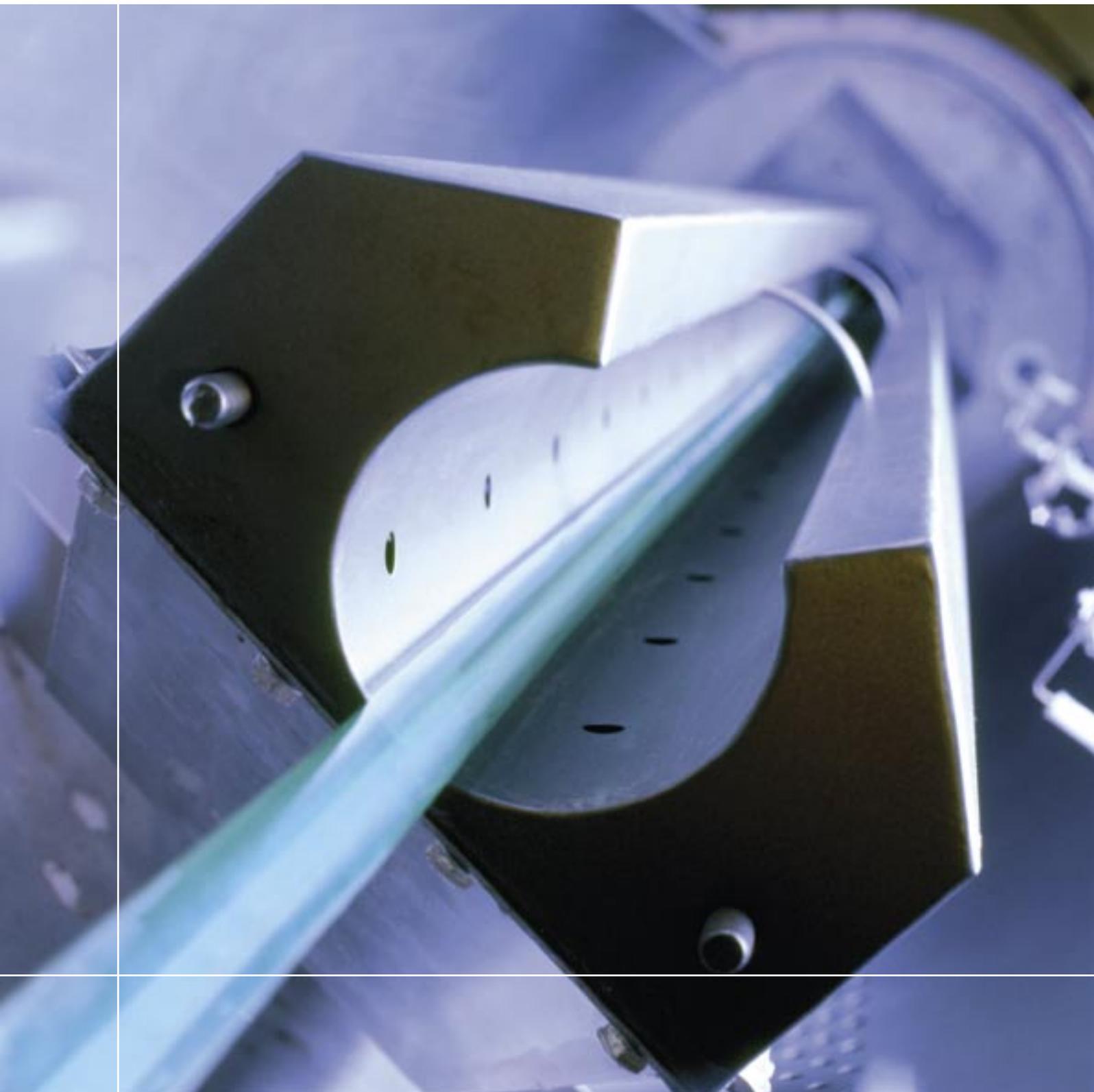
Modifizierung von Oberflächen und Filmen

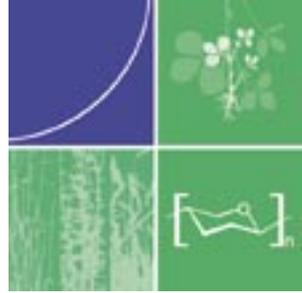
- Anlagen zur Oberflächenmodifizierung von Polymeren mit Niederdruck-, Atmosphärendruckplasma und VUV-Strahlung
- Elektrische Polarisierungs- und Bedampfungstechniken
- Sprüh- und Spin-coater
- Holographischer Arbeitsplatz
- Aufbau zur laserinduzierten Anisotropie
- Ar⁺-Laser
- Kr⁺-Laser
- Diodengepumpter Festkörperlaser
- HeCd-Laser
- HeNe-Laser
- Hochdruck-Xenon- und Quecksilber-Lampen
- Reinraum (Klasse 100 und 1000)

Polymerverarbeitung

- Verarbeitung von Polymeren und Polymerlösungen
- Einrichtungen zur kleintechnischen Herstellung und Verformung thermoplastischer Kunststoffe
- Nassspinteknikum für Viskose, Carbamat
- Lyocelltechnologie für Fasern und Folien
- Technika zur Herstellung dünner Polymerschichten
- Messextruder mit diversen Verformungswerkzeugen
- Technikums-Sprühtrockner
- Gefriertrocknungsanlagen
- Wirbelschichttrockner
- Jet-Kocher
- Mikrowellenreaktor
- Ultrafiltrationsanlagen







Das Institut

Native Polymere

Nachwachsende Rohstoffe — Cellulose

Nachwachsende Rohstoffe — Stärke

Neues umweltfreundliches Cellulosespinnverfahren

Neue Materialien für höher belastbare Fahrzeugteile

Haferspelzen als Quelle neuer Biopolymere

Celluloseaktivierung und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Funktionelle Eigenschaften von Stärkeethern

Funktionale Polymersysteme

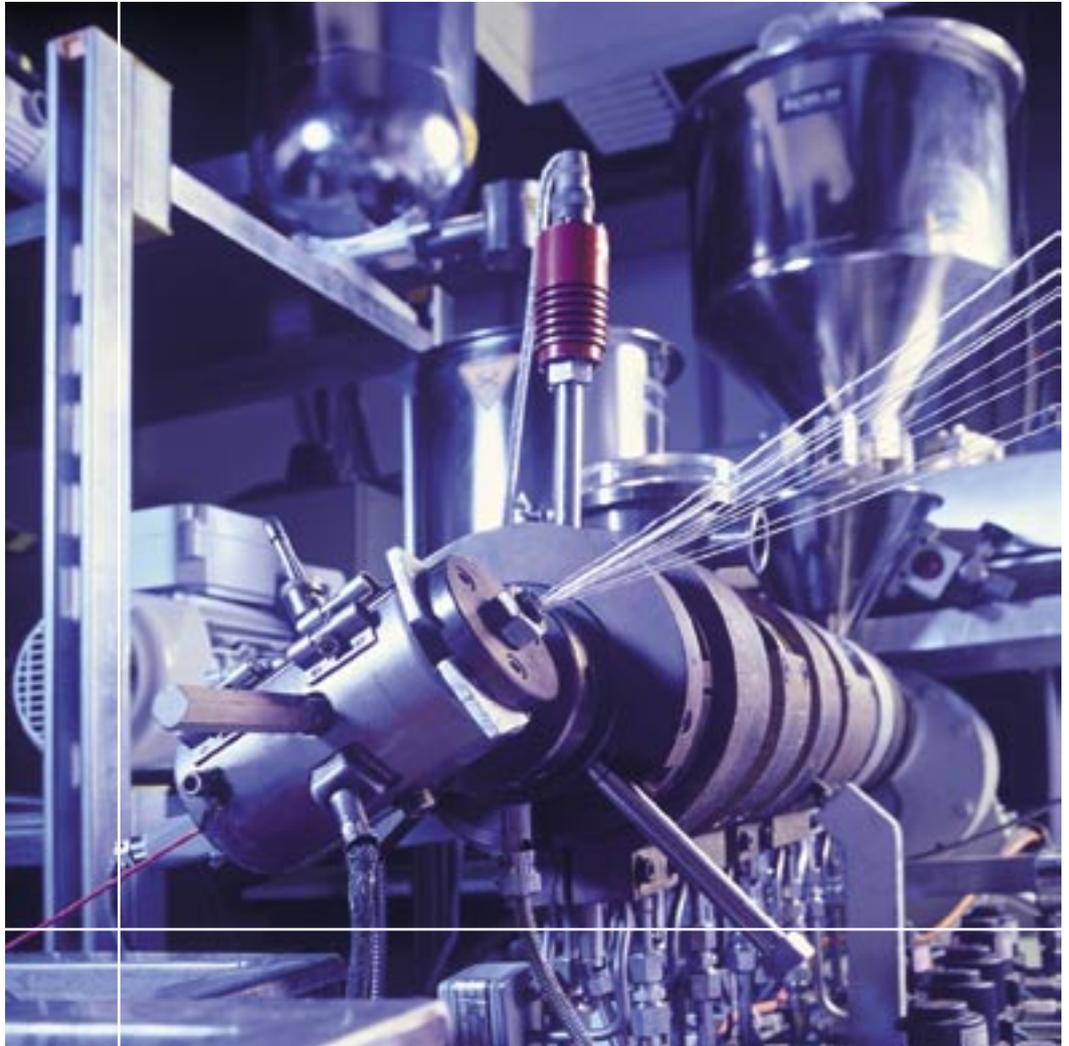
Synthese- und Polymertechnik

Wasserbasierende Polymersysteme

Namen, Daten, Ereignisse



Nachwachsende Rohstoffe – Cellulose



Celluloseforschung im Fraunhofer IAP

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 bis 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, Hygiene-Produkte, pharmazeutische 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 unschmelzbare und in üblichen Lösungsmitteln nicht lösbare Cellulose industriell zu verarbeiten. Traditionelle Verarbeitungsverfahren wie die Viskose-Technologie belasten die Umwelt, so dass nach ökologischen und ökonomischen Alternativen gesucht wird. 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 Fraunhofer IAP stellen Celluloseregenerattechnologien dar, wobei neben dem Viskoseverfahren umweltfreundliche Alternativen wie die Lyocelltechnologie und das Carbatmatverfahren zur Herstellung von Fasern und Folien im Auftrag der Industrie weiterentwickelt werden. Da heute weltweit Celluloseregeneratfasern und Wursthüllen noch nach der Viskosetechnologie hergestellt werden, ist das Fraunhofer IAP als Erfahrungsträger für Fragen des Rohstoffeinsatzes, Detailverbesserungen oder optimalen Chemikalieneinsatz sehr gefragt. Auf der Grundlage des umweltfreundlichen Lyocellverfahrens wurde im Fraunhofer IAP erstmals die Möglichkeit der Herstellung von Blasfolien aus Cellulose aufgezeigt. Dieses

Verfahren wurde im Industrieauftrag für die Produktion von Wursthüllen im Technikumsmaßstab bis zur Überführungsreife vorangetrieben. Die Entwicklung weiterer Produkte wie Verpackungsfolien oder Membranen nach dem Lyocell-Blasextrusionsverfahren wird angeboten. In Kooperation mit der Industrie wird das auf Cellulosecarbammat beruhende CarbaCell-Verfahren als Alternative zum Viskose-spinnverfahren für das Upscaling vorbereitet. Dieses vom Industriepartner inzwischen weltweit angebotene Verfahren ermöglicht ein »Revamping« bestehender Viskosefabriken und hat seine Bewährungsprobe im industriellen 24 Stunden – Versuchsbetrieb ebenfalls bestanden. Als Konsequenz aus der Entwicklung von Compositen mit Cellulosefasern als Verstärkungsmaterial wird gegenwärtig im Golmer Celluloseregenerat-Technikum an der Entwicklung von Spunbond-Nonwovens gearbeitet.

Cellulosefaser verstärkte Kunststoffe

Während cellulosische Naturfasern seit geraumer Zeit als Verstärkungsfasern für Compositmaterialien z.B. im Automobilbau eingesetzt werden, wird im Fraunhofer IAP in Kooperation mit weiteren Instituten gegenwärtig mit Hochdruck an der Entwicklung höherbelastbarer Composite mit Celluloseregeneratfasern (Reifencord) als Verstärkungsfasern gearbeitet, die in den Bereich der glasfaserverstärkten Kunststoffe und der Konstruktionspolymere vordringen sollen. Inzwischen konnte gezeigt werden, dass die neuentwickelten Materialien bei verringertem Gewicht wesentliche Eigenschaften von Glasfaser verstärkten Kunststoffen erreichen und diese insbesondere bei

der Schlagzähigkeit, gerade auch bei tiefen Temperaturen, übertreffen. Die Einsatzvorbereitung derartiger neuer Commodity-Materialien umfasst neben der Materialoptimierung von spritzgussfähigen Granulaten im Fraunhofer IAP auch die Anwendung neuer Verarbeitungsverfahren im Fraunhofer ICT sowie die rechen-technische Ermittlung der Belastbarkeit und der Bauteilauslegung im Fraunhofer IWMH. Aber auch die Verwendung von Naturfasern und -matten (Flachs, Hanf) für spritzgussfähige Thermoplast-Compositmaterialien sind Gegenstand von Entwicklungsarbeiten in einem Verbundprojekt mit der Faser erzeugenden und verarbeitenden Industrie. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine Mercerisierung von Naturfasern zu deutlich verbesserten Eigenschaften der Verbundmaterialien für den Einsatz in höher belastbaren Fahrzeugteilen führt.

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.



Nachwachsende Rohstoffe – Stärke

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

Strukturuntersuchungen mittels NMR, Röntgen und Elektronenmikroskopie sowie das Auffinden von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für den uneinheitlichen Rohstoff Cellulose einerseits und neue »man-made cellulotics« andererseits stellen seit vielen Jahren eine weitere ausgewiesene Domäne des Forschungsangebotes des Fraunhofer IAP dar.

Rohstoff mit Potential

Stärke als polymerer Rohstoff ist bioverträglich, leicht gewinnbar und preisgünstig. Darüber hinaus kann Stärke leicht modifiziert werden. Genetische wie biotische Faktoren bestimmen Zusammensetzung und Eigenschaften der Stärke wie z.B. Quellverhalten, Viskositätsbildung und Geliervermögen. Die richtige Wahl der Stärkeart ist ausschlaggebend für einen optimalen Einsatz. Durch gezielte Modifizierung – enzymatisch, physikalisch oder chemisch – sind gewünschte Eigenschaften einstellbar. Stärke eignet sich hervorragend als Viskositätsbildner, Polyelektrolyt oder Bindemittel in wässrigen Systemen. Außerdem nutzt man den Rohstoff als bioabbaubare Materialkomponente für Folien, Spritzguss, Verpackungschips oder Schaumstoff. Fast alle Branchen der Lebensmittelindustrie, zahlreiche Zweige der chemisch-technischen und der pharmazeutischen Industrie verwenden Stärke, Stärkederivate sowie Verzuckerungsprodukte. Die Stärkeindustrie in Deutschland stellt jährlich etwa eine Menge von 1,5 Millionen Tonnen zur Verfügung. In die chemische Modifizierung geht nur ein kleiner Anteil von etwa 18 Prozent. Hier liegt ein großes Potential für Produktentwicklungen.

Funktionalisierung für wässrige Systeme

Typische Stärke-Funktionen wie Quellverhalten, Viskositätsbildung, Filmbildung oder Flockungseigenschaften können durch Optimierung chemischer Modifikationen gesteuert werden. Stärkeprodukte mit neutralen oder ionischen Substituenten haben neben den synthetischen Polymeren

einen festen Platz in zahlreichen Applikationsfeldern eingenommen.

Stärke als Papierhilfsmittel

In der Papierherstellung werden in zunehmendem Maße kationische Stärkeprodukte in der Masse- und Oberflächenleimung eingesetzt. Zur Erhöhung der Retention der Stärke auf der Cellulosefaser und für die Entwicklung von Spezialpapier werden neue Prinziplösungen für die Funktionalisierung der Stärke erforscht.

Flockungsmittel zur Abwasserreinigung und Schlammwässerung

Durch Kationisierung der Stärke mit Substitutionsgraden größer als 0,5 werden unter spezifischen Verfahrensbedingungen Flockungseigenschaften erreicht, die den Einsatz für die Abwasserreinigung und Klärschlammkonditionierung ermöglichen. Im Gegensatz zu synthetischen Flockungsmitteln kann kationische Stärke in Bioklärbecken verwendet werden.

Gelatineersatz

Die Gelbildungseigenschaften der Stärke können durch Modifizierung so verändert werden, dass Stärkeprodukte als partieller oder vollständiger Ersatz für Gelatine verwendet werden können. Für Süßwaren- und Pharmaindustrie sind interessante Entwicklungen vor allem deshalb möglich, weil die Stärkeprodukte an bestehende technologische Abläufe angepasst werden können.

Mikroverkapselung

Das Filmbildungsvermögen macht Stärke geeignet für die Herstellung von Mikrokapseln in der Pharmazie und

Lebensmittelindustrie. Stärke lässt sich mit retardierenden Stoffen mischen und kann so für eine kontrollierte Freisetzung genutzt werden.

Stärkefolien

Am Fraunhofer IAP wurden Stärkefolien mittels Extrusions- und Gießtechnik aus nativer Stärke entwickelt. Der Schwerpunkt der Arbeiten am Fraunhofer IAP liegt nun auf der Verarbeitung von Stärkederivaten, da bisher die Zusammenhänge zwischen Stärkemodifizierung, Verarbeitung und resultierenden Materialeigenschaften nur wenig bekannt sind.

Stärkeverbund II – neue Möglichkeiten der Produktentwicklung

Im Stärkeverbund II werden 9 Themen zur Modifizierung von Stärke für spezielle Anwendungsgebiete durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. des BMVEL unter Beteiligung von 13 Industriepartnern gefördert. Die Koordination des Verbundes führt Frau Dr. Waltraud Vorweg, Abteilungsleiterin am Fraunhofer IAP, durch. Weiterhin integriert sind das Institut für Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt, das Institut für Lebensmittelchemie der TU Braunschweig, die Papiertechnische Stiftung (PTS) Heidenau, das Zentrum für Nachwachsende Rohstoffe in Jena, das Institut für Stärke- und Kartoffeltechnologie der Bundesanstalt für Getreide, Kartoffel- und Fettforschung in Detmold sowie das Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV. Im Zentrum der Arbeiten stehen dabei konkrete Ziele wie chemisch modifizierte fragmentierte Stärke für den Einsatz in Streichfarben oder Hydroxypropylstärke für die Anwendung als fettgedichte Beschichtung für

Kartons. Zusammenhänge zwischen Veretherungsverfahren, der molekularen Struktur kationischer Stärke und der Eignung als Papierhilfsmittel unter industriellen Anwendungsbedingungen sind für Verbesserungen der Technologie zur Papierherstellung von Interesse. International gefragt sind wasserstabile bzw. nassfeste Stärken, die zur Herstellung von Dekor- und Tissuepapieren, zur Behandlung von Textilien und zur Applikation als Klebstoffkomponente geeignet sind. Für naturfaserverstärkte Werkstoffe werden polymere Haftvermittler mit hydrophilen und hydrophoben Gruppen entwickelt, wofür modifizierte Stärke eine potentielle Eignung besitzt. Eine Erhöhung des Polyelektrolytcharakters der Stärke für Anwendungen im Baustoffsektor sowie im Bereich Haushaltschemie, Pharmazie und Kosmetik ist vorgesehen. Die Entwicklung amphiphiler Stärke wird mit der Zielstellung verfolgt, pH-Wert abhängige Löslichkeiten und emulgierende Eigenschaften des Stärkeproduktes einzustellen und somit eine Nutzung als Reinigungsmittel, vorzugsweise in Spülmaschinen zu ermöglichen. Die Erprobung neuer Technologien zur Modifizierung von Stärke ist ebenfalls ein Schwerpunkt des Verbundes. Rohstoffe wie Kartoffel-, Weizen- und Maisstärke finden Berücksichtigung und werden vorwiegend unter der Prämisse wirtschaftlich umsetzbarer Modifizierungsprinzipien funktionalisiert.





Neues umweltfreundliches Cellulosespinnverfahren

Harnstoff ersetzt giftigen Schwefelkohlenstoff

Cellulose regeneratfasern werden heute weltweit noch überwiegend nach dem Viskoseverfahren hergestellt (mehr als 2 Mio Weltjahrestonnen). Wegen der hierbei auftretenden Umweltbelastungen durch Schwefelkohlenstoff und Schwermetalle und zur Verbesserung der Prozessökonomie werden Alternativtechnologien gesucht. Neben dem bereits industriell eingesetzten Lyocellverfahren stellt das Carbamatverfahren eine umweltfreundliche Alternative dar. In Zusammenarbeit mit der Zimmer AG, Frankfurt a.M., und dem Deutschen Institut für Textilforschung DITF, Denkendorf, wurde im Fraunhofer IAP das auf einer speziellen Cellulosecarbamatsynthese beruhende CarbaCell™-Verfahren den industriellen Einsatz vorbereitet. Im Mittelpunkt der Entwicklungsarbeiten standen Versuche zur Verbesserung der Verfahrensökonomie und zur Schaffung der Grundlagen für die Überführung in den Industriemaßstab. Die Arbeiten umfassten dabei die Teilaufgaben Synthese, Spinnerei sowie Struktur-Eigenschaftsuntersuchungen an Fasern.

Synthesestufe

Beim Carbamatverfahren wird zunächst Cellulose mit Harnstoff zum alkalilöslichen Cellulosecarbamat umgesetzt: $\text{Cell-OH} + \text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{NH}_2 \rightarrow \text{Cell-O-CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{NH}_3$ (1). Die Reaktion (1) der zuvor alkalisch aktivierten Cellulose mit Harnstoff erfolgt bei Temperaturen um 140 °C in einem inerten organischen Lösungsmittel (CarbaCell™-Verfahren). Sie führt zu relativ stabilen lagerfähigen Produkten, die getrennt von der

Verspinnung hergestellt werden können – neben der Vermeidung von CS_2 ein wesentlicher Vorteil gegenüber dem Viskosespinnprozess. Zur Vereinfachung und wirtschaftlicheren Gestaltung der Synthesestufe wurden zwei Wege aufgezeigt. Zum einen wurden die der Umsetzung mit Harnstoff vorangehenden Schritte (Alkalisierung, Auswaschen, Interkalisierung mit Harnstoff) durch eine Einschnitt-Aktivierung ersetzt, wobei ein wässriges Gemisch aus Natronlauge und Harnstoff verwendet wird (Patentanmeldung AZ 102 23 171.0). Zum anderen wurde eine integrierte Aktivierungs- und Synthesevariante erarbeitet (Patentanmeldung AZ 102 53 672.4). Hierbei entfallen alle Stufen der diskontinuierlichen Vorbehandlung. Neben diesen Weiterentwicklungen wurden alternative Syntheseverfahren im Knetter und im Extruder aufgezeigt (Patentanmeldungen AZ 102 23 174.5 und AZ 102 23 172.9). Zur Charakterisierung der Carbamate wurde mittels der ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Substituentenverteilung in den Anhydroglukoseeinheiten (AGU) untersucht (Bild 1). Es wurde weiterhin mit der Festkörper-NMR-Spektroskopie gefunden, dass die Verteilung der Substituenten blockartig oder gleichmäßig entlang der Cellulosekette sein kann und dies von der Synthesever variante beeinflusst wird [1]. Bei allen Syntheseverarianten können Carbamate mit Stickstoffanteilen zwischen 2,0 % und 4,5 % entstehen.

Spinnprozessentwicklung

Es wurden für die Spinnlösungen die Parameter Zusammensetzung (Cellulose- und Alkaligehalt), DP, Viskosität, Reife, Filterwert, DS, Substituentenverteilung, Partikelgehalt und rheologische Größen als Qualitätskriterien

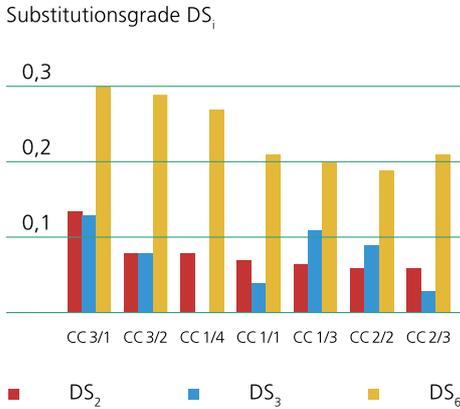


Bild 1 Verteilung der Substituenten an den Anhydroglucose-Einheiten bei unterschiedlichen Cellulosecarbamaten.

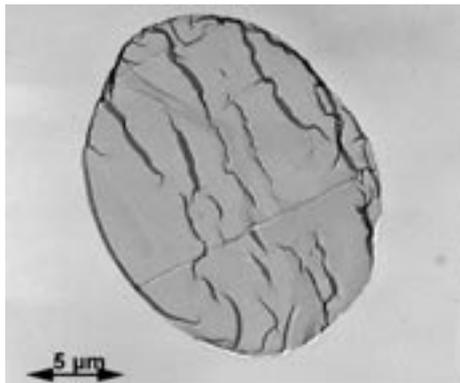


Bild 2 TEM-Aufnahme des Querschnitts einer Carbamatfaser.

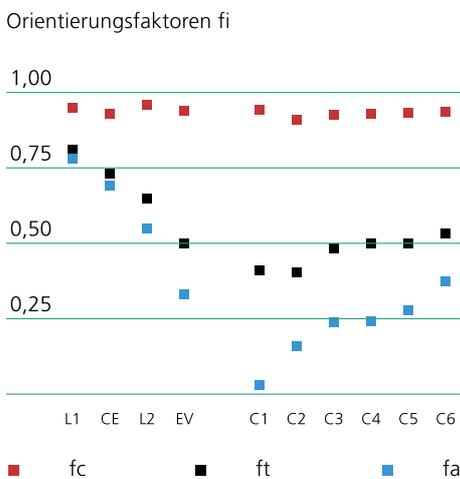


Bild 3 Orientierungsfaktoren unterschiedlicher Cellulose regeneratfasern, Carbamat-Probe: L1: Lyocell (1. Gen.), CE: Cord Enka, L2: Lyocell (2000), EV: Enka Viskose, C1-6: Carbamat 1-6.

bestimmt. Alkalische Cellulosecarbamatlösungen spalten in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit Stickstoff ab, wobei die Substitution an den Positionen C-2, C-3 und C-6 der AGU gleichermaßen betroffen ist [1]. Es wurde gezeigt, dass über die Substituentenverteilung entlang der Cellulosekette der Lösungszustand (z.B. Partikelgehalt) und die Eigenschaften der Spinnfasern beeinflussbar sind. Systematische Untersuchungen zu unterschiedlichen Einflussgrößen auf die Fadeneigenschaften wurden an einem üblichen kontinuierlichen Filamentgarnprozess bei einem Titer von f110/40 und einer mittleren Spinn- geschwindigkeit von 70 m/min durchgeführt. Weiterhin erfolgten Spinnversuche zur Modellierung gängiger Spinnverfahren (Konti, HKZ, Stapelfaser) unter praxisnahen Bedingungen, wobei Anpassungen der Spinn-technologie sowie der eingesetzten Cellulosecarbamate und Spinnlösungen eingeschlossen waren. Insbesondere betrifft das die Geschwindigkeitsanhebung auf 120 m/min beim kontinuierlichen Spinnprozess, die über veränderte Spinnbedingungen (u.a. Reckung, Zersetzung, Trocknung) erreicht werden konnte. Die alkalische Zersetzung der Cellulosecarbamatfasern erfordert aufgrund des spezifischen Quellungs- und Schrumpfungsverhaltens unterschiedliche Lösungen für die verschiedenen Prozesse. Für alle Spinnverfahren konnten geeignete Spinnparameter für eine industrielle Nutzung aufgezeigt werden. Erste Industrierversuche an HKZ-Spinnmaschinen einer Viskosespinnfabrik (24 Stundenversuch an 6 Spinnstellen) haben die Überführbarkeit der im Fraunhofer IAP erarbeiteten Spinn-technologie belegt.

Struktur und Eigenschaften der Fasern

In Zusammenhang mit der Faserentwicklung erfolgten umfangreiche Strukturuntersuchungen [2]. Typisch für die neuen Fasern ist ihr nahezu runder Querschnitt (Bild 2). Eine Steuerung der textilmechanischen Eigenschaften der Fasern erfolgt ganz wesentlich über die Orientierung der Moleküle in Faserrichtung (Bild 3). Hier wird deutlich, dass erst durch das Verständnis der Zusammenhänge zwischen den Herstellungsbedingungen, den resultierenden Strukturen und deren Eigenschaften die gewünschten Fasereigenschaften erreichbar sind. Die Carbamatfasern erreichen dabei in wesentlichen Parametern die textilmechanischen Daten von Viskose. Grundsätzlich können bei allen diesen Spinnprozessen Cellulosecarbamatfasern mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt hergestellt werden. Die Färbereigenschaften dieser Fasern sind exzellent. Dies trifft auch auf vollständig regenerierte Fasern zu. Das Aufziehverhalten der Farbstoffe, die Brillanz der Ausfärbungen sowie die Ökonomie der Farbstoffausnutzung bei Cellulosecarbamatfasern sind sehr gut. Sie übertreffen damit alle anderen gängigen Cellulosefasern, wie beim Partner DITF gezeigt werden konnte.

CarbaCell™ – eingetragenes Warenzeichen der Zimmer AG, Frankfurt/Main

Kontakt



Dr. Hans-Peter Fink
Dr. Jürgen Gensrich
Dr. Eckehard Schaaf
Telefon: +49 (0) 331/568-1815
Fax: +49 (0) 331/568-3815
E-Mail: fink@iap.fraunhofer.de

Förderung

BMBF-Verbundvorhaben, FKZ 0330230

Kooperation

Zimmer AG, Frankfurt/Main
Institut für Chemiefasern im Deutschen Institut für Textilforschung Denkendorf

Patente

- »Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamat«, AZ 102 23 171.0, F. Loth, E. Schaaf, P. Weigel, H.-P. Fink, J. Gensrich
- »Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamat in einem inerten organischen Reaktionsmedium«, AZ 102 53 672.4, F. Loth, E. Schaaf, H.-P. Fink, J. Kunze, J. Gensrich
- »Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamatformkörpern«, AZ 102 23 174.5, J. Gensrich, P. Weigel, E. Schaaf, H.-P. Fink, F. Loth
- »Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamat«, AZ 102 23 171.0, F. Loth, E. Schaaf, P. Weigel, H.-P. Fink, J. Gensrich

Literatur

- [1] J. Gensrich, H.-P. Fink, J. Kunze, E. Schaaf, F. Hermanutz: Zur Lösungsqualität von Cellulosecarbamaten und deren Einfluss auf den Spinnprozess. Vortrag Zellcheming-Konferenz, Cellulosechemiker-Rundgespräch, Baden-Baden 24.-26.06.2002
- [2] H.-P. Fink, J. Gensrich, R. Rihm, O. Hanemann: Formation, Structure and Properties of CarbaCell-type Cellulosic Fibres, 2002 International Conference on Advanced Fiber Materials, Shanghai, Sept 13-15, 2002



Neue Materialien für höher belastbare Fahrzeugteile

Hochfeste Cellulosefasern verstärken Spritzgussteile

Gegenwärtig wird intensiv nach Möglichkeiten gesucht, Glasfasern als Verstärkungsmaterial für Thermoplaste durch geeignete organische Faser-materialien zu ersetzen. Zum einen soll eine verbesserte Rezyklier- bzw. Entsorgbarkeit erreicht werden, zum anderen verspricht die Substitution der relativ schweren Glasfasern (Dichte ca. 2,5 g/cm³) eine Gewichtsreduktion des fertigen Bauteils, da die in Frage kommenden Fasern Dichten bis maximal 1,5 g/cm³ aufweisen (Kohlenstoff-fasern ausgenommen). Ein weiteres Problem bei der Verwendung von Glasfasern ist deren hohe Abrasivität an den Compoundier- und Verarbeitungsmaschinen, die deren Standzeiten deutlich herabsetzt. Vielversprechend unter ökologischen Gesichtspunkten ist die Substitution durch Bastfasern (Flachs, Hanf), bzw. anderen cellulosischen Naturfasern sowie Holzfasern. Obwohl die genannten positiven Effekte realisiert werden, reichen jedoch die Verstärkungseffekte und die damit gewonnenen Eigenschaftsverbesserungen nicht an diejenigen der glasfaserverstärkten Materialien heran. Probleme gibt es unter anderem mit der Ungleichmäßigkeit der Fasern und deren, im Vergleich zu Glas, hohen Wasseraufnahme. Am Beispiel von Polypropylen (PP) als im Automobilbau häufig verwendetem Matrixmaterial soll gezeigt werden, dass die Com-

pounding mit hochfesten cellulosischen Regeneratfasern in Pultrusions-technik zu Verstärkungseffekten führt, die bereits ohne eingehende Prozess-optimierung für wichtige Eigenschaften das Glasfaserniveau erreichen.

Materialien und Compoundierung

Als Matrixmaterial diente ein für den Spritzguss optimiertes PP Block-Co-polymer. Zur Verstärkung wurde die hochfeste Cellulosefaser Cordenka® 700 verwendet, eine typische Hoch-leistungs-Cellulosefaser für den Einsatz als Reifencord [Tabelle 1]. Zu Ver-gleichszwecken wurden natürliche Cellulosefasern vom Arboceltyp als Verstärkungsmaterial in die Unter-suchung einbezogen. Zur Verbesserung der Faser-PP-Matrix-Haftung haben sich sowohl bei Glasfasern als auch bei cellulosischen Fasern [6] PP-Malein-säureanhydrid-Pfropfcopolymere (MAPP) bewährt. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb als Haftvermittler ein statistisches MAPP, Fusabond® PMD-353D mit einem Pfropfgrad von 1,4 % eingesetzt und zwar einfach durch Zugabe des Haftvermittlers zum PP-Granulat.

Granulatherstellung

Zur Herstellung des Granulats wurde in einem ersten Schritt ein Pultrusions-verfahren angewendet, bei dem über eine Ummantelungsdüse eine vorgege-bene Anzahl von Cordenka-Garn-strängen mit dem aufgeschmolzenen PP-MAPP-Gemisch verbunden wird. Als Extruder diente ein Haake Rheocord 9000 mit PTW 25, die Verarbeitung erfolgte bei einer maximalen Extruder-temperatur von 215 °C und einer Düsentemperatur von 200 °C. Nach Abkühlen des Stranges wurde er unter Verwendung eines Granulators

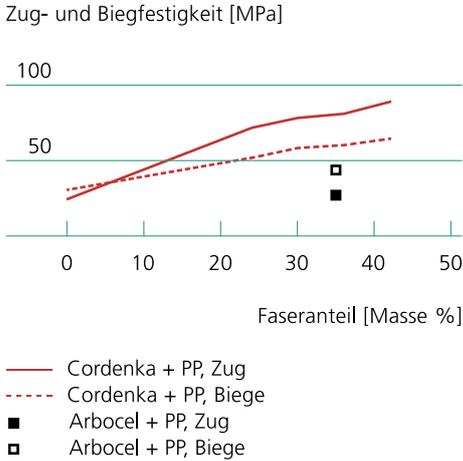


Bild 1 Zug- und Biegefestigkeit von Cellulose-faserverstärktem PP als Funktion des Faser-gehalts.

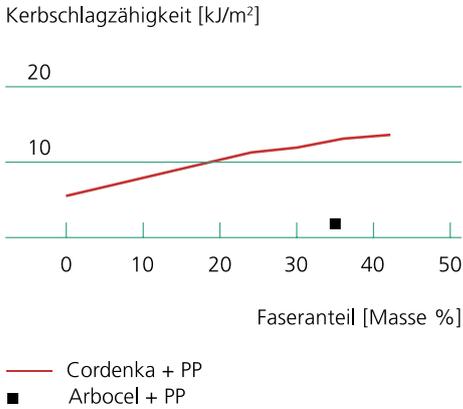


Bild 2 Charpy-Schlagzähigkeit (ISO 179/1eA) von Cellulose-faserverstärktem PP als Funktion des Fasergehalts.

| Fasermaterial | Dichte [g/cm ³] | Zugfestigkeit [MPa] | Zugmodul [GPa] | Reißdehnung [%] | Zitat |
|----------------------------------|-----------------------------|---------------------|----------------|-----------------|------------|
| E-Glas | ~2,54 | 3600 | 72,4–76 | ~2 | [1], S. 36 |
| Aramidfaser Kevlar®49 | 1,45 | 3620 | 124–131 | 2,9 | [2] |
| Kohlenfaser Grafil® | 1,80 | 4500 | 234 | 1,9 | [3] |
| Hartholzfaser (Sulfatzellstoff) | | 140–500 | | | [4] |
| Weichholzfaser (Sulfatzellstoff) | 1,54 | 500–1500 | 20–70 | | [5] |
| Cordenka®700 | 1,50 | 885 | 27 | 12 | eig. Mess. |

auf eine Länge von 2 mm geschnitten und nach Trocknung in einem zweiten Schritt nochmals extrudiert, erneut granuliert und vor der weiteren Trocknung bei 85 °C vier Stunden getrocknet. Das Arbocel verstärkte Granulat wurde durch einmaliges Extrudieren nach Zumischung zum PP-MAPP-Granulat hergestellt. Der Faseranteil betrug 35 Masse-%.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen als Funktion des Faseranteils sind in den Bildern 1 und 2 dargestellt. Grob gesprochen verdoppeln sich die Werte aller Eigenschaften gegenüber dem Ausgangsmaterial beim Zusatz von 30 % hochfesten Cordenka-Cellulosefasern. Eine Ausnahme bildet die Zugfestigkeit (Bild 1), die sich sogar mehr als verdreifacht.

Was kann Cellulose?

Diese Frage soll anhand von Tabelle 2 diskutiert werden, in der ausgewählte Eigenschaften der hergestellten Cellulose-verstärkten Prüfkörper mit den verfügbaren Herstellerangaben von Glasfaserverstärktem PP verglichen werden. Bei Verstärkung mit der Cellulosefaser Cordenka wird mindestens dieselbe Zugfestigkeit wie bei Glasfaserverstärkung erreicht (80 MPa), ein Ergebnis, das angesichts ähnlicher Versuche [7] mit einer Reihe von

Verstärkungsfasern (einschließlich Hanf, Kevlar und Nomex) überrascht, da dort als Höchstwert eine Festigkeit von 56 MPa gefunden wurde (allerdings bei einem Fasergehalt von 20 %, anderen PP, Haftvermittlern und Verarbeitungstechniken). Besonders positive Resultate werden für die Schlag- und Kerbschlagzähigkeit von PP + Cordenka erhalten. Die genannten Eigenschaften werden bei einer Gewichtsreduktion um 12 % gegenüber Glasverstärkung erreicht. Aus dem Vergleich der Ergebnisse für die beiden verwendeten Fasertypen wird deutlich, dass mit Hilfe von cellulosischen Verstärkungsfasern einerseits das Glasfaserniveau erreicht werden kann, dass andererseits jedoch die Auswahl der Faser und insbesondere die Compoundierungstechnik eine entscheidende Rolle spielen.

Fazit

Die Untersuchungen zeigen, dass bei geeigneter Verarbeitungstechnik durch Verstärkung von Polypropylen mit hochfesten Cellulosefasern Materialien erhalten werden können, deren Eigenschaften in wesentlichen Punkten das Niveau der entsprechenden glasfaserverstärkten Composite bei gleichzeitiger Gewichtsreduktion erreichen oder übertreffen. Die erzielten ersten Verarbeitungsergebnisse zur Herstellung von größeren Bauteilen verliefen sehr erfolgreich.

| Material | Faseranteil [%] | Dichte [g/cm ³] | Zugfestigkeit [MPa] | Biegemodul [GPa] | Schlagzähigkeit (-40°C) [kJ/m ²] | Kerbschlagzäh. (23°C) [kJ/m ²] |
|-----------------------------|--------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------|--|--|
| PP ¹ (ungefüllt) | 0 | 0,899 | 24 | 1,09 | 10 | 5,6 |
| PP ¹ + Arbocel | 35 | 1,034 | 27 | 2,33 | 9 | 1,9 |
| PP ¹ + Cordenka | 30 | 0,999 | 79 | 2,37 | 50 | 12,1 |
| PP + Glas ² | 30 | 1,140 | 80 | 4,10 | 17 | 15 [*] |

¹ Stamylyan P 412MN10

² Herstellerangaben für Stamylyan P 63G1030

^{*} mit U-Kerb bestimmt

Kontakt



Dr. Peter Weigel
 Dr. Hans-Peter Fink
 Dr. Johannes Ganster
 Telefon: +49(0) 331/56 8-17 07
 Fax: +49 (0) 331/56 8-37 07
 E-Mail: peter.weigel@iap.fraunhofer.de

Förderung

Forschungsmittel der Marktorientierten strategischen Vorlaufforschung, MAVO der Fraunhofer-Gesellschaft

Kooperation

Faurecia SAI Automotive SAL GmbH

Literatur

- [1] A. Parvizi-Majidi: Fibers and Whiskers. In: T. W. Chou (Hrsg. d. Bd): Structure and Properties of Composites. Aus: R. W. Cahn; P. Haasen; E. J. Kramer, (Hrsg. d. Reihe): Materials Science and Technology - A Comprehensive Treatment. Bd 13. VCH, Weinheim 1993
- [2] Herstellerangaben DuPont Products, ©1997, Dichte aus [1], S. 56
- [3] Herstellerangaben Grafil Inc., ©03/2001
- [4] F. N. Tamolang; F. F. Wangaard; R. M. Kellogg: Hardwood Fiber Strength and Pulp-Sheet Properties. Tappi 51(1968), S.19-25
- [5] A. J. Michell; D. Willis: Cellulosic fibres for reinforcement. Appita 31(1978), S.347-354
- [6] J. M. Felix und P. Gatenholm: The Nature of Adhesion of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene. J. Appl. Polym. Sci. 42(1991), S.609-620
- [7] E. Bonatz; H. Remde; G. Rafler; P. A. Wang; H. J. Fell: Polymerfaserverstärkte Thermoplaste. Kunststoffe 88(1998) 7, S.1000-1004

Haferspelzen als Quelle neuer Biopolymere



Bild 1 Haferspelzen (links) und daraus hergestelltes Carboxymethylxylan (rechts).

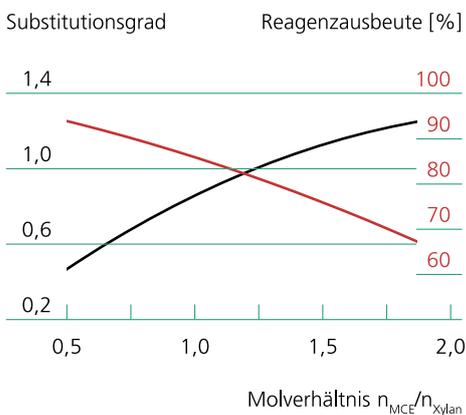


Bild 2 Substitutionsgrad und Reagenzausbeute für CMX in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Edukte (schematisch).

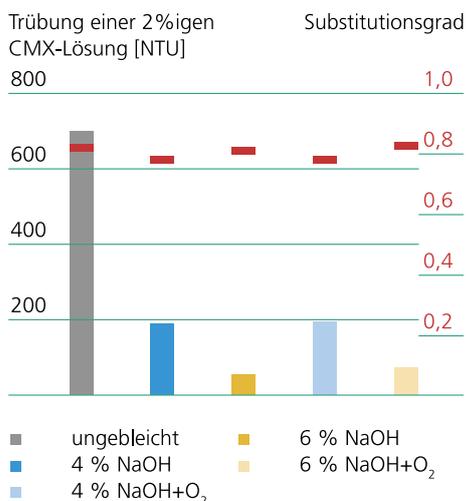


Bild 3 Trübung 2 % iger CMX-Lösungen in Abhängigkeit von den Bleichbedingungen des Xylan-Rohmaterials bei vergleichbarem CMX-Substitutionsgrad.

Derivatisierung von Hemicellulosen aus Haferspelzen

Ziel des Projektes ist die Isolierung und Derivatisierung von Hemicellulosen aus Haferspelzen und anderen Einjahrespflanzen, wobei am Fraunhofer IAP vorwiegend der Aspekt der chemischen Modifizierung bearbeitet wird. Hauptaufgaben der Projektpartner (s. Kasten) sind die Bereiche Rohstoffvorbereitung (1), Isolierung/Bleiche (2) und die technische Realisierung des Verfahrens (3). Hemicellulosen zählen in der Natur nach Cellulose zu den am häufigsten vorkommenden Biopolymeren, sind aber eine bislang noch kaum genutzte Ressource. Im Gegensatz zu Nadelhölzern, bei denen Galactoglucomannane die dominierende Hemicellulosekomponente darstellen, besteht die Hemicellulosekomponente der Haferspelzen fast ausschließlich aus Xylan (β -(1-4)-verknüpfte D-Anhydroxylose). Haferspelzen (Bild 1), die als Nebenprodukt der Haferflockenproduktion anfallen, zeichnen sich neben einem hohen Xylangehalt durch einen vergleichsweise niedrigen Gehalt an Lignin aus und liefern nach alkalischer Extraktion und geeigneten Bleichschritten hochwertiges Xylanmaterial mit einer Ausbeute von bis zu 40 %. Allerdings besitzt dieses Xylan eine verhältnismäßig geringe Wasserlöslichkeit, die sich jedoch durch eine geeignete chemische Modifizierung erheblich verbessern lässt. Mögliche Einsatzgebiete wasserlöslicher Xylanderivate liegen in der Baustoff-, Lebensmittel-, Pharma- oder Kosmetikindustrie z.B. als Binde- oder Suspensionsmittel, als Schutzkolloid oder Spezialbeschichtung. Ergänzend zu Cellulose- oder Stärkederivaten, die bereits vielfältig eingesetzt werden, kommen wasserlösliche Xylanderivate

aufgrund ihrer niedrigeren Molmasse speziell für solche Anwendungen in Frage, bei denen eine geringere Viskosität oder eine höhere Stoffdichte angestrebt wird.

Synthesestrategie für Xylanderivate

Den Anfang bildete ein Screening verschiedener aus der Cellulosechemie bekannter Derivatisierungsverfahren. So wurden sowohl Veretherungsreaktionen (z.B. Carboxymethylierung und Hydroxyalkylierung) als auch Veresterungsreaktionen (z.B. Succinylierung oder Sulfatierung) auf ihre Eignung hin überprüft. Zur Derivatisierung des Haferspelzen-Xylans wurden homogene Reaktionsvarianten (nach Xylanauflösung in wässriger NaOH), »pseudohomogene« Reaktionen (nach Dispergierung von Xylan/NaOH-Lösungen in Lösemitteln) und verschiedene Varianten heterogener Reaktionsführungen (Slurry-Prozesse) untersucht. Daneben wurden noch Umsetzungen in einem Laborknetter mit hohen Xylanstoffdichten (20-35 %) durchgeführt. Bei letztgenannter Variante wirkte sich die Heterogenität der Produkte negativ auf deren Wasserlöslichkeit aus. Homogene und »pseudohomogene« Reaktionen erwiesen sich ebenfalls als nachteilig für die angestrebte technische Realisierung, da hiermit lediglich Reagenzausbeuten von etwa 25-50 % erreicht werden konnten. Dagegen wurden mit heterogenen Varianten in Bezug auf die Reagenzausbeute deutlich bessere Ergebnisse erzielt, wobei die Wasserlöslichkeit vergleichbar mit Produkten aus homogenen Reaktionen war. Da die heterogene Carboxymethylierung von Cellulose (Umsetzung mit Monochloressigsäure in 2-Propanol) in industriellem Maßstab beim Projektpartner Wolff Cellulosics

GmbH durchgeführt wird, und dieser Reaktionstyp aufgrund der Screening-Versuche als am aussichtsreichsten erschien, wurde dieses Verfahren im nächsten Schritt in Hinblick auf den Einsatz von Haferspelzen-Xylan optimiert. Untersucht wurden neben üblichen Parametern wie molare Verhältnisse, Reaktionstemperatur und -dauer vor allem der Einfluss des Ausgangsmaterials (Extraktions- und Bleichbedingungen), Methoden der Voralkalisierung bzw. Variationen in der Reihenfolge der Reagenzienzugabe. Als entscheidend für die Produktqualität des Carboxymethylxylans (CMX) aber auch für die Reagenzausbeute und die Reproduzierbarkeit des Slurry-Prozesses erwies sich eine der Reaktion vorgelagerte Alkalisierung des in 2-Propanol dispergierten Xylans. Dabei muss das Verhältnis zwischen NaOH und dem Gesamtwassergehalt im System so gewählt werden, dass einerseits eine ausreichende Aktivierung erfolgt, andererseits ein Verklumpen des Materials vermieden wird. Durch eine optimierte Voralkalisierung konnten bei der anschließenden Umsetzung mit Monochloressigsäure (MCE) bei einer Temperatur von 50 °C und einem molaren Verhältnis von MCE/Xylan = 1 wasserlösliche Produkte hergestellt werden, deren Substitutionsgrad reproduzierbar im Bereich von DS = 0,8 lag. Mit dieser Reaktionsführung wurde eine Reagenzausbeute von über 80 % erreicht (Bild 2), die eine technische Realisierung interessant erscheinen lässt. Durch eine Erhöhung des molaren Verhältnisses auf z.B. MCE/Xylan = 2 wurden auf dieselbe Weise problemlos Substitutionsgrade von etwa 1,3 erreicht.

Charakteristika wässriger Carboxymethylxylan-Lösungen

Die erhaltenen CMX-Produkte waren leicht gelblich bis nahezu weiß gefärbt (Bild 1). Dagegen zeigte die Färbung der CMX-Lösungen eine starke Abhängigkeit von den Bedingungen, die zur Bleiche des nach der alkalischen Extraktion vorliegenden Xylan-Rohmaterials angewandt worden waren. So besaßen CMX-Lösungen aus ungebleichtem Ausgangsmaterial eine orange-bräunliche Farbe, während CMX-Lösungen aus Xylan-Proben, die nach der Extraktion einer alkalischen Wasserstoffperoxidbleiche unterzogen worden waren, nur noch geringfügig gefärbt waren. Sowohl beim Grad der Färbung als auch bei der Trübung der Lösungen zeigten sich Unterschiede, je nach angewandter Bleichtemperatur (z.B. 95 °C), NaOH-Konzentration (4 % bzw. 6 %) und abhängig davon, ob mit oder ohne Sauerstoffbeaufschlagung gebleicht worden war. Der visuell festgestellte Unterschied und damit der in den Proben enthaltene unlösliche Anteil konnte durch den Einsatz eines Trübungsmessgeräts (Einheit: NTU \equiv nephelometric turbidity units) quantifiziert werden (Bild 3). Bei diesem unlöslichen Anteil handelt es sich nach aktuellem Kenntnisstand hauptsächlich um aus dem Rohmaterial stammende Silikat-Verunreinigungen, die sich jedoch durch geeignete Filtrationsschritte entfernen lassen. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Molmasse der Produkte besitzen selbst konzentriertere CMX-Lösungen (z.B. 10 %ig) eine geringe Viskosität, zeichnen sich aber durch die Eigenschaft aus, stabile Filme bzw. festhaftende Schichten zu bilden. Derzeit wird an der Übertragung der Laborergebnisse in den Technikums-Maßstab gearbeitet.

Kontakt



Dr. Fritz Loth
 Dr. Ulrich Drechsler
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-15 20
 Fax: +49 (0) 331/56 8-35 20
 E-Mail: fritz.loth@iap.fraunhofer.de

Förderung

Bundesministerium für Verbraucherschutz,
 Ernährung und Landwirtschaft BMVEL
 Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
 (FKZ 00NR098)

Kooperation

- (1) Köllnflockenwerke Peter Kölln KGaA
- (2) Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft
- (3) Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG



Celluloseaktivierung und ¹³C-NMR-Spektroskopie

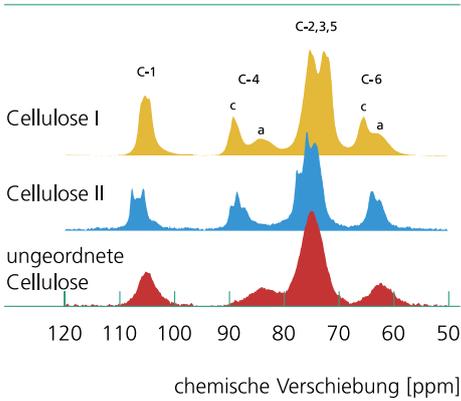


Bild 1 ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren der Cellulosemodifikationen I, II; ungeordneter Cellulose.

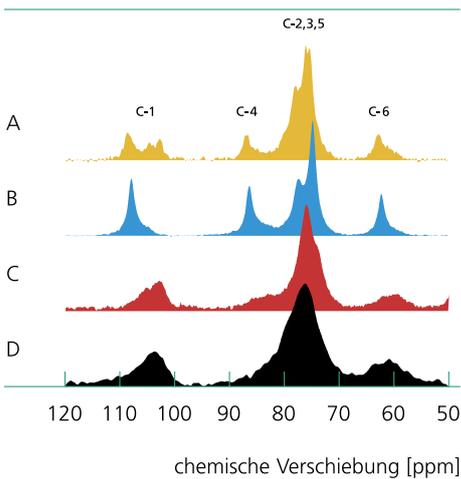


Bild 2 ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren von unterschiedlich mit Natronlauge aktivierter Cellulose.

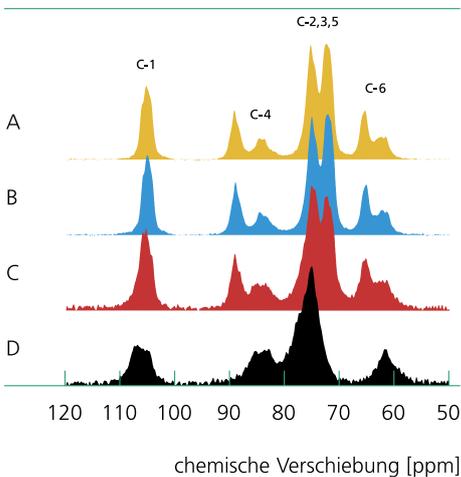


Bild 3 ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren von unterschiedlich aktiviertem Zellstoff.

¹³C-NMR-Spektroskopie zeigt Wirkung der Aktivierung

Unter Aktivierung von Cellulose versteht man eine Behandlung von Zellstoff, Linters oder anderen Cellulosematerialien mit dem Ziel, durch Strukturveränderung die Accessibilität und damit die Reaktionsfähigkeit der Cellulose für nachfolgende chemische Umsetzungen zu erhöhen. Dadurch sollen ein höherer Substitutionsgrad, eine größere Reaktionsgeschwindigkeit, eine bessere Reagenzausbeute und/oder eine gleichmäßigere Substituentenverteilung erreicht und auf diese Weise bessere Produkteigenschaften erzielt werden. Außerdem kann durch manche Aktivierungsbehandlungen eine Umsetzung der Cellulose mit großvolumigeren Reaktanden ermöglicht bzw. die Einwirkung von Enzymen erleichtert werden. Neben der Fasermorphologie und deren Gleichmäßigkeit wird die Verarbeitbarkeit bzw. Reaktionsfähigkeit eines Cellulosematerials von dessen Porosität, dem Ordnungsgrad und den zwischenfibrillären Bindungen beeinflusst. Somit bedeutet eine Aktivierung der Cellulose, dass diese morphologischen und strukturellen Eigenschaften verändert werden. Zur Beurteilung der Wirksamkeit einer Celluloseaktivierung muss man entweder sehr arbeits- und zeitaufwendig die Verarbeitbarkeit bzw. Reaktionsfähigkeit des Cellulosematerials prüfen oder entsprechende Strukturuntersuchungen durchführen. Wir haben die hochauflösende Festkörper ¹³C-NMR-Spektroskopie angewandt und Untersuchungen an unterschiedlich behandelten Cellulosen mit dem Ziel durchgeführt, eine Strukturänderung als Maß der Aktivierung nachzuweisen.

Festkörper ¹³C-NMR-Spektren ohne Aktivierung der Proben

Bild 1 zeigt die Festkörper-¹³C-NMR-Spektren von Cellulose I, Cellulose II und amorpher Cellulose. Die Cellulosemodifikationen ergeben Spektren mit jeweils unterschiedlichen Linienlagen. Die Ursache liegt in den verschiedenen Kristallgittern, die unterschiedliche elektronische Umgebungen der ¹³C-Kerne hervorrufen. Geordnete und ungeordnete Strukturanteile ergeben unterschiedliche Linienlagen, was besonders deutlich bei den Linien für C-4 und C-6 zu erkennen ist, die in Anteile für geordnete (c) und ungeordnete (a) Struktur aufgespalten sind. Überwiegt der ungeordnete Anteil der Cellulosestruktur, so werden alle Linien des Spektrums sehr breit, weil eine breite Verteilung der chemischen Verschiebungen vorliegt.

Aktivierung mit wässriger Natronlauge

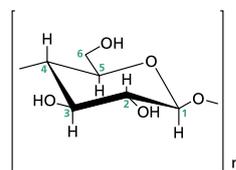
Es ist bekannt, dass durch die Behandlung von Zellstoff oder Linters mit Alkalilauge in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration der Ordnungsgrad der Cellulose verringert oder die Cellulosemodifikation verändert werden kann. In Bild 2 wird anhand der NMR-Spektren nachgewiesen, dass 18 %ige NaOH bei Zellstoff und Linters sehr unterschiedliche Strukturänderungen und damit Aktivierungen bewirkt. Während bei Zellstoff aus Cellulose I eine Mischung aus Na-Cellulose I und Na-Cellulose II entsteht (A), werden Linters nur in Na-Cellulose I umgewandelt (B). Wäscht man die Probe von Spektrum (A) mit Methanol, so entsteht Na-Cellulose II (C). Diese Modifikation der Alkalicellulose bildet sich aus Linters erst bei einer Aktivierung mit 30 %iger Natronlauge (D).

Die Eigenschaften und die übermolekulare Struktur von Cellulosederivaten, die aus aktivierten Proben mit dem NMR-Spektrum (A) hergestellt wurden, unterscheiden sich sehr deutlich von denen, die aus aktivierten Proben mit dem NMR-Spektrum (C) resultieren.

Aktivierung mit wässriger Lösung aus Harnstoff und Natronlauge

Dass durch Zusatz von Harnstoff zu Natronlauge z.B. deren Lösekraft für Cellulose und Hemicellulose erhöht werden kann, ist ebenfalls nicht unbekannt. Neu ist hingegen die synergetische, aktivierende Wirkung solch einer wässrigen Harnstoff/NaOH-Mischung gegenüber Cellulose, wie wir sie finden konnten. Die Beeinflussung der Zellstoffstruktur durch Wasser, wässrige Harnstofflösung und Natronlauge ist an den NMR-Spektren im oberen Teil von Bild 3 zu erkennen (Spektren A, B, C). Gegenüber lufttrockenem, nativen Zellstoff ist der mit Wasser benetzte (A) besser geordnet. Ersetzt man das Wasser durch 30 %ige wässrige Harnstofflösung (B), so erfolgen lediglich kleine Änderungen in den breiten Linienanteilen von C-4 und C-6 gegenüber dem Spektrum (A), die als konformative Variationen des wenig geordneten Strukturanteils der Cellulose zu interpretieren sind. Eine 7 %ige Natronlauge wirkte auf die Zellstoffprobe, deren Spektrum mit (C) bezeichnet ist. Diese Lösung ruft eine deutliche Intensitätsabnahme der rechten Flanke der Liniengruppe C-2,3,5 hervor. Das wird verursacht durch geringfügig abnehmenden Ordnungsgrad und/oder partieller Bildung von Alkalicellulose I. Die Veränderungen im Spektrum bzw. an der Cellulosestruktur sind ebenfalls noch gering. Nach Anwendung der alkalischen Harnstoff-Lösung mit 7 %

NaOH und 30 % Harnstoff entsteht ein Spektrum mit völlig neuem Profil (D). Die schmalen Komponenten der C-4 und C-6 Linien sind nicht mehr vorhanden und somit wurde die geordnete Struktur von Cellulose I zerstört und in eine neue Struktur umgewandelt. Darauf deuten ebenfalls die geänderten Formen der Linien C-1 und C-2,3,5 hin, in denen neue Komponenten erkennbar sind. Spektrum (D) weist somit einen homogenen, Harnstoff-NaOH-Cellulose-Komplex nach. Chemische Derivatisierungen an dem Harnstoff-NaOH-Cellulose-Komplex führen zu Produkten, die einen geringen Anteil an wenig geordneten Strukturen besitzen und vergleichsweise gleichmäßig substituiert sind. Produkte, die aus nur mit NaOH aktivierten Proben (NMR-Spektrum C) hergestellt wurden, weisen dagegen beachtliche Anteile an geordneter Struktur von Cellulose I auf, die nicht substituiert sind. Mit der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie haben wir eine sehr geeignete und effektive Charakterisierungsmethode zur Verfügung, um Celluloseaktivierungen zu beurteilen und gezielt zu optimieren.



Anhydroglucose



Harnstoff

Kontakt



Dr. Jürgen Kunze
Dr. habil. Hans-Peter Fink
Telefon: +49 (0) 331/568-1826
Fax: +49 (0) 331/568-3815
E-Mail: juergen.kunze@iap.fraunhofer.de

Förderung

Fraunhofer-Eigenforschungsprojekt
»Methodenentwicklung«



Funktionelle Eigenschaften von Stärkeethern

Derivatisierung und Anwendung

Eine vielfältige Erweiterung der Stärkenutzung bietet die Veretherung von Stärke. Kationische, neutrale und hydrophobe Substituenten erzeugen unterschiedliche Produkteigenschaften. In der Verfahrensgestaltung zur Veretherung der Stärke ist es möglich, sowohl vom Stärkekornzustand (Slurry- oder Semitrocken-Verfahren) als auch von spezifischen Lösungszuständen (Quasi-Homogenverfahren) auszugehen.

Kationische Stärke für die Papier- und Kartonherstellung

Die Anwendung kationischer Stärke in der Papier- und Kartonherstellung als auch in der Abwasserreinigung und Schlammwässerung bedarf der Optimierung für die jeweilige Anwendungstechnologie. Das Fraunhofer IAP hat ein tiefgehendes Untersuchungsregime für kationische Stärken entwickelt, welches zur Produktoptimierung eingesetzt wird. In der Kationisierung von Kartoffelstärke mit dem Reagenz 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid zu niedrigen DS-Werten von 0,01-1,0 für den Einsatz in der Papierherstellung kamen in Zusammenarbeit mit der Südzucker AG verschiedene Verfahren zur Anwendung: Umsetzung im Slurry, im Kleister, unter semitrockenen Bedingungen und im Extruder. Die mittleren Molmassen M_w bei DS ca. 0,03 betragen für Slurry $35 \cdot 10^6$, Semitrocken $28 \cdot 10^6$, Kleister $22 \cdot 10^6$ und für Extruder $7 \cdot 10^6$ g/mol. Die resultierte molekulare Zusammensetzung der kationischen Stärken verursachte unterschiedliche Effekte in den rheologischen Eigenschaften 10 %-iger wässriger Lösungen (Bild 1). Im Slurry-Verfahren blieb die Stärkekornstruktur

nahezu erhalten. Dieses Derivat war heißwasserlöslich und entwickelte vergleichsweise die höchste Viskosität in konzentrierter wässriger Lösung. Bei der Umsetzung im Kleister erfolgte ein gradueller molekularer Abbau. Dieses Derivat war kaltwasserquellbar und heißwasserlöslich und besaß eine niedrigere Viskosität. Die Eigenschaften der Proben des Semitrockenverfahrens lagen zwischen denen aus dem Slurry- und dem Kleisterverfahren. Bei der reaktiven Extrusion erfolgte ein deutlicher molekularer Abbau. Hier wurden bereits kaltwasserlösliche Muster erzeugt, die im Vergleich der Verfahren die geringste Viskosität aufwiesen.

Klartransparente Folie aus Hydroxypropylstärke

In der Herstellung von Hydroxypropylstärken (HP-Stärke) wurden Stärken mit verschiedenen Amylosegehalten (Kartoffel, Markerbse, Amylomais) einbezogen, um ihre Eigenschaften nach Anwendung des Slurry- und Homogenverfahrens zu vergleichen. Die Anwendung verschiedener Verfahren, die Herstellung von wässrigen Gießlösungen und ihre Verarbeitung zu Folien war prinzipiell möglich. Im Slurry-Verfahren entstanden jedoch Produkte, die bei Auflösung nahe 100 °C in Wasser noch gequollene Partikel enthielten und auch durch Anwendung eines Jetkochers bei 140 °C nicht vollständig gelöst wurden. Im Fließverhalten und in der Oszillationsmessung wurden Effekte unterschiedlicher Lösungszustände nachgewiesen, die sich sowohl auf die Herstellung von Folien als auch auf ihre mechanische Stabilität auswirkten. Beide Verfahren lieferten bei Einbeziehung der Entsalzung Substanzen, die klar-transparente Folien bildeten. Die mechanischen

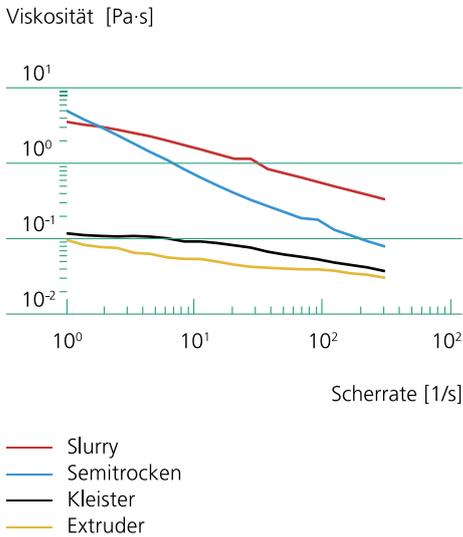


Bild 1 Vergleich des Fließverhaltens kationischer Stärken mit einem DS von 0,03 aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren.

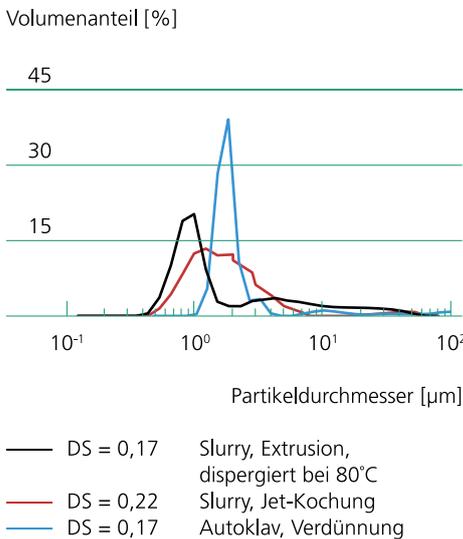


Bild 2 Partikelgrößenverteilung von wässrigen Dispersionen aus benzylierter Kartoffelstärke.

Zugfestigkeiten von HP-Stärke-Folien lagen zwischen 40 und 45 MPa. Ein Filmbildungsvermögen war im Bereich mittlerer Molmassen von $1 - 50 \cdot 10^6$ g/mol gewährleistet. Für HP-Kartoffelstärke aus dem Slurry-Verfahren war die Anwendung eines Weichmachers erforderlich, wenn die Folienherstellung auf Edelstahlbändern erfolgte. Eine hohe mechanische Festigkeit und Lagerstabilität der Folie zeigte HP-Stärke mit hohem Amylosegehalt. Wenn ein spezieller Anspruch an die Transparenz der Folien zu stellen ist, sollte dem Homogenverfahren der Vorzug gegeben werden. Wahl der Stärkeart, des Derivatisierungsverfahrens und der Aufarbeitung hängen von der Applikation ab.

Viskositätsstabile Dispersionen durch Benzylierung von Stärke

Die Benzylierung von Kartoffel- und Maisstärke mit DS-Werten bis 0,27 wurde im Slurry-Verfahren realisiert. Bei diesen Umsetzungen kam es zu einem deutlichen Gradienten der Substituentenverteilung im Stärkekorn. Das bedeutete, dass niedriger substituierte Stärke im löslichen Anteil, höher substituierte hingegen im Partikelanteil nach einer Dispergierung in Wasser vorlagen. Die Druckkochung im Jet-Kocher erwies sich als die geeignete Methode, um Benzyl-Kartoffelstärke mit DS-Werten bis 0,23 wässrige Dispersionen mit Partikelgrößen $< 5 \mu\text{m}$ ohne molekularen Abbau herzustellen. Bei Anwendung des »Autoklav-Verfahrens« fand die Umsetzung mit dem hydrophobierenden Reagenz bei erhöhter Temperatur ($\sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$) unter Druck statt. Diese Reaktionsbedingungen bewirkten im Vergleich zum Slurry-Verfahren eine stärkere Quellung des Stärkekorns, wodurch eine güns-

tigere Verteilung der Substituenten erreicht wurde. Des Weiteren wurde Benzyl-Kartoffelstärke aus dem Slurry-Verfahren durch Extrusion mit einem Doppelschnecken-Extruder Continua 58 der Fa. Werner & Pfleiderer in der Emsland-Stärke GmbH zu einem dispergierfähigen Material verarbeitet. Diese Proben waren molekular abgebaut und wiesen eine mittlere Molmasse von $5-6,5 \cdot 10^6$ g/mol auf. Es wurden u.a. die Partikelgrößenverteilung, der Quellungsindex der dispersen Phase sowie der lösliche Anteil der Dispersion bestimmt. In Bild 2 ist die Partikelgrößenverteilung der Dispersionen benzylierter Kartoffelstärke bei vergleichbarem DS-Wert dargestellt. Der für die angestrebten langzeitstabilen Dispersionen hohe Feinkornanteil ($d \leq 5 \mu\text{m}$) konnte für Proben aus dem Slurry-Verfahren unter Einbeziehung der Jetkochung oder Extrusion als auch für Proben aus dem Autoklav-Verfahren mit DS-Werten zwischen 0,17 und 0,22 eingestellt werden. Die gleichmäßige Substituentenverteilung bei Proben aus dem Autoklav-Verfahren wirkte sich dahingehend aus, dass die Dispersionen einen wesentlich niedrigeren löslichen Anteil enthielten. Höhere DS-Werte führten auf Grund des dann sehr niedrigen löslichen Anteils (Matrix) in jedem Fall zur irreversiblen Agglomeration der hydrophoben Partikel. Die auf verschiedene Weise hergestellten Dispersionen zeigten Unterschiede in den rheologischen Eigenschaften. Die Auswahl eines Herstellungsverfahrens für viskositätsstabile Dispersionen hängt auch hierbei vom jeweiligen Anwendungszweck ab.

Kontakt



Dr. Waltraud Vorweg

Dr. Sylvia Radosta

Dr. Jörg Bohrisch

Telefon: +49 (0) 331/56 8-16 09

Fax: +49 (0) 331/56 8-30 00

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

Förderung

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

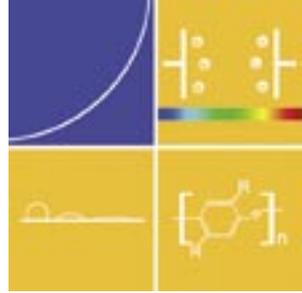
Kooperation

Südzucker AG

Emsland-Stärke GmbH

Gesellschaft für Spezialfolien-Entwicklung mbH





Das Institut

Native Polymere

Funktionale Polymersysteme

Polytronik

Oberflächen und Schichten

Polymere OFETs

Licht als Werkzeug

Diskotische Flüssigkristall-Gläser

Ferroelektrische und poröse Fluorpolymere

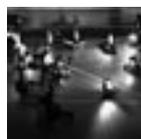
Polymere für die Analyse von Mikroorganismen

Polymere für den Sonnenschutz

Synthese- und Polymertechnik

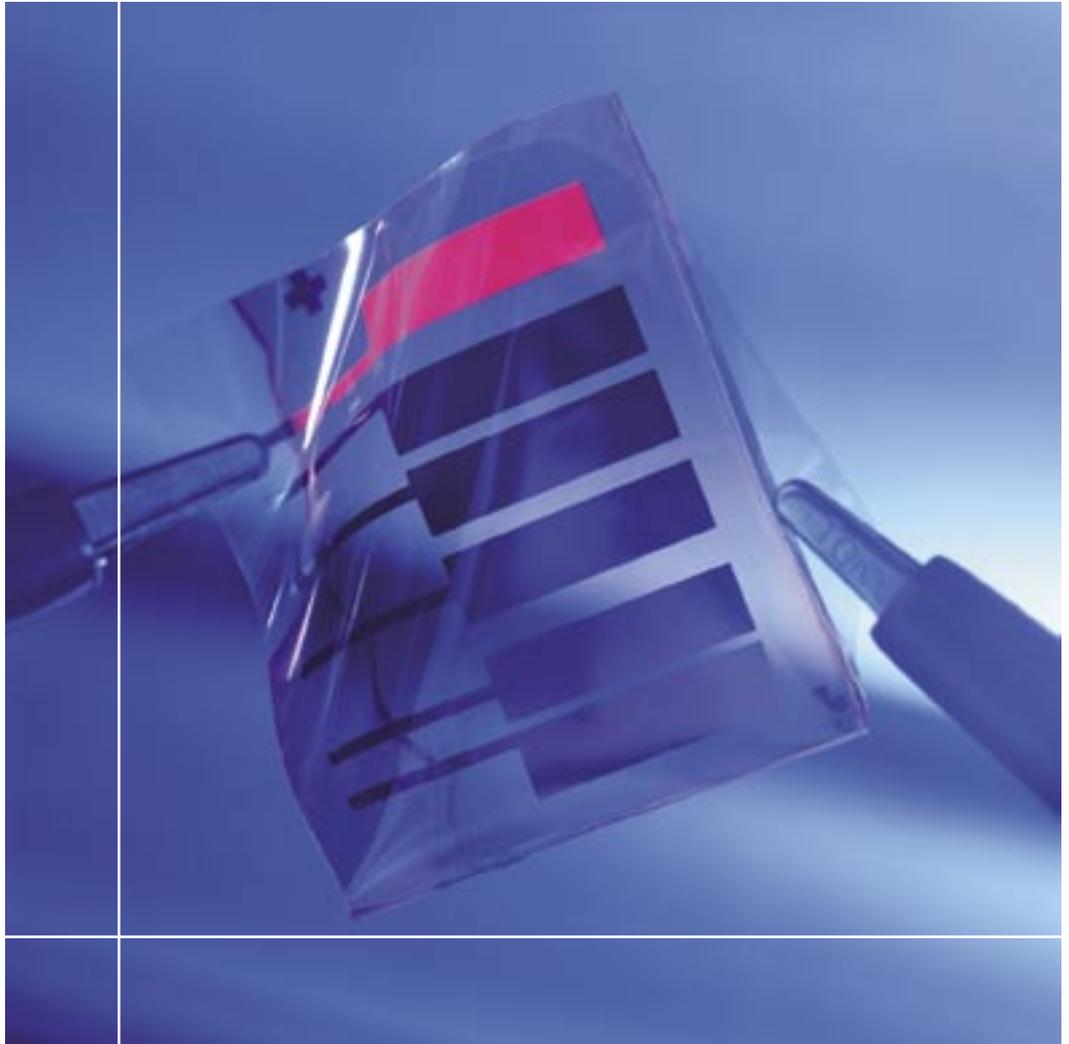
Wasserbasierende Polymersysteme

Namen, Daten, Ereignisse





Polytronik



Polymere als Basis einer neuen Elektronik

Für den Nobelpreisträger A. MacDiarmid, einen der Erfinder »synthetischer Metalle« steht fest: Das Zeitalter der Kunststoff-Elektronik ist angebrochen! Den Begriff »Kunststoff« ersetzen wir durch den Begriff »Polymere«. Als Isolationsschichten, Systemträger, Kapselmaterialien oder Klebstoffe sind Polymere schon lange nicht mehr wegzudenken. Jetzt erobern sie auch aktive Komponenten: Displays, Solarzellen und integrierte Schaltkreise

ermöglichen z.B. Mikrosensoren in der Kleidung, Einweg-Schaltkreise auf Papier oder intelligente Etiketten. Sie vereinen die einfache und schnelle Verarbeitung von Polymeren mit High-Tech-Funktionen von Halbleitern, die bisher nur mit der Siliziumtechnik zu erreichen waren. Dadurch ergänzen sie die klassische Halbleitertechnik in Bereichen, bei denen es nicht auf eine hohe Leistung, sondern auf eine möglichst preiswerte Elektronik ankommt. Neue Devicetechnologien ermöglichen extrem flache, flexible und kostengünstige Bauformen.

Polymere Leuchtdioden und Displays

Ob Autoradio, Mikrowelle, Video-recorder, Laptop oder Digitaluhr – kaum ein elektronisches Gerät kommt heute noch ohne Flüssigkeitskristalldisplays (Liquid Crystal Display, LCD) oder Leuchtdioden (LEDs) aus. Vor etwa zehn Jahren wurden die ersten Polymere entdeckt, die unter Stromzufuhr leuchten. Seitdem werden an der Entwicklung geeigneter Materialien und Technologien für den Aufbau von organischen Leuchtdioden (Organic Light Emitting Diodes OLEDs) und Displays gearbeitet. Am Fraunhofer IAP werden derzeit die Technologien für die Herstellung von Anzeigen und kleineren Displays auf Polymerbasis entwickelt. Dazu müssen Schichten von polymeren Materialien möglichst dünn und homogen aufgetragen, Elektroden aufgebracht und entsprechende Kapselungsverfahren entwickelt werden, die die Anzeigen vor Umwelteinflüssen schützen. Die Polymere müssen vor allem in ihrer Struktur sehr einheitlich und frei von Fremdstoffen sein, damit eine lange Lebensdauer der Anzeigen garantiert werden kann. Die Synthese dieser Materialien in einem größeren Maßstab wird weltweit nur von wenigen Herstellern beherrscht, die Qualität ist oft nicht zufriedenstellend bzw. kann nicht in ausreichender Menge hergestellt werden. Das Fraunhofer IAP ist in der Lage, diese Materialien in der geforderten Reinheit und in entsprechenden Mengen herzustellen. Es werden alle Herstellungsschritte bis zum Aufbau von Musterdisplays unter speziellen Bedingungen im Reinraum realisiert, da die »leuchtenden« Schichten extrem dünn sind und jeder Staubpartikel stören und zum Ausfall des Bauelementes führen kann.

Solche Displays liegen in verschiedenen Farben (rot, grün, blau) vor, besitzen neben einer ausreichenden Helligkeit vor allen Dingen eine ausgezeichnete Abstrahlcharakteristik, das bedeutet, dass im Gegensatz zu LCDs diese organischen Displays ihren Farbeindruck bis zu Blickwinkeln von nahezu 180° beibehalten.

Polymere Elektrete

Polymere Elektrete sind dielektrische Materialien, die stabile elektrische Ladungen und Polarisierungen in ihren Volumen oder Oberflächen tragen. Aufgrund ihres besonderen elektrischen Zustandes gehen von den Elektreten elektrische Felder und Kräfte aus, die in Elektretmikrofonen und anderen elektromechanischen Wandlern seit vielen Jahren technisch genutzt werden. Als Elektretmaterialien stehen poröse Polytetrafluorethylen- und Polypropylen-Folien zur Verfügung, die sich durch eine erhöhte Stabilität und eine zusätzliche starke Piezoelektrizität auszeichnen. Neben ihren Anwendungen als Sensoren und Schallwandler können Elektrete auch als Filtermaterialien mit erhöhter Effizienz und in der Medizin zur Wund- und Knochenheilung genutzt werden.

Piezoelektrische Polymere auf elektronischen Schaltkreisen

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, Druck- und Informationstechnik.

Photosensitive und fluoreszierende Polymersysteme

Das Photon wird das Elektron in der Informationstechnologie ablösen. Dafür werden Materialien benötigt, die sich durch Licht mikrostrukturieren lassen. Andere »intelligente« Polymere oder supramolekulare Systeme reagieren auf externe Stimuli beispielsweise als Photoleiter, Sensoren, optische Speicher oder photorefraktive Elemente in der Spektroskopie, Robotik, Qualitätskontrolle und Sensorik. Die klassische Photochemie nutzt im Wesentlichen Stoffumsatz. Wir dagegen entwickeln aktive Polymersysteme, die durch lichtinduzierte Dynamik reversible Strukturen in dünnen Filmen ausbilden. Photochrome Polymere können optische Daten reversibel und irreversibel speichern – sowohl digital als auch holographisch. Anisotrope photosensitive Polymerfilme orientieren calamitische und diskotische Flüssigkristalle in Displays und optischen Komponenten. Fluoreszierende Polymere verschieben die Wellenlängen des Lichts.

Neue Speichermedien

Die Holographie steigert die Dichte optischer Datenspeicher auf etwa das Tausendfache herkömmlicher CDs. Durch parallele Speicherung sind extrem schnelle Zugriffszeiten möglich (Transferraten von Gigabytes und Zugriffszeiten unter 1 ms). Im Prinzip ist technisch für die Anwendung der Holographie im großen Maßstab alles vorhanden, aber es fehlt das geeignete Speichermedium. Durch Photoorientierungsprozesse können sehr hohe Werte optischer Anisotropie im Glaszustand photochromer Polymere induziert werden – reversibel, langzeitstabil, mit hoher Auflösung, als



Oberflächen und Schichten

Graustufen und Mikrostruktur. Pixel unterschiedlicher Doppelbrechung enthalten mehr Informationen als binäre Zustände.

Optische Komponenten für Displays

Etwa 30 Prozent der Herstellungskosten von Flüssigkristalldisplays entfallen auf optische Komponenten, wie Polarisatoren und Farbfilter. Von uns entwickelte Materialien und Verfahren modulieren Licht in Displays. Einige dieser optischen Komponenten beruhen auf dem von uns entdeckten Effekt der kooperativen Photoorientierung in polymeren Gläsern und der Verstärkung der lichtinduzierten Anisotropie durch Selbstorganisation flüssigkristalliner Polymere.

Laserstäbe für die Messtechnik

In Farbstofflasern sind optisch aktive Fluoreszenzmoleküle in Flüssigkeiten gelöst. Die hohe Wärmeentwicklung während des Betriebs wird durch Umpumpen abgeführt. Die Handhabung dieser Flüssigkeiten ist jedoch oft kompliziert. Wir stellen Polymerfestkörper in unterschiedlichen Geometrien für Laseranwendungen her.



Technologien für Oberflächen

Das Anpassen der Oberflächeneigenschaften von Polymeren eröffnet den Materialien viele neue Einsatzbereiche. Lange bekannt und in die industrielle Produktion eingeführt ist die Aktivierung, d.h. die Oxidation der Oberflächen. Diese macht es möglich, Polyethylenfolien zu bedrucken (Einkaufstüten), Polypropylen zu kleben (Chipkarten) und die Stoßstangen von Autos (aus EPDM) 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. Mikrometerdicke Funktionsschichten schalten ihre Eigenschaften unter Einfluss von Licht. Mikrostrukturierte Oberflächen können vielfältige optische und mechanische Funktionen ausüben.

Polymere Träger mit biologischer Funktion

Durch geeignete Anpassung der Oberfläche können Polymermaterialien sehr unterschiedliche Funktionen erhalten. Durch die chemische Anbindung von Polyammoniumsalzen wird mit extrem geringen Mengen von Aktivsubstanz eine antimikrobielle Wirkung erzielt. Eine andere 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. Der Trend zur Miniaturisierung und Parallelisierung von Screening und Diagnostik im medizinischen, pharmazeutischen, lebensmittelchemischen und biologischen Sektor und die zukünftig erwartete Massenanzahl dieser Techniken erfordert die billige Produktion strukturierter, oberflächenchemisch ausgerüsteter Substrate wie Platten, Fluidik-Chips, Membranen oder Sinterkörper. 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 die Kopplung tragen und noch weitere Funktionen erfüllen können. An dieser Struktur wird dann z.B. die Biokomponente immobilisiert, die für das analytische System benötigt wird.

Antimikrobielle Schutzschichten auf photodynamischer Basis

Konventionell eingesetzte Bakterizide, Pestizide und Fungizide enthalten chemische Substanzen, die Mensch, Tier und Umwelt beeinträchtigen können. Ein Ansatz zur Entwicklung neuer, wirksamer Schutzmittel, die für den Menschen und die Umwelt ungefährlich sind, besteht in der Nutzung der lichtinduzierten Wirkung photodynamischer Materialien, wie z.B. Fluoreszein-Thiazin- und Porphyrin-Farbstoffe. Photodynamische Materialien, die bereits erfolgreich bei der Krebsbekämpfung angewendet werden, können durch Licht elek-

tronisch angeregt werden. Dabei entsteht Singulett-Sauerstoff, der eine biocide Wirkung ausübt. Diese Wirkung ist wegen der sehr kurzen Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff auf die unmittelbare Umgebung des Entstehungsortes begrenzt, d.h. eine Freisetzung der biociden Molekülspezies in die Umgebung findet nicht statt. Die erforderliche geringe Distanz von photodynamischen Molekülen, Sauerstoff und zu bekämpfenden Mikroorganismen ist an Oberflächen und in porösen Schichten mit ausreichender Gasdurchlässigkeit gegeben. Die antimikrobielle Wirkung dieser photodynamischen Farbstoffe wurde in Zusammenarbeit mit dem Eurovir-Hygiene-Institut in Luckenwalde am Beispiel von holzschädigenden Pilzen nachgewiesen.

Intelligente Licht- und Wärmeregulierung

Der Einsatz von intelligenten Polymer-schichten in Verbundgläsern ermöglicht die gezielte Steuerung der Lichtdurchlässigkeit und Farbe. Bei Temperaturänderung schalten die neu entwickelten Materialien reversibel von einem hochtransparenten in einen milchig-weißen oder farbig-reflektierenden Zustand. Schaltungen zwischen unterschiedlichen Farben sind ebenfalls realisierbar. Dieses Verhalten wird durch temperaturinduzierte Änderungen der Struktur- und Bindungsverhältnisse der Komponenten im Polymernetzwerk hervorgerufen. Über die Zusammensetzung lassen sich die Schalttemperatur, Farbe und der Grad der Transluzenz gezielt einstellen. Die thermochromen Effekte können sowohl passiv durch die Sonnenwärme als auch aktiv mittels elektrischer Ansteuerung ausgelöst werden. Das führt zu einer komfortab-

len Reduzierung der Wärmestrahlung, wodurch das Aufheizen der Räume vermieden wird. Zugleich kann die Lichtregulierung vorteilhaft gestaltet werden.

Thermochrome Polymerfolien und Beschichtungen

Durch Einbettung geeigneter funktionaler Farbstoffsysteme lassen sich diese Polymermaterialien zu thermochromen Werkstoffen modifizieren, wobei die Farbschaltung sowohl reversibel als auch irreversibel erfolgen kann. Derart modifizierte Folien und Beschichtungen können Temperaturänderungen anzeigen oder als temperaturgesteuerte Lichtfilter fungieren. Potentielle Anwendungen sind u.a. Verpackungsfolien, die eine Unterbrechung der Kühlkette anzeigen, Beschichtungen von Maschinenteilen, die vor einer Überhitzung warnen oder Folien für die Agrarindustrie, die den Lichteinfall wellenlängenspezifisch steuern.

Optische Gitter durch Selbstorganisation und Holographie

Durch Selbstorganisation monodisperser Polymerlatices lassen sich hochgeordnete kolloidale Kristalle herstellen, die z.B. als dreidimensionale optische Gitter oder Modellsysteme für Photonische Kristalle eingesetzt werden können. Holographisch erzeugte Volumen- und Oberflächenreliefgitter besitzen ebenfalls ein hohes Potenzial für Anwendungsgebiete in der Optik, Sensorik oder der Telekommunikation. In einem neuen ausschließlich optischen Verfahren bilden sich Oberflächenreliefgitter durch resonante Bestrahlung dünner photochromer Polymerfilme mit Azobenzengruppen. Das Interferenzmuster eines kohärenten Argon-

Laserstrahls erzeugt unterhalb der Glastemperatur ein sinusoidales Oberflächenprofil mit Amplituden von einigen Nanometern bis zu 3 Mikrometern und Gitterkonstanten bis zu 10 Mikrometern. Dadurch werden Diffraktionswerte von 70 bis 90 Prozent erreicht. Die Oberflächengitter sind unterhalb der Glastemperatur langzeitstabil, können durch Erwärmen über die Glastemperatur gelöscht und danach erneut eingeschrieben werden und auch ein Überschreiben bei veränderten Bestrahlungsbedingungen ist möglich, wodurch man überlagerte Gitter erhält.

Analytik

Unseren Kunden bieten wir die Analyse von funktionalen Oberflächen und Funktionsschichten; z.B. die Bestimmung von Kontaminationen, die das Bedrucken einer Polymerfolie verhindern oder die Ermittlung der Konzentration von Koppelgruppen oder die Aufzeichnung von Topographien und optischen Eigenschaften.



Polymere OFETs

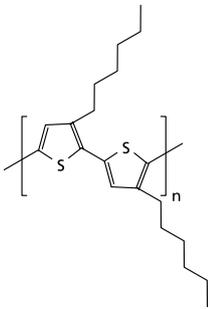


Bild 1 Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl).

Polymere als Basis einer neuen Elektronik

Eine elektronische Schlüsselkomponente in der Informationstechnik stellt der Transistor dar. Herkömmliche Dioden und Transistoren bestehen aus anorganischen Materialien und sind an die Halbleitertechnologie gebunden. Für viele elektronische Geräte wäre es sehr wünschenswert, Dioden und Transistoren einzusetzen, die sich durch Robustheit, Leichtigkeit und einfachere Prozessierbarkeit auszeichnen. Diese aufgezählten Materialeigenschaften lassen sich durch den Einsatz von polymeren Werkstoffen realisieren. Damit führt die Entwicklung von polymeren Dioden und Transistoren zu einer neuen Generation von Bauteilen, wodurch sich neue Märkte für den Einsatz solcher Bauteile wie z.B. in »smart cards« erschließen lassen. Halbleiterdioden und Transistoren lassen sich in viele Typen und Klassen einteilen. Bei den Transistoren unterscheidet man bipolare und unipolare Transistoren, die völlig unterschiedlich aufgebaut sind. Ein unipolarer Transistor ist z.B. ein Feldeffekttransistor (FET), der im Grundaufbau aus einem halbleitenden Stromkanal besteht, dessen Leitfähigkeit durch ein elektrisches Feld beeinflusst wird. Organische Feldeffekttransistoren (OFET) wurden 1987 das erste Mal beschrieben und haben in den letzten Jahren eine sprunghafte Entwicklung erfahren. Die bisher eingesetzten Materialien sind Pentacene, Oligothiophene, Polyalkylthiophene, Polythienvinylene und seit kurzem auch Copolyfluorene. Die Poly(3-alkylthiophene) gehören zu den aussichtsreichsten Kandidaten für den Aufbau von OFETs, wobei durch entsprechende Syntheseoptimierungen und Aufreinigungen die Qualität

der Polymere dem verlangten Eigenschaftsprofil angepasst werden (Bild 1). Dazu mussten organolösliche, struktureine regioregulare »head-to-tail« verknüpfte Poly(3-alkylthiophene) hergestellt werden, die dann als intrinsisch p-halbleitende Materialien mit Hilfe von unterschiedlichen Prozesstechnologien in den aufzubauenden Bauteilkomponenten verarbeitet wurden.

Synthese und Reinigung von Materialien

Zielstellung war es, p-halbleitende Materialien auf Basis von Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)en zu synthetisieren, zu charakterisieren, aufzureinigen und auf ihren Einsatz in OFETs zu überprüfen. Die Qualität der kommerziell verfügbaren Materialien (z.B. Rieke Metals, USA) reicht nicht aus, um reproduzierbare Ergebnisse hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften zu erzielen. Die Chargen variieren sehr stark. Es besteht die Notwendigkeit der Entfernung der synthesebedingten Brom-Endgruppen zur Verringerung der Reaktivität des aktiven Materials. Weiterhin verursacht der Zinkgehalt des Materials eine Leitfähigkeit, die die Feldeffekteigenschaften verfälscht. Deshalb wurden Reinigungsoperationen entwickelt, indem einerseits die Brom-Endgruppen durch Protonen ersetzt und andererseits die anorganischen Verunreinigungen entfernt werden. Der Bromgehalt verringerte sich durch die Reinigungsoperationen z.B. von 1,2 % auf 0,002 %. Der Zinkgehalt wurde von 0,6 % auf 0,001 % abgesenkt. Im Weiteren wurde der Einfluss der Reinigungsoperationen auf die elektrischen Eigenschaften in OFET-Strukturen untersucht.

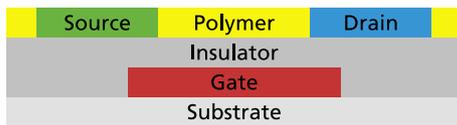


Bild 2 Grundstrukturen für OFETs auf Basis polymerer Materialien.

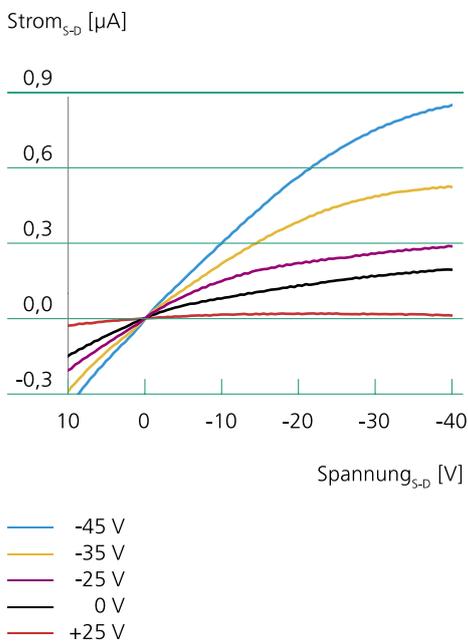


Bild 3 Kennlinien eines OFET mit Material von Rieke Metals, gereinigt nach den vom Fraunhofer IAP entwickelten Methoden.

Aufbau und Charakterisierung von OFETs

Zunächst wurden p-OFETs sowohl mit kommerziellen Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) als auch mit den entsprechend gereinigten Materialien aufgebaut und mit dem derzeitigen Stand der Technik verglichen. Teststrukturen werden zur Zeit durch photolithografische Verfahren strukturiert. Die dabei erreichten Strukturbreiten zwischen Source und Drain bewegen sich im Augenblick um 10-20 μm wobei auch schon Strukturbreiten von 5 μm erreicht werden (Bild 2). Diese Strukturbreiten sind mit anderen Aufbringverfahren (z.B. Siebdruck), die Rolle zu Rolle tauglich sein müssen, noch nicht realisierbar. Die Parameter der untersuchten OFET Strukturen sind: Souce-Drain-Abstand: 20 μm , Weite/Länge-Verhältnis des Transistors: 1360, Gateisolatorschichtdicke SiO_2 : 500 nm - 1 μm . Aus dem Kennlinienfeld des OFETs mit dem gereinigten Poly(3-hexylthiophen) wurde eine Ladungsträgermobilität von $4,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ berechnet (Bild 3). Dieser Wert ist vergleichbar mit Literaturwerten [1]. Deutlich zu erkennen sind die geringen Ströme im Gatespannungsfall von 0 Volt. Mit der Entwicklung der Reinigungsoperationen steht ein Verfahren zur Verfügung, welches zu einem qualitativ hochwertigem Material für den Einsatz in OFETs führt.

n-leitende Polymermaterialien

Die Realisierung von Polymeren mit hoher Elektronenbeweglichkeit steht erst am Anfang der wissenschaftlichen Forschungen. Unabdingbar für den Aufbau von CMOS-Schaltungen sind OFETs auf Basis von n-halbleitenden Materialien. Es gelang, vollaromatische Poly-1,3,4-Oxadiazole (PODH) durch

Einführen von Alkoxy-Substituenten am Arylring zu synthetisieren, die ausgezeichnete Organolöslichkeit und n-halbleitende Eigenschaften aufweisen (Bild 4). Erste Untersuchungen wurden zum Einsatz des PODH in einer OFET-Struktur mit Aluminium (Al) als Source und Drain-Elektroden durchgeführt. Dabei gelang es nachzuweisen, dass dieser OFET einen Feldeffekt zeigt und der Elektronenfluss durch den Feldeffekt gesteuert werden kann, wobei jedoch der Stromfluss noch relativ gering ist. Dieses ist sowohl aus der Konfiguration der OFET-Struktur (Abstand Source-Drain-Elektroden) als auch einer nicht optimalen Injektion der Elektronen aus der Al-Elektrode geschuldet. Die Barriere zwischen der Austrittsarbeit von Aluminium und des LUMO-Energieniveaus ist relativ groß (zirka 1,4 eV). Ausgehend von diesen bisherigen Ergebnissen kann man schlussfolgern, dass eine wesentliche Verbesserung des Feldeffektes durch weitere Optimierung des gesamten Deviceaufbaus in Zukunft realisierbar ist. Andererseits wird an der Modifikation der Polymerstruktur gearbeitet, um eine verbesserte Anpassung der LUMO-Energieniveaus an die Austrittsarbeit von Aluminium zu erreichen.

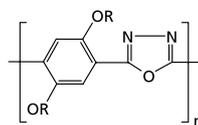


Bild 4 Poly[2,5-(2,5-dialkoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole].

Kontakt



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

Dr. Silvia Janietz
 Telefon: +49 (0) 331/568-12 08
 Fax: +49 (0) 331/568-39 10
 E-mail: silvia.janietz@iap.fraunhofer.de

Förderungen

Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF, »POLYSYS«, Förderkennzeichen 01B1159
 Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG OFET SPP1121, JA 756/7-2
 Fraunhofer-Gesellschaft, MAVO Polytronik

Kooperation

Fraunhofer IZM
 Fraunhofer IPMS
 Fraunhofer ISC

Patente

Patentanmeldung 02F40843-IMS2
 »Organische Feldeffekttransistoren und Verfahren zum Herstellen eines organischen Feldeffekttransistors«, Jörg Amelung, Ulrich Todt, Armin Wedel

Literatur

[1] Dimitrakopoulos et al., Adv. Materials 14, 2, 2002



Licht als Werkzeug

Polymerphotochemie

Die Arbeitsgruppe »Polymerphotochemie« beschäftigt sich mit der Entwicklung optischer und photosensitiver Funktionsmaterialien und der Nutzung photochemischer Verfahren zur lichtinduzierten Herstellung optischer, elektrooptischer und photochromer Funktionselemente. Neben molekularen Photoreaktionen werden besonders lichtinduzierte Prozesse untersucht, die eine gezielte Orientierung bzw. Diffusion von Polymeren bewirken. Für die optische Informationsverarbeitung und Sensorik besteht ein strategisches Ziel in der Entwicklung neuer sensorischer Komponenten, z.B. intelligenter 3D Phasengitter, deren Wirkprinzip auf der Erzeugung trichromatischer Diffraktionseffekte bei Nutzung des sichtbaren und NIR-Bereichs des elektromagnetischen Spektrums beruht. Durch optische Transformation, Korrelation und Klassifikation ermöglichen sie eine intelligente Signalvorverarbeitung und Datenreduzierung auf das Wesentliche und können in der multiplen Abstandsensorik oder spektralen und fourieroptischen Ortsfrequenzfilterung der Bildverarbeitung genutzt werden. Derartige geordnete Raumstrukturen sind z.B. durch Selbstorganisation polymerer Kolloidpartikel oder auch durch holographische Prozesse zugänglich. Die Gittereigenschaften kolloidaler Kristalle lassen sich durch Nutzung maßgeschneiderter Polymermaterialien gezielt einstellen und Gitteränderungen durch externe Stimuli sensorisch nutzen.

2D und 3D Arrays aus monodispersen Kolloidpartikeln

Monodisperse sphärische Polymerlatices lassen sich zu 2D und 3D geordneten Partikelarrays kristallisieren und sind als Modellbausteine zur Untersuchung neuartiger Diffraktionseffekte an geordneten Raumstrukturen besonders geeignet, da geordnete Strukturen im Submikrometerbereich und resultierende Bandlücken im optischen Frequenzbereich (VIS/NIR) kostengünstig zugänglich werden und man gezielte Funktionalitäten in das Polymermaterial einbringen und die Periodizität der resultierenden Kristallgitter direkt über den Partikeldurchmesser vorgeben kann [1, 2]. Im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes wurden in enger Kooperation mit dem Bereich Wasserbasierende Polymersysteme (Dr. Görnitz, Dr. Paulke) die Grundlagen für die Erzeugung derartiger passiver und aktiver optischdiffraktiver Gitter auf dem Wege der Selbstorganisation polymerer Nano- bzw. Mikropartikel zu geordneten Mehrschichtsystemen, gelegt und gezielt einstellbare Funktionalitäten durch chemische und photochemische Modifizierung der Partikeloberflächen sowie die optischen Eigenschaften derartiger 3D-Gitter untersucht. Die Synthese monodisperser Polystyren- und Polystyren/Acrylat Kern-Schale-Latices gelang durch emulgatorfreie Emulsionspolymerisation in dem für die optischen Anwendungen relevanten Teilchengrößenbereich zwischen 0.45 µm und 2.5 µm mit Polydispersitäten < 3 %. Für die Herstellung hochgeordneter Arraymehrschichten eignet sich besonders die vertikale Ablagerungstechnik (konvektive Selbstorganisation) [1]. Bei Einhaltung der für Partikeltyp und -größe optimierten Präparationsbedingungen

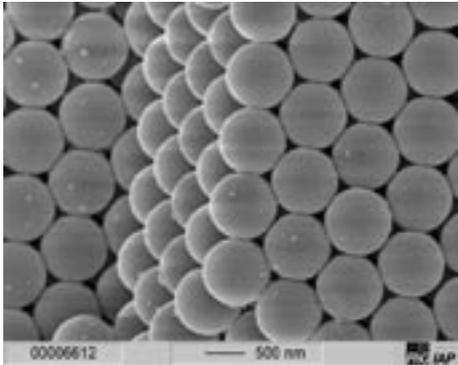


Bild 1 REM Aufnahme eines kolloidalen Kristalls aus 0.94 µm Kern-Schale-Partikeln mit fcc Kristallstruktur.

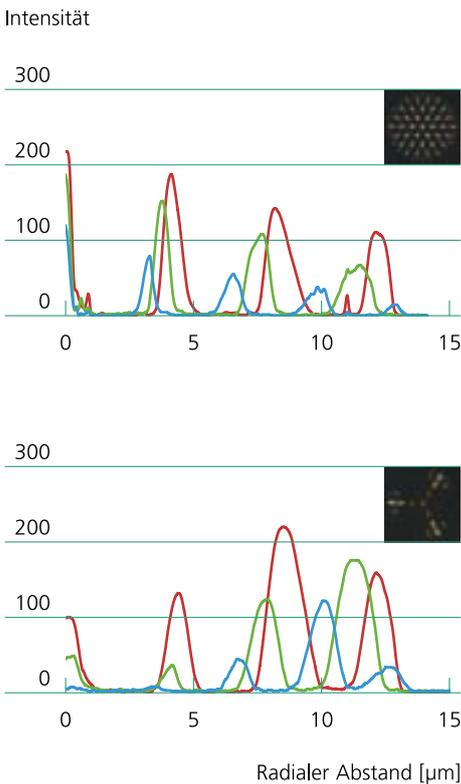


Bild 2 Vergleich der Beugungsbilder aus diffraktiver Mikroskopie an Monoschicht (oben) und Bi-Schicht (unten) aus 2,3 µm PS-Partikeln sowie Intensitätsprofile der Farbauszüge für Rot (595 nm), Grün (532 nm) und Blau (463 nm).

lassen sich Multischichten hoher Ordnung bis zu einer Fläche von 1 cm² reproduzierbar herstellen.

Maßgeschneiderte Arrays durch Layer-by-Layer Technik

Durch elektrostatische Ablagerung (Layer-by-Layer Technik) von Polyelektrolytschichten (z.B. positiv geladenes Polyallylhydrochlorid, negativ geladenes Polystyrenulfonat) auf der Partikeloberfläche wurden maßgeschneiderte Latexpartikel erhalten. Mittels dieser Technik ist es nicht nur möglich, die Polyelektrolytfunktionalität (Ladungsdichte, positive bzw. negative Ladung, eigenes Potential zur Selbstorganisation) einzubringen, es lassen sich auch gezielt weitere Funktionalitäten (z.B. lichtsensitive Schichten, fluoreszierende Schichten) einbauen oder z.B. geladene Nanopartikel auf der Kolloidoberfläche ablagern und damit speziell funktionalisierte Arraystrukturen herstellen. Entsprechend modifizierte PS-Partikel führten in einigen Fällen zu deutlich besser geordneten Arraymultischichten und schärferen Diffraktionsbildern im Vergleich mit Arrays aus nichtmodifizierten Partikeln.

Spektroskopische und optisch-diffraktive Eigenschaften

In den Arrayschichten dominieren Bereiche mit hexagonaler Ordnung. Untersuchungen zur 3D Struktur der Arraykristalle zeigen die Ausbildung von Kristalldomänen eines fcc-Kristalls (ABCA- Stapelfolge, Bild 1) sowie hcp-Kristalls (ABAB- Stapelfolge). Stark ausgeprägte (111) Bragg-Banden in Transmission bzw. Reflexion (je nach Partikelgröße im VIS-, NIR-, IR- Bereich) belegen die dreidimensionale Ordnung. Die Einheitlichkeit

der Arrayschichten beweisen ebenfalls Fabry-Perot Resonanzsignale in der Umgebung der Bragg-Bande, die für die Berechnung der Anzahl der Schichten im Partikelarray genutzt werden können. Die optisch-diffraktiven Eigenschaften hexagonal dicht gepackter Partikelarrays lassen sich sowohl mit monochromatischem, kohärentem Laserlicht als auch mit weißem Licht anhand der Fraunhofer-schen Beugungsbilder untersuchen. Einheitliche hexagonale Diffraktionsmuster über einen größeren Messbereich sind ebenfalls ein Nachweis störstellenarmer einheitlicher Arrayordnung. Beugungsuntersuchungen mit weißem Licht erlauben darüber hinaus eine simultane Analyse chromatischer Diffraktionseffekte, wobei mit Hilfe der konoskopischen Mikroskopie (Bertrand-Linse) auch einzelne kristalline Domänen zugänglich werden. Beim Übergang von hexagonal dichtgepackten Monoschichten zu Mehrschichtsystemen treten neben einer trigonalen Symmetrie der Beugungsbilder auch eine räumliche und spektrale Umverteilung der gebeugten Lichtintensitäten auf (Bild 2). Hochgeordnete 2D und 3D Kolloid-Partikelarrays können weiterhin als Modellsysteme für Photonische Kristalle, als Lichtkoppler, zur Herstellung von Membranen einheitlicher Porengröße sowie in der Kolloid-Lithographie eingesetzt werden.

Kontakt



Dr. habil. Joachim Stumpe
AG Polymerphotochemie
Telefon: +49 (0) 331/56 8-12 59
Fax: +49 (0) 331/56 8-32 59
E-Mail: joachim.stumpe@iap.fraunhofer.de

In Zusammenarbeit mit:

Forschungsbereich
Wasserbasierende Polymersysteme
Dr. Eckhard Görnitz
Telefon: +49 (0) 331/56 8-13 02
Fax: +49 (0) 331/56 8-30 00
E-Mail: eckhard.goernitz@iap.fraunhofer.de

Dr. Bernd-Reiner Paulke
Telefon: +49 (0) 331/56 8-1159
Fax: +49 (0) 331/56 8-30 00
E-Mail: bernd.r.paulke@iap.fraunhofer.de

Förderung

Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMBF, Förderkennzeichen 03C0300B

Kooperation

CORRSYS-DATRON Sensorsysteme GmbH,
Wetzlar
Institut für Dünnschichttechnologie und
Mikrosensorik e.V. Teltow

Literatur

[1] L.M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz:

Ordered Arrays of Large Latex Particles
Organised by Vertical Deposition
Langmuir, 18 (2002), 3319-3323.

[2] L.M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz:

Simple Method for the Preparation of Colloidal Particle Monolayers at the Water/Alkane Interface
Langmuir, 18(2002), 5627-5629.

Diskotische Flüssigkristall-Gläser

Anisotrope Filme für Displays

Der Bildschirm ist zu einem elementaren Bestandteil der heutigen Informationsgesellschaft geworden. Insbesondere im Bereich mobiler Anwendungen hat sich das Flüssigkristalldisplay zur Visualisierung von Informationen durchgesetzt. Die Komplexität reicht von einfachen segmentweise adressierten Uhren- oder Taschenrechner-Anzeigen bis hin zu hochauflösenden Computerbildschirmen. Neben der eigentlichen Flüssigkristallzelle sind anisotrope optische Filme wesentliche Bestandteile von LC-Displays, die lichtmodulierende Funktionen im Display ausüben. Genannt seien Polarisatoren, Farbfilter, Retarderfolien oder Kompensationsfolien zur Verbesserung des Blickwinkels. Die herkömmlichen optischen Komponenten, beispielsweise auf Basis ver Streckter Polymere, tragen ganz wesentlich zum Energieverbrauch und zur Gesamtdicke der Displays bei. Insbesondere im Bereich der Mobilanwendungen werden jedoch LC-Displays gefordert, die durch höheren Informationsgehalt, bessere Auflösung und Farbbrillanz, geringere Leistungsaufnahme und geringeres Gewicht bei sehr dünner Bauweise gekennzeichnet sind. Am Fraunhofer IAP werden neue flüssigkristalline Materialien entwickelt, die zur Herstellung sehr dünner lichtmodulierender optischer Filmkomponenten geeignet sind.

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 makroskopisch einheitlich in einer Monodomäne ausgerichtet werden. Hier liegt ein innovativer Ansatz, sehr dünne anisotrope lichtmodulierende optische Displaykomponenten zu entwickeln. Ganz wesentliche Voraussetzung ist, dass die makroskopische Anisotropie und optische Transparenz über einen weiten Temperaturbereich langzeitstabil ist. Aus diesem Grund sind einfache niedermolekulare Flüssigkristalle nicht geeignet. Diese sind gewöhnlich bei Raumtemperatur kristalline Feststoffe. Daraus hergestellte dünne Filme sind daher polykristallin und getrübt. Im Fall von LC-Polymeren kann der flüssigkristalline Zustand im Glas eingefroren werden. Aufgrund der hohen Viskosität der Polymere erfolgt eine makroskopische Orientierung jedoch relativ langsam und ist nicht defektfrei. Einer der am Fraunhofer IAP verfolgten Lösungsansätze sind monodisperse kalamitische und diskotische Oligomesogene, die glasbildende Eigenschaften mit niedrigen Viskositäten kombinieren.

Grenzflächen orientieren Flüssigkristalle

Charakteristisches Strukturmerkmal der Mehrzahl thermotroper Flüssigkristalle ist eine formanisotrope stäbchenförmige (kalamitische) oder scheibenförmige (diskotische) Molekülgeometrie. Thermotrope Flüssigkristalle zeigen

Glasbildende nematisch-diskotische Sternoligomere

Wir fanden, dass niedermolekulare nematisch-diskotische Multiin-Chromophore auf einer Azobenzol-Orientierungsschicht einheitlich orientiert

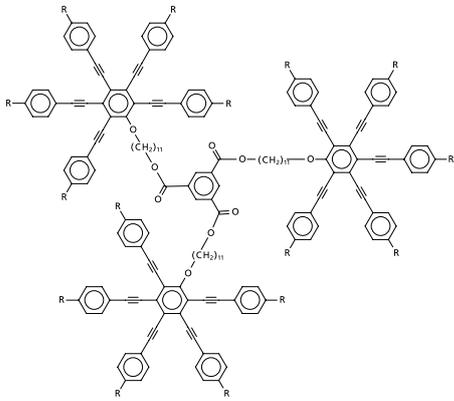


Bild 1 Chemische Struktur der Pentaalkin-Oligomere.

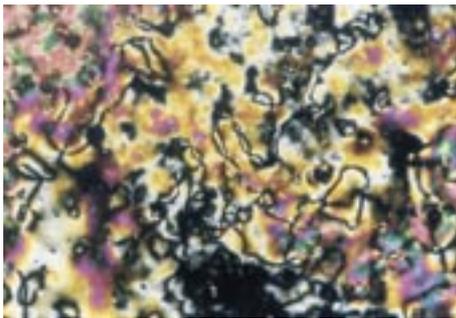


Bild 2 Nematisch-diskotische Schlieren-Textur der Oligomere im Bulk.

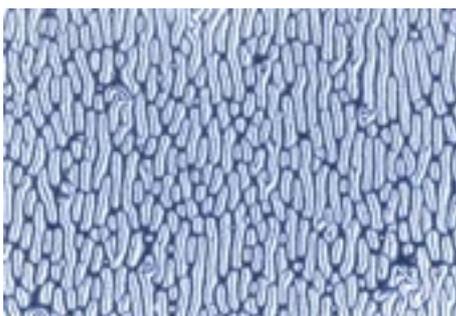


Bild 3 Strain-Textur nach thermischer Behandlung auf Polyimid-Orientierungsschicht.

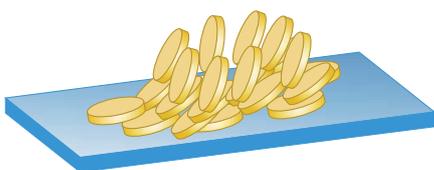


Bild 4 Getiltete Hybrid-Orientierung der Stern-Oligomere auf geriebenem Polyimid.

werden können. Die orientierten Filme zeigen polarisierte Photolumineszenz bei Anregung mit unpolarisiertem Licht. Problematisch ist jedoch die ungenügende Langzeitstabilität orientierter Filme der Monomere. Um die Kristallisationstendenz zu unterdrücken, wurden monodisperse Sternoligomere mit definierter Anzahl von Multialkingruppen entwickelt (Bild 1). Ausgangsmaterial für die mehrstufigen Synthesen war Penta-bromphenol, welches im ersten Reaktionsschritt mit 11-Bromundecanol alkyliert wurde. Es folgt Palladium-katalysierte fünf-fache C,C-Kupplung mit 4-Alkyl-phenylacetylenen zu hydroxysubstituierten radialen Penta-alkin-Monomeren. Abschließende Umsetzung ist die Veresterung mit Trimesinsäuretrichlorid. Die Oligomere zeigen thermotrop flüssigkristallines Verhalten. Die polarisationsmikroskopisch beobachteten Schlieren- und Marmortexturen (Bild 2) sind typisch für eine nematisch-diskotische (N_D) Mesophase. Abkühlend erfolgt keine Kristallisation. Differentialthermoanalyse (DSC) bestätigt, dass die N_D Phasen im Glaszustand eingefroren werden.

Filmbildung und Orientierung

Die Pentain-Oligomere lassen sich mittels spin-coating zu optisch transparenten Filmen mit Schichtdicken zwischen 1,0-1,5 μm verarbeiten. Die Filme zeigen blaue Photolumineszenz. Das Fluoreszenzmaximum nach Aufheizen in die LC-Phase liegt bei 480 nm und ist damit um ca. 20 nm rotverschoben im Vergleich zu thermisch nicht behandelten Filmen. Die bathochrome Verschiebung ist auf die Ausbildung der nematisch-diskotischen Phase zurückzuführen, wobei die flüssigkristalline Ordnung nach dem Temperungsprozess im verglasten

Film erhalten bleibt. Untersuchungen zur makroskopischen Orientierbarkeit der Oligomere erfolgten an Filmen auf kommerziellen Polyimid-Orientierungsschichten (Merck KGaA Darmstadt). Die Filme zeigen nach Tempern zwischen gekreuzten Polarisatoren keine nematischen Schlieren sondern optische Texturen, die auf eine thermisch induzierte Vorzugsorientierung im Film hindeuten (Bild 3). Untersuchungen zur out-of-plane Anisotropie belegen eine getiltete Molekülorientierung (Bild 4). Diese Art der Orientierung ist Voraussetzung, um nematisch-diskotische Verbindungen beispielsweise in Kompensationsfolien zur Verbesserung des Blickwinkels von LC-Displays einsetzen zu können.

Kontakt



PD. Dr. Dietmar Janietz
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-11 50
 Fax: +49 (0) 331/56 8-39 10
 E-Mail: dietmar.janietz@iap.fraunhofer.de

Förderung

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie,
 Förderkennzeichen KF 0020803KFK0

Kooperation

SYNTHON Chemicals GmbH & Co. KG Wolfen

Patente

Patentanmeldung AZ 102 29 169.1
 Neue diskotische Verbindungen und Verfahren zur Herstellung optisch anisotroper Elemente
 D. Janietz, A. Grafe, M. Gäbler, H.-J. Budig, W. Witt, 28.06.2002

Literatur

A. Grafe, D. Janietz, Glass Forming Nematic-Discotic Oligomesogens, 19th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2002), Edinburgh, Schottland, 30. Juni - 5. Juli 2002



Ferroelektrische und poröse Fluorpolymere

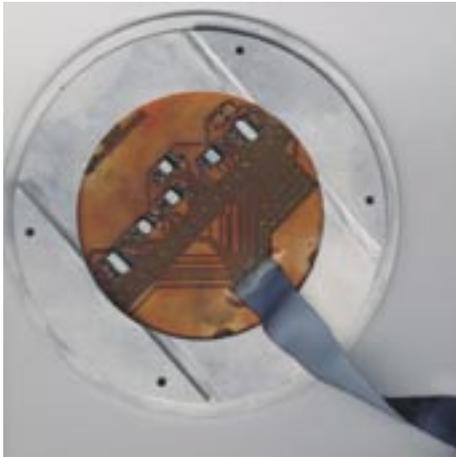


Bild 1 Leiterplatte mit Sensor- und Verstärkerarray.

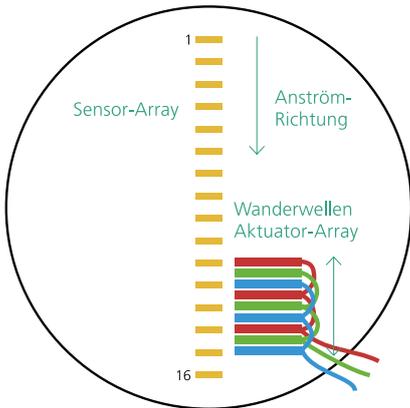


Bild 2 Design der Sensor- und Aktuator-Bereiche auf der Platine.

Piezelektrischer Koeffizient [pC/N]

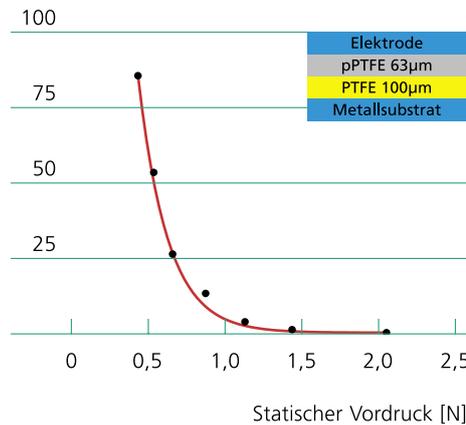


Bild 3 Einfluss des statischen Druckes für ein hart/weich-piezelektrisches Schichtsystem.

Impulsensitivität [V]

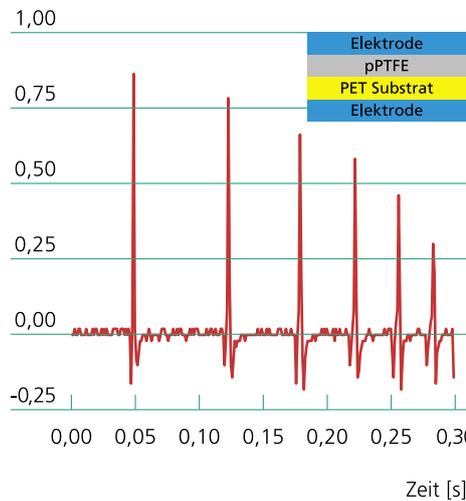


Bild 4 Impulsempfindlichkeit für einen porösen piezelektrischen Elektretsensor.

Präparation und Sensoreigenschaften

Kopolymere aus Vinylidenfluorid und Trifluorethylen P(VDF/TrFE) sind ferroelektrisch und zeigen starke piezo- und pyroelektrische Effekte [1]. Darüber hinaus haben Fluorpolymere und hierbei insbesondere das poröse Polytetrafluorethylen (PTFE) die Fähigkeit, elektrische Ladungen lange zu speichern. Es ist damit hervorragend für Elektret-Anwendungen geeignet. Eine starke piezoelektrische Aktivität wurde an porösem PTFE bereits in Schichtsystemen nachgewiesen, bei denen »weiche« poröse PTFE Filme mit einem relativ kleinen elastischen Modul (Young's Modul) mit »harten« Polymerfilmen und einem höheren elastischen Modul kombiniert werden [2,3,4].

P(VDF/TrFE) Polymerfilme aus Lösungen

Zur Herstellung homogener piezoelektrischer Schichten auf flexiblen oder beliebig geformten Substraten wurde eine Airbrush-Technik entwickelt. Die Schichtherstellung wurde dazu für eine 15 %ige Polymerlösung von P(VDF/TrFE) in dem Gemisch Methyl-ethylketon/Dimethylformamid bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 optimiert. Zur Verbesserung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Filme wurden diese im Vakuumtrockenschrank zwischen 80 und 160 °C für drei Stunden getempert. Die auf diese Weise präparierten Schichten der Dicke von 30 µm konnten bei Zimmertemperatur durch die Anwendung einer Koronaentladung mit einer Spitzenspannung von -12 kV in 60 s auf ein Potential von -3000 V aufgeladen werden.

Präparation der Sensorschichtsysteme

Die Präparation der piezoelektrisch aktiven Elektretsysteme erfolgte zum einen über eine Stapelanordnung eines porösen 63 µm dicken PTFE Films (Goodfellow, UK) mit einem 100 µm dicken kompakten PTFE Film (Goodfellow, UK) und zum anderen durch Kombination eines 30 µm dicken Polyethylenterephthalat (PET) Films mit einem 160 µm dicken porösem PTFE Film (Shanghai Plastik Institut, China) auf einem metallischen Substrat. Die Stapelanordnung erfolgte nach der Koronapolung in der Weise, dass die Ladungen im Grenzbereich zwischen der »harten« (80 MPa) und »weichen« (30 MPa) Polymerschicht lokalisiert waren.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Zur Messung der piezoelektrischen Aktivität wurde sowohl eine Druckimpulstechnik als auch ein Verfahren unter Anwendung eines periodischen Druckes im Frequenzbereich um 2 Hz eingesetzt. Insbesondere bei porösen Systemen haben die Druckbedingungen einen großen Einfluss auf die piezoelektrische Aktivität (Bild 3). Mit steigendem statischen Vordruck nimmt die Sensitivität ab. Für die Optimierung der Piezoaktivität ist darüber hinaus eine theoretisch beschreibbare Anpassung der einzelnen Schichtdicken (hart/weich) notwendig. Optimale Verhältnisse liegen bei einer doppelten Dicke des »harten« zum »weichen« Polymer vor. Im Bild 4 ist das komplexe piezoelektrische Verhalten am porösen Elektretsysteem PTFE/PET unter Impulsanregung dargestellt.

Multielement Sensor- und Aktorsystem

Auf strukturierten Leiterplatten (Bild 1) wurden einseitig Vielkanal-Verstärkersysteme aufgebaut. Die Rückseite der Trägerfolie wurde mit einem Kopolymer-Sensor- und Aktor-Array versehen (Bild 2). In einem Windkanal wurden Luftströmungsmessungen mit diesem System sowohl unter Veränderung der Geschwindigkeit als auch unter der Wirkung von Wanderwellen, die durch das piezoelektrische Drei-Phasen-Aktor-Array erzeugt wurden, durchgeführt. Bild 5 zeigt das Spektrum der Schwingungsfrequenzen unter Variation der Geschwindigkeit von 10 bis 25 m/s im Strömungsfeld. Die Amplituden werden in einem Frequenzbereich zwischen 0 und 600 Hz wesentlich von der Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst.

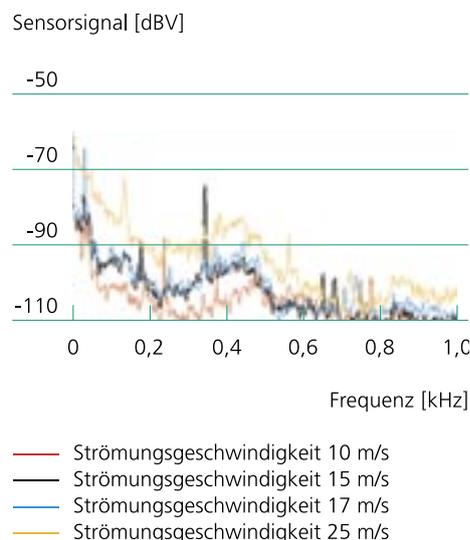


Bild 5 Frequenzspektren eines Sensors bei 10, 15, 17 und 25 m/s.

Kontakt



Dr. Burkhard Elling

Dr. Rudi Danz
Telefon: +49 (0) 331/56 8-19 17
Fax: +49 (0) 331/56 8-39 15
E-Mail: burkhard.elling@iap.fraunhofer.de

Förderung

Bundesministerium für Wirtschaft (BMW),
INNONET Projekt
Förderkennzeichen 16IN0002
Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), DLR Projekt
Förderkennzeichen 50TK007

Kooperation

MIROW Systemtechnik GmbH, Berlin
Universität Potsdam, Lehrstuhl für Physik

Literatur

- [1] H. Ohigashi, Proc. 10th Intern.Symp. on Electrets (Delphi 1999)615.
- [2] R. Schwödiauer, G.S. Neugschwandtner, K. Schratlbauer, M. Lindner, M. Vieytes, S. Bauer-Gogonea and S. Bauer, IEEE Trans.Diel.Elec.Insul. 7(2000)578.
- [3] R. Gerhard-Multhaupt, Z. Xia, W. Künstler and A. Pucher, Proc.10th Intern.Symp.on Electrets (Delphi 1999)273.
- [4] R. Danz, B. Elling, A. Büchtemann and P. Mirow, Proc.11th Intern.Symp.on Electrets (Melbourne 2002)199.



Bild 1 Abicap®-System mit beladener Fritte und Reader (Quelle: Biognosis GmbH).

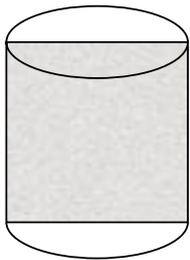


Bild 2 Poröser Polyethylenkörper (»Fritte«, Durchmesser 5 mm, Höhe 5 mm).

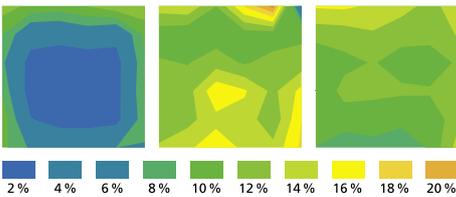


Bild 3 Verteilung von Sauerstoff an der Oberfläche poröser Polyethylenkörper (siehe Bild 2, Bildgröße 5 mm x 5 mm) nach Plasmabehandlung (links), nach optimierter Plasmabehandlung (Mitte) und nach Spülen mit Wasser (rechts).

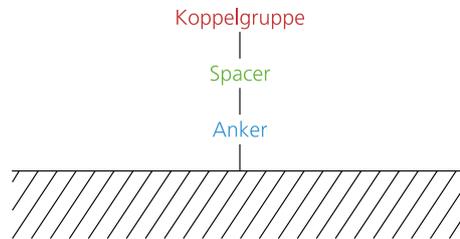


Bild 4 Prinzipieller Aufbau der Koppelstruktur.

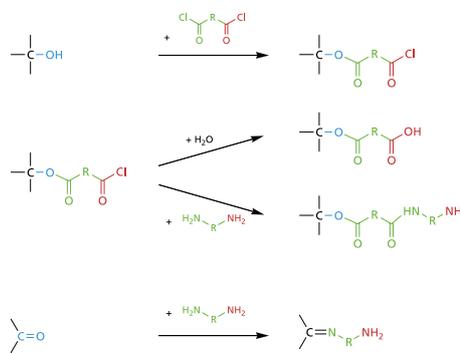


Bild 5 Reaktionen zum Aufbau von Koppelstrukturen für Biomoleküle (Die Farbgebung entspricht der in Bild 4).

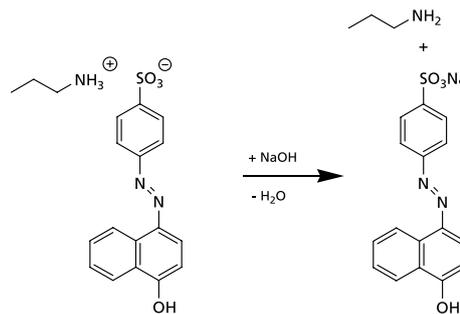


Bild 6 Konzentrationsbestimmung von Aminen über Kopplung und Ablösen des Farbstoffes Tropaeolin.

Polymere für die Analyse von Mikroorganismen

Das ABICAP® Red-Prinzip

Der einfachste Weg, Proteine an Polymeroberflächen zu binden, ist die adsorptive Immobilisierung. Dabei werden die Oberflächen durch geeignete Waschschritte so präpariert, dass Wechselwirkungen zwischen Protein und Polymer das Protein festhalten. Die Firma Biognosis bindet auf diese Weise Proteine an poröse Körper aus Polyolefin (PE oder PP) und benutzt sie in Bioassays. Die Assays arbeiten nach dem Prinzip des »Immunocapturing«. Dafür werden Antikörper an den Porenoberflächen des Trägers immobilisiert, die eine Art oder eine Gruppe von Mikroorganismen aus einer Probe binden. Nach dem Auswaschen der ungebundenen Bestandteile der Probe wird ein zweiter Antikörper zugegeben und an die Mikroorganismen gebunden. Dieser Antikörper ist biotinyliert und kann daher über ABICAP® Red, einem Streptavidin-Farbstoffkonjugat mit einer sehr hohen optischen Absorption, in einem kostengünstigen Handphotometer (Bild 1) erfasst werden. Die kovalente Kopplung des Proteins erlaubt eine größere Variabilität. Die Sekundärstruktur und die biologische Aktivität können erhalten werden.

Funktionalisierung von Polymeren

Der erste Schritt bei der Funktionalisierung von Polymeren ist die Aktivierung der Oberfläche. Ein Niederdruckplasma ist ein geeignetes Werkzeug, um die Porenoberfläche im Inneren der porösen Sinterkörper aus Polyethylen oder Polypropylen zu aktivieren. Die elektrische Entladung erzeugt außerordentlich reaktive Sauerstoffatome, die in die Poren eindringen und die Oberfläche oxidieren. Durch die hohe

Reaktivität verläuft die Oxidation sehr schnell, erzeugt aber daher kein chemisch einheitliches Produkt, sondern eine Reihe verschiedener Funktionalgruppen. Einige können im zweiten Schritt für die Anbindung von Spacern benutzt werden. Die Spacer-Moleküle tragen die für die Antikörperkopplung benötigten Funktionalgruppen (-NH₂, -COOH). Durch die Länge dieser Moleküle sind die Koppelgruppen beweglich, so dass sich bei der Kopplung die Reaktionspartner leichter finden können. Auch mehrfache Kopplungen eines Biomoleküls sind so möglich.

Aktivierung von Polyethylen-Sinterkörpern

Aktivierungsbehandlungen von Polyethylen im Niederdruckplasma sind im Allgemeinen sehr schnell und schon nach Bruchteilen einer Sekunde abgeschlossen. Um die innere Oberfläche von porösem Material zu aktivieren, ist es jedoch notwendig, die Behandlungsparameter anzupassen. Die Homogenität der Aktivierung wird durch die Verteilung von Sauerstoff an der Oberfläche einer Schnittfläche (Bild 2) mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt. (XPS erlaubt die Bestimmung der Elementarzusammensetzung und der Bindungszustände der Elemente an der Oberfläche beliebiger Materialien mit einer Analysentiefe von bis zu 7 nm). Das Ergebnis ist in Bild 3 zu sehen. Zur Beurteilung der Stabilität der Aktivierung wird diese Messung wiederholt, nachdem gründlich mit Wasser gewaschen wurde. Damit werden die folgenden Reaktionsschritte simuliert.

Koppelgruppen für Antikörper

Bei der Aktivierung entstehen u.a. Hydroxylgruppen (-OH) und Carbonyl-

gruppen (>C = O), die für die weiteren Reaktionen genutzt werden können. Sie dienen als Ankergruppen zum Anbinden des Spacers, der dann für die Kopplung von Antikörpern benutzte Gruppen (-NH₂, -COOH) trägt. (Bild 4) Die Hydroxylgruppen werden mit einem Dicarbonsäurechlorid umgesetzt und ergeben ein an der Oberfläche gebundenes Säurechlorid. In dessen Reaktion mit Wasser entstehen Carbonsäuregruppen. Werden Diamine verwendet, erhalten wir Aminogruppen, die über ein Amid gekoppelt sind. Das Diamin kann auch an Carbonylen koppeln (Bild 5). Der zwischen den Koppelgruppen des Spacers liegende Rest des Moleküls (R) besteht aus unterschiedlich langen Alkylketten (CH₂)_x, mit denen die Länge des Spacers variiert werden kann. Je nach Anforderung kann die Biokomponente nun an Amino- oder Carboxylgruppen immobilisiert werden. Die Konzentration der Aminogruppen wird mit Tropaeolin bestimmt. (Bild 6) Dieser saure Farbstoff bildet mit den Aminen ein Ammoniumsalz, aus dem durch Behandlung mit Lauge der Farbstoff wieder freigesetzt und analysiert werden kann. Auf diese Weise ergibt sich je nach Typ des Sinterkörpers eine Aminmenge von etwa 1 nmol je Sinterkörper. Neben den hier vorgestellten Reaktionen werden eine Reihe weiterer verwendet und bilden einen »Baukasten«, mit dem die Oberflächeneigenschaften im Detail angepasst werden können. So kann der Spacer noch weitere Funktionen übernehmen, wie etwa unerwünschte Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem Biomolekül zu unterbinden.

Kontakt



Dr. Andreas Holländer
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-14 04
 Fax: +49 (0) 331/56 8-25 04
 E-Mail: andreas.hollaender@iap.fraunhofer.de

Förderung

BMW-Programm InnoNet (IN 1181 »HighGen«)

Kooperation

Universität Bonn (Institut für Pharmazeutische Biologie), Biognosis GmbH Jülich u.a.

Polymere für den Sonnenschutz

Thermochrome Polymerwerkstoffe

Chromogene Systeme ändern ihr optisches Verhalten als Reaktion auf äußere Stimuli wie Temperatur (Thermochromie), Licht (Photochromie), Druck (Piezochromie) und elektrische Spannung (Elektrochromie). In Hinblick auf zukünftige Anwendungen gewinnt die Entwicklung von innovativen Produkten, die auf chromogenen Materialien basieren, enorm an wissenschaftlicher und technischer Bedeutung. Die beim Effekt der Thermochromie auftretenden reversiblen oder irreversiblen Farb- und/oder Transparenzänderungen bei Temperaturwechsel können auf unterschiedlichen Ursachen beruhen. Dazu gehören Konformationsänderungen von Polymerketten, reversible Verschiebungen von Gleichgewichtsreaktionen, Phasenseparationen oder Änderungen in der Ganghöhe von helikalen flüssigkristallinen Strukturen. In der Arbeitsgruppe »Chromogene Polymere« werden neuartige thermochrome Polymerwerkstoffe wie Folien, Gele und Harze entwickelt und charakterisiert, die u.a. für die Licht- und Wärmeregulierung in Glasfassaden, in Temperatursensoren, Farbfiltern oder Displays einsetzbar sind. Muster der von uns entwickelten temperaturgesteuerten Materialien zeigen die Bilder 1 und 2. Ein aktueller Forschungsschwerpunkt sind Polymerwerkstoffe für die Sonnenschutzverglasung (smart windows) auf der Basis von wässrigen polymeren Gelnetzwerken. Die Lichtdurchlässigkeit und/oder Farbe wird hierbei selbständig und reversibel durch die solare Erwärmung gesteuert [1].

Polymersysteme mit reversibler Transluzenzschaltung

Die Herstellung von transluzent schaltenden Polymersystemen für die Sonnenschutzverglasung gelingt durch die Netzbildung von wasserbasierenden Polymerverbindungen mit organischen bzw. anorganischen Komponenten. Als Ausgangspolymere sind Polyalkoxyderivate, Polyvinylalkohole (PVA) und verschiedene Biopolymere geeignet. Die Netzbildung erfolgt in Gegenwart von Polyacrylsäure, Borax oder Alkalihalogeniden. Bei Erwärmung schalten die Gelmaterialien von einem hochtransparenten in einen transluzenten Zustand. Im Polymer-Glas-Verbund führt dieser Effekt zu einer komfortablen Reduzierung der Wärmestrahlung durch die Glasfassade und verringert damit das Aufheizen der Räume. Zugleich kann die Lichtregulierung in den Räumen vorteilhaft gestaltet werden. Umfangreiche Grundlagenuntersuchungen an den Polymersystemen mit den Methoden der Differential Scanning Calorimetrie (DSC), Polarisationsmikroskopie, Rheologie und Spektroskopie zeigen, dass der Schalteffekt einerseits auf temperaturinduzierte lyotrope Phasenübergänge sowie andererseits auf Phasenseparationen in der Polymermatrix zurückgeführt werden kann [2]. Hierbei kommt es durch spezifische Wechselwirkungen der Polymere untereinander zur Ausbildung von supramolekularen Strukturen mit anisotropen Eigenschaften. So zeigen Netzwerke basierend auf PVA und Polyalkoxyderivaten in Abhängigkeit der Polymerkonzentration lyotrope flüssigkristalline lamellare bzw. hexagonale Strukturen. Die unterschiedlich gebundenen Wasserarten sowie der Anteil an freiem Wasser im System beeinflussen wesentlich die tempera-



Bild 1 Farbschaltung einer Polymerfolie von Blau nach Farblos bei Erwärmung.



Bild 2 Demonstrationsfenster (100 x 50 cm) mit Transluzenzschaltung: Bei 20 °C (links) und bei einer Schalttemperatur oberhalb 30 °C (rechts).

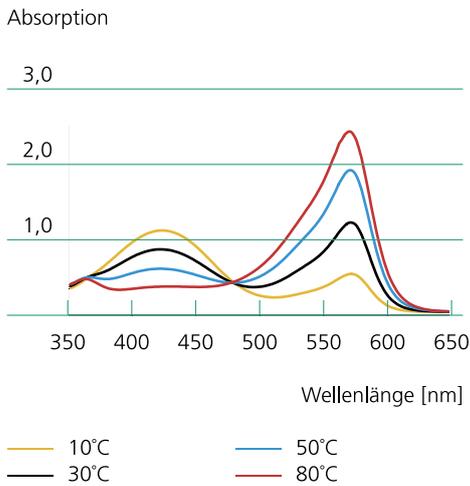


Bild 3 Temperaturabhängiges UV/Vis-Spektralverhalten von Phenolrot im PVA-Borax-Gelnetzwerk.

turgesteuerte Phasenseparation. Auf der Grundlage dieser Untersuchungen wurden Polymersysteme entwickelt, die sich durch folgende Eigenschaften auszeichnen:

1. Eine Transparenz höher als 90 % im ungeschalteten Zustand (Schichtdicken: 1-2 mm).
2. Eine hohe Flächenhomogenität der Schaltung, die zudem allmählich, d.h. dem menschlichen Auge angepasst, erfolgen kann.
3. Eine exzellente Volumenkonstanz in Abhängigkeit der Temperatur. Die Schalttemperatur wird durch die Hydrophobie-Hydrophilie-Balance im System bestimmt. Bild 2 zeigt ein Demonstrationsfenster, das beginnend bei 30 °C in den transluzenten Zustand übergeht.

Polymersysteme mit reversibler Farbschaltung

Wässrige transparente Polymersysteme mit reversibler Farbschaltung konnten erstmals über die Einlagerung von pH-sensitiven Indikatorfarbstoffen in polymere Gelnetzwerke hergestellt werden [3]. Entscheidend für das thermochrome Verhalten ist hierbei die Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle mit der Mikroumgebung des Gelnetzwerkes. Bild 3 zeigt die temperaturabhängigen Veränderungen im UV/Vis-Spektrum am Beispiel eines mit Phenolrot dotierten Systems. Die Absorptionsänderungen sind mit einem Farbwechsel von Gelb bei 10 °C nach Rot bei 80 °C verbunden. Ursache der Thermochromie sind temperaturinduzierte Verschiebungen des Protonierungsgleichgewichtes zwischen der Phenol- und Phenolatform der jeweiligen Farbstoffmoleküle (Bild 4). Das spiegelt sich im Auftreten des isosbestischen Punktes wider. Diese Verschiebungen werden durch einen Anstieg

des pH-Wertes mit der Temperatur bei gleichzeitiger Änderung der Aggregation der Farbstoffmoleküle in der tensidhaltigen Polymermatrix hervorgerufen. Erste Muster von thermochromen Farbfiltern zeigen in Schichtdicken von 1-2 mm bei Erwärmung deutliche Farbänderungen.

Polymersysteme mit hybrider Farb- und Transluzenzschaltung

Aus der Kombination von Polymersystemen mit geeigneten pH-sensitiven Farbstoffen resultieren Polymermaterialien, die bei Erwärmung eine gekoppelte Farb- und Transluzenzschaltung zeigen [3]. Als Polymernetzwerke können Polyalkoxy-Salz-Systeme oder PVA-Borax-Systeme eingesetzt werden. Eine 2 mm dicke Polymerschicht aus LiCl-haltigem Polyether, dotiert mit dem Indikatorfarbstoff Bromthymolblau, erscheint im Temperaturbereich zwischen -5 °C und 33 °C transparent grün, bei 33-34 °C transparent gelb und wird bei weiterer Erwärmung gelb-reflektierend. Mit diesen Systemen können die Vorteile von transluzent- und farbschaltenden Polymermaterialien miteinander verbunden werden. So lassen sich Glasfassaden für unterschiedliche Anwendungsprofile realisieren.

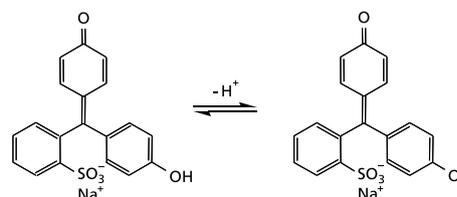


Bild 4 Phenol-Phenolat-Gleichgewicht von Phenolrot im polymeren Netzwerk.

Kontakt



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

Förderung

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

Literatur

- [1] A. Seeboth, J. Kriwanek, D. Löttsch, A. Patzak; *Polym. Adv. Technol.* 13 (2002) 507.
- [2] A. Seeboth, D. Löttsch, E. Potechius; *J. Coll. Polym. Sci.* 279 (2001) 696.
- [3] A. Seeboth, J. Kriwanek, R. Vetter; *Adv. Mater.* 12 (2000) 1424.



Das Institut

Native Polymere

Funktionale Polymersysteme

Synthese- und Polymertechnik

Wasserbasierende Polymersysteme

Namen, Daten, Ereignisse

Fraunhofer-Demonstrationszentrum für Polymersynthesen

Der Fraunhofer-Verbund Werkstoffe/Bauteile

Der Themenverbund »Polymere Oberflächen – POLO«

Promotionen

Wissenschaftliche Zusammenarbeit

Publikationen und Präsentationen

Messen

Patente



Fraunhofer-Demonstrationszentrum für Polymersynthesen



Erster Spatenstich am 17. Dezember 2002. K.-Dieter-Heinze, Geschäftsführer des ValueParks Schkopau, Landrat Dr. Tilo Heuer, Merseburg-Querfurt, Reinhard Rumprecht, Oberbürgermeister von Merseburg, Kathrin Schaper-Thoma, Geschäftsführerin des mitz GmbH, Dr. Ulrich Buller, Institutsleiter des Fraunhofer IAP, Staatssekretär Manfred Maas, Ministerium für Wirtschaft und Arbeit Sachsen-Anhalt (von links nach rechts).

Beginn der Bauphase

Am 17. Dezember 2002 erfolgte der erste Spatenstich am ehemaligen Traditionsstandort für Chemie, Schkopau, für das Erweiterungsvorhaben des Merseburger Innovations- und Technologiezentrums mitz GmbH, dessen Realisierung mit einem Investitionsvolumen von 8,3 Millionen Euro bis Ende 2004 geplant ist. Das mitz wird hier, neben Technika, Laboratorien und Büros für kleine und mittelständische Unternehmen der Kunststoffverarbeitenden Industrie, Flächen entsprechender Qualität für die Einrichtung eines unter der konzeptionellen Federführung des Fraunhofer IAP entwickelten Demonstrationszentrums für Polymersynthesen zur Verfügung stellen. Diese enge Verknüpfung von Forschung, Wissenschaft und Wirtschaft soll zu einem fruchtbaren Gründerklima beitragen und damit die gesamte Region beleben. Das Investitionsvolumen für die Umsetzung hochmoderner Polymersynthese- und Verarbeitungslinien im Pilotmaßstab beträgt 15,85 Millionen Euro, die Gesamtinvestition 24 Millionen Euro.

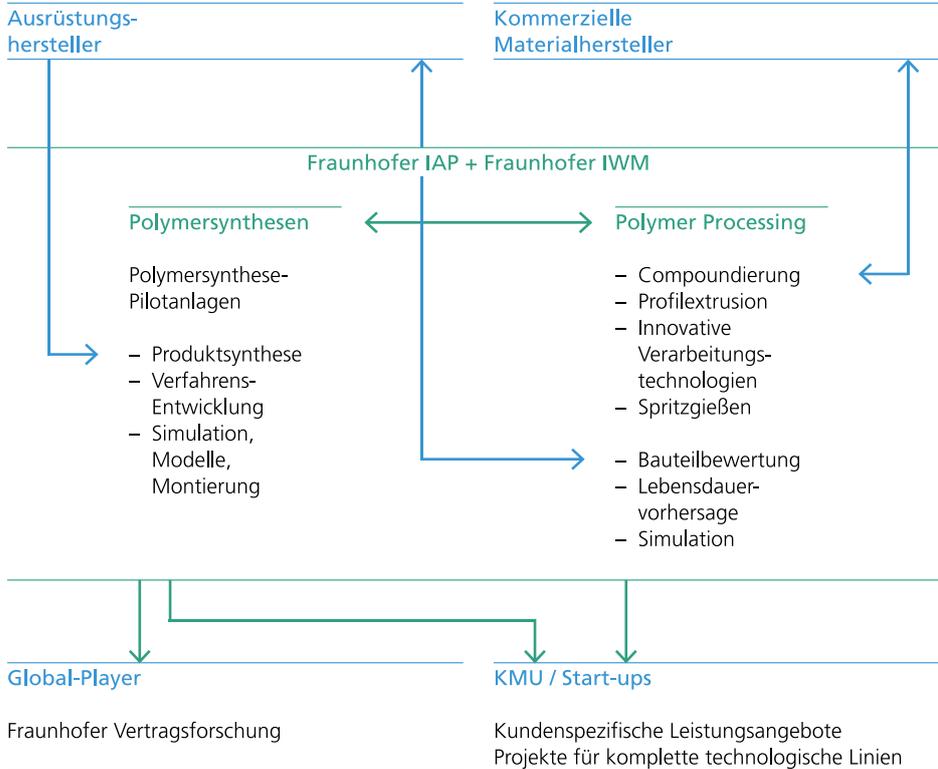


Bild 1 Kompetenz unter einem Dach: Vom Syntheserohstoff bis zum Bauteil nach Maß.

| Fraunhofer IAP | | | |
|---|--------------------------------------|---|-----------------------------------|
| Lösungs-polymerisation | Emulsions-polymerisation | Masse-polymerisation | Gasphasen / Slurry-polymerisation |
| Basiseinheit | Batch- und kontinuierliche Einheiten | teilweise kombiniert mit der Lösungs-Polymerisation | Teil der Basiseinheit |
| Fraunhofer IWM | | | |
| Compoundierung / Blending / Polymerverarbeitung / Bewertung | | | |

Bild 2 Übersicht Technologische Linien Fraunhofer IAP und IWM Halle.

Das Netzwerk ValuePark

Als Forschungsunternehmen braucht die Fraunhofer-Gesellschaft einerseits die enge Kooperation mit den Hochschulen, andererseits vor allem eine ausgeprägte Kundennähe. Mit der Integration des Fraunhofer-Demonstrationszentrums in das Chemiepark-Konzept der Mitteldeutschen Chemieregion entsteht ein ideales Netzwerk zwischen Wirtschaft und Wissenschaft, denn der von Dow Chemical konzipierte ValuePark Schkopau zeichnet sich durch die Präsenz wichtiger Kunststoffproduzierender Unternehmen, die

unmittelbare Nähe anerkannter Hochschuleinrichtungen und Institute in Halle und Merseburg sowie eine hervorragende technische Infrastruktur aus.

Ziele und Erwartungen

Mit dem Aufbau des Demonstrationszentrums verfolgt das Fraunhofer IAP ambitionierte Ziele. In strategischer Hinsicht wollen wir unsere Kompetenzen hin zum Kernbereich der Polymerchemie entwickeln und dabei auch Felder belegen, die am Ende der Wertschöpfungskette liegen. Dies betrifft die Entwicklung von Polymersyntheseverfahren bis hin zum Pilotmaßstab, wie auch die Verarbeitung von Polymeren zu entsprechenden Polymerwerkstoffen (Bild 1). Von Anfang an wurde deshalb das Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik (Halle) mit in die Planung einbezogen (Bild 2). Die gemeinsame Konzeption orientiert sich in Abstimmung mit dem gegenwärtigen Marktprofil der Chemieregion auf Produktlinien wie Synthesekautschuk, Polyolefine, PVC oder Polyamid und beinhaltet sowohl die Umsetzung entsprechender Polymersyntheseverfahren als auch eine ausgewogene Breite an Polymer-Verarbeitungstechnologien. Dies erfordert eine entsprechend hohe Variabilität des technischen Equipments. So orientieren wir beim Design der Verfahrenslinien auf einen Mehrzweck- Charakter und den modularen Aufbau der jeweiligen Operation Units. Damit stellen wir unseren Kunden eine vielseitige, hervorragend ausgerüstete Anlage zur Verfügung. Dem Demonstrationszentrum kommt natürlich eine wichtige Funktion als Aus- und Weiterbildungsstätte für verfahrenstechnische und -chemische Studiengänge der Martin-Luther-Universität Halle zu. Die gut

entwickelten Synergien zwischen Wissenschaft und Wirtschaft sollen dabei den beschleunigten Transfer von Forschungsergebnissen in die Praxis möglich machen.

Die Polymersynthese-Anlagen

Geplant ist die Umsetzung von vier Syntheselinien und einem Apparatesystem für Polymerverarbeitung:

- Lösungspolymerisationslinie (Synthesekautschuk/ Elastomere)
- Emulsions- und multifunktionale Polymerisationslinie für diskontinuierliche Prozessgestaltung (PVC, Elastomere, Synthesekautschuk, Acrylics, nanopartikuläre Systeme)
- Bulkpolymerisationslinie, Polymerisation/ Polymeraufarbeitung in hochviskosen Phasen (Polykondensate, High-solids Polymerisate, Aufarbeitung Kautschuk/ Elastomere)
- Gasphasenreaktionslinie (Aufarbeitung Polymerisate, Spezialpolymere)
- Polymerverarbeitung, Compoundierung, Blending.

Kontakt



Dr. Mathias Hahn
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-13 20
 Fax: +49 (0) 331/56 8-26 17
 E-Mail: mathias.hahn@iap.fraunhofer.de

Der Fraunhofer-Verbund Werkstoffe/Bauteile

Moderne Werkstofflösungen

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.

Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP

Das Fraunhofer IAP bietet Lösungen für maßgeschneiderte Werkstoffe, Funktionsmaterialien und Prozesshilfsmittel aus natürlichen und synthetischen Polymeren. Bauteile für die Mikrotechnologie, smart materials und Produkte für Medizin und Biotechnologie werden durch Struktur- und Synthesevariation sowie Compoundierung optimiert.

Fraunhofer-Institut für Kurzzeitdynamik, Ernst-Mach-Institut, EMI

Das Fraunhofer EMI befasst sich mit der Bestimmung dynamischer Werkstoffdaten zur Optimierung herkömmlicher und neuer Materialien. Dazu gehört die Untersuchung von Strukturverhalten, dynamischem Werkstoffverhalten und -versagen unter Crashbelastung, Sicherheitstechnologie, und die Entwicklung von Materialmodellen zur Werkstoffcharakterisierung.

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT

Das Fraunhofer ICT entwickelt Produkte und Verfahren in den Bereichen Kunststofftechnik, Umwelttechnik, Elektrochemie und chemische Energieträger. Insbesondere in Deutschland ist das Fraunhofer ICT der Experte für angewandte Forschung auf dem Gebiet der Treib- und Explosivstoffe.

Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung IFAM

Im Fraunhofer IFAM, Institutsbereich »Endformnahe Fertigungstechnologien« ist es Ziel der angewandten Forschung, Wirtschaftsunternehmen Systemlösungen für Fragestellungen zur pulvermetallurgischen und gießtechnischen Herstellung metallischer Bauteile und Komponenten in endgeometrienaher Form anzubieten. Das Angebot des Institutsbereichs »Klebertechnik und Oberflächen« richtet sich an Anwender industrieller Klebertechnik aller Branchen und reicht von der Technologieentwicklung bis zur Umsetzung in die Produktion.

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe IKTS

Das Fraunhofer IKTS entwickelt Strukturkeramiken, Funktionskeramiken und Cermets/Hartmetalle. Für die Umsetzung in die industrielle Praxis werden verfahrenstechnische Lösungen zum Pulverprocessing, für pulvertechnologische Formgebungs-, Sinter- und Bearbeitungsverfahren sowie zum Produktdesign erarbeitet.

Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung ISC

Das Fraunhofer ISC arbeitet in den Bereichen Keramik, Glas, Bindemittel sowie anorganisch-organische Hybridpolymere (ORMOCER®). Schwerpunkte sind die Materialsynthese und die damit verknüpften Technologien bis zum Pilotmaßstab. Beispiele sind aktive und passive Dünnschichten, Funktions- und Verstärkungsfasern, smart materials sowie Kompakt- und Verbundwerkstoffe.

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE

Die Arbeit des Fraunhofer ISE reicht von der Erforschung der naturwissenschaftlich-technischen Grundlagen der Solarenergienutzung über die Entwicklung von Prototypen bis hin zum Bau von Demonstrationsanlagen. Das Institut entwickelt Komponenten, Materialien und Verfahren auf den Gebieten Solarthermie, Solares Bauen, Solarzellen, elektrische Energieversorgung, chemische Energiewandlung und Speicherung sowie rationelle Energienutzung.

Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM

Das Fraunhofer IWM erarbeitet Lösungen zur Erhöhung der Sicherheit, Verfügbarkeit und Lebensdauer von Bauteilen, von Bauteilen der Mikroelektronik bis zu Komponenten der Kraftwerkstechnik. Es entwickelt und optimiert Konzepte zum beanspruchungsgerechten Werkstoffeinsatz ebenso wie Prozesse zur Formgebung und Präzisionsbearbeitung.

Fraunhofer-Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren IZFP

Das Fraunhofer IZFP leistet Grundlagenforschung im Bereich zerstörungsfreier Prüfung. Ziel ist die Verbesserung der Qualität und der Sicherheit technischer Produkte und Dienstleistungen. Schwerpunkte bilden die Charakterisierung von Werkstoffeigenschaften für ihren spezifischen Gebrauch, die qualitätsgesteuerte Fertigung und die Überwachung des betriebssicheren Verhaltens von Produkten und Anlagen.

Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit LBF

Das Fraunhofer LBF orientiert sich an konkreten Fragestellungen seiner Kunden. Verkürzte Entwicklungs- und Erprobungszeiten erfordern neue Wege: Die rechnerische Simulation gewinnt in Ergänzung zur experimentellen Simulation an Bedeutung, Systeme werden durch neue Ansätze (Mechatronik/Adaptronik) deutlich komplexer. Das LBF prüft die Systemzuverlässigkeit.

Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut WKI

Das Fraunhofer WKI bearbeitet aktuelle und zukunftsorientierte Aufgaben zum Einsatz von Holz und Holzwerkstoffen wie Werkstoff- und Verfahrensentwicklungen. Durch Forschungen soll der Anwendungsbereich dieser Werkstoffe erweitert, ihre Gebrauchseigenschaften verbessert sowie die umweltverträgliche Nutzung und Entsorgung ermöglicht werden.

Kontakt



**Fraunhofer-Institut für
Angewandte Polymerforschung IAP**
Dr. Ulrich Buller
(*Stellvertretender Sprecher*)
Telefon: +49 (0) 331/56 8-10
Fax: +49 (0) 331/56 8-31 10
E-Mail: info@iap.fraunhofer.de

Sprecher des Verbundes
Prof. Dr. Gerd Müller
Fraunhofer ISC
Marie-Luise Righi
(*Ansprechpartner*)
Tel. +49 (0) 931/41 00-12 8
E-Mail: righi@isc.fraunhofer.de

Der Fraunhofer-Verbund »Polymere Oberflächen – POLO«

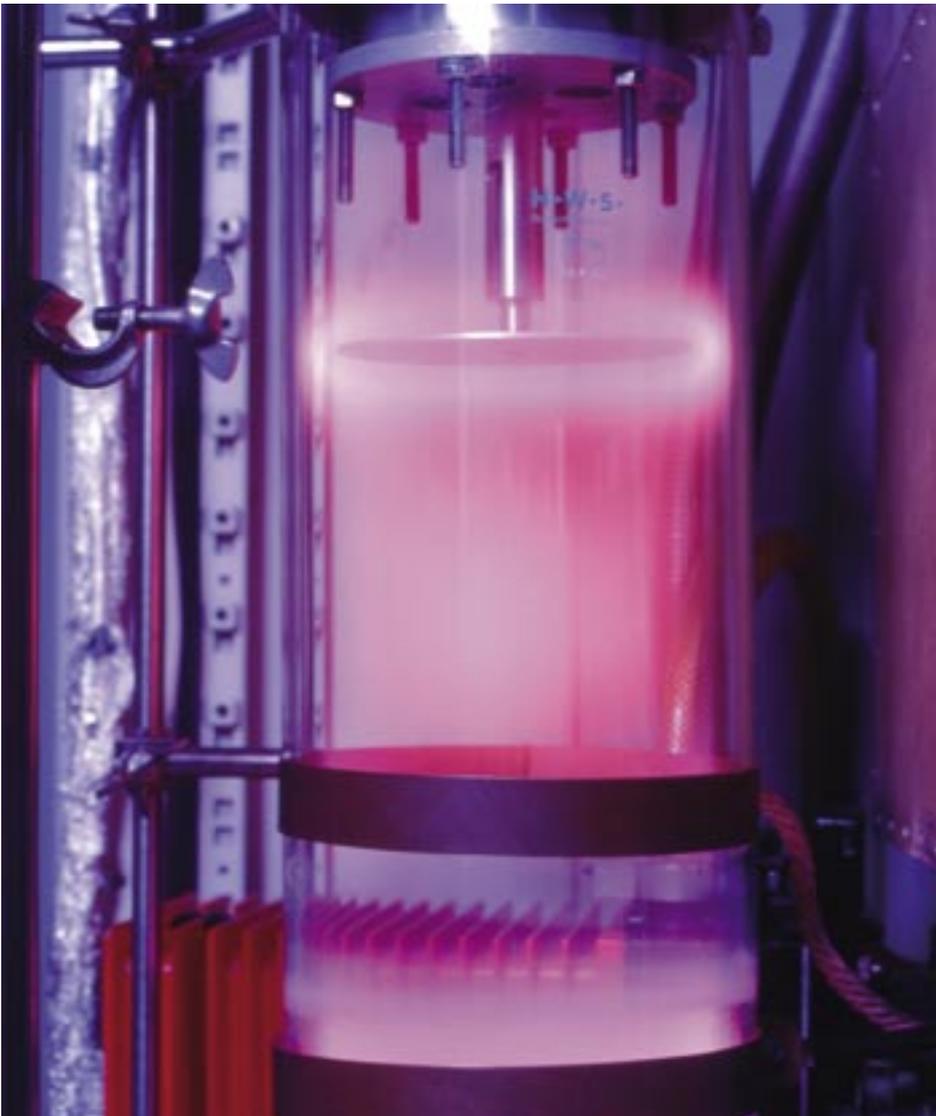


Funktionelle Oberflächen und Schichten

Der Fraunhofer-Verbund für Polymere Oberflächen POLO wurde Mitte des Jahres 2000 in Freising gegründet.

Die Forschung und Entwicklung im POLO-Verbund ist darauf orientiert, den Einsatz von Polymeren in anspruchsvollen technischen Einsatzfeldern möglich zu machen. Dazu müssen Polymere an ihrer Oberfläche oder in Systemen aus mehreren dünnen Schichten so veredelt werden, dass die Eigenschaften des Verbundsystems dem technischen Anforderungsprofil entsprechen. Schwerpunkt ist die Schaffung von technischen Möglichkeiten, leistungsfähige Komponenten und Produkte in großen Stückzahlen, leicht, flexibel und kostengünstig zu produzieren. Die Industrie erhält durch die zusammengefassten Kompetenzen ein deutlich erweitertes Angebot an Forschungs- und Entwicklungskompetenzen im Polymerbereich. Mit im Verbund sind neben dem Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung die Fraunhofer-Institute für

- Verfahrenstechnik und Verpackung IVV,
- Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP,
- Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM,
- Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB,
- Produktionstechnik und Automatisierung IPA,
- Silikatforschung ISC.



In den ersten beiden Jahren seines Bestehens beschäftigte sich POLO vorrangig mit den Aufgabengebieten

- Flexible Ultra-Barrieren und
- antimikrobiell wirksame Polymeroberflächen.

In beiden Gebieten konnten die POLO-Mitarbeiter wichtige technische Fortschritte erzielen, die POLO jetzt in die Lage versetzen, gemeinsam mit der Industrie die Umsetzung in konkrete Produkte aufzunehmen. Einer der wichtigsten zukünftigen Anwendungszwecke ist der Display-Bereich, für den ab 2005 der Einsatz von Flachdisplays auf Kunststoff-Basis bei den großen Herstellern vorgesehen ist. Die extreme Empfindlichkeit der dort eingesetzten Leuchtsubstanzen gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff verlangt nach flexiblen, transparenten Materialien mit bislang unerreichten Barriereeigenschaften. Im Zeichen der Verminderung der Emission von Treibhausgasen sind Vakuum-Isolationen ein anderes Feld mit steigender Nachfrage. Genügte für die Pilotanwendungen noch eine Lebensdauer von unter 10 Jahren im gemäßigten Klima, so wird zukünftig eine Lebensdauer von bis zu 50 Jahren unter teilweise extremen klimatischen Bedingungen notwendig werden. Auch hier werden flexible Ultra-Barrieren benötigt, die allerdings meist nicht transparent sein müssen, sondern metallisch reflektierend. Flexible Verpackungsmaterialien mit hohen Barriereeigenschaften und zusätzlichen Absorptionseigenschaften, meist wiederum für Sauerstoff und Wasserdampf, sind für hochwertige pharmazeutische und technische Produkte mit langen Lagerzeiten unter kritischen klimatischen Bedingungen erforderlich. Bei Solarmodulen werden Ultra-Barrieren zukünftig massive Glasträger ersetzen. Damit werden die Zellen leichter, flexibler und vor allem kostengünstiger durch den leichter automatisierbaren Herstellungsprozess.

Auch in diesen Gebieten führen die Arbeiten von POLO in viele Kooperationen mit der Industrie, aus denen sich bereits kurzfristig neue Produkte ergeben. Anlagerungen von Mikroben an Polymeroberflächen und das Wachstum von Mikroben in unmittelbarer Nähe der Oberflächen stellen für einen weiten Bereich der Polymeranwendungen ein Problem dar. POLO hat Polymeroberflächen mit Stoffen ausgerüstet, die Anlagerung von Mikroben ganz verhindern oder Mikroorganismen abtöten. Verfolgt werden dabei zwei unterschiedliche Ansätze:

- Substanzen, an denen die Wirkstoffe fest gebunden sind (Immobilisierung) und
- Substanzen, die von der Oberfläche langsam freigesetzt werden (Release-Mechanismus).

Für beide Ansätze wurden neue Lösungen gefunden, erste Schutzrechte konnten angemeldet werden. POLO – als eines der ersten »virtuellen Unternehmen« der Fraunhofer-Gesellschaft – ist damit auf einem guten Weg in zukünftige Produktinnovationen.

Kontakt



Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP

Dr. Andreas Holländer
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-14 04
 Fax: +49 (0) 331/56 8-25 04
 E-Mail: andreas.hollaender@iap.fraunhofer.de

Kontakt

Institute des Verbundes:

Sprecher des Verbundes
 Dr. Horst-Christian Langowski
 Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV
 Telefon: + 49 (0) 8161/49 1 -50 0
 E-Mail: langowski@ivv.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP
 Dr. Nicolas Schiller
 Telefon: + 49 (0) 351/25 86-13 1
 E-Mail: nicolas.schiller@fep.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM
 Dr. Guido Ellinghorst
 Telefon: + 49 (0) 421/24 6-49 9
 E-Mail: ellinghorst@ifam.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik IGB
 Dr. Christian Oehr
 Telefon: + 49 (0) 711/97 0-41 37
 E-Mail: christian.oehr@igb.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA
 Harald Holczek
 Telefon: + 49 (0) 711/97 0-17 33
 E-Mail: harald.holczek@ipa.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für Silikatforschung ISC
 Dr. Karl-Heinz Haas
 Telefon: + 49 (0) 931/41 00-50 0
 E-Mail: haas@isc.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV
 Dr. Horst-Christian Langowski
 Telefon: + 49 (0) 8161/49 1-50 0
 E-Mail: langowski@ivv.fraunhofer.de

Promotionen

Synthese und Charakterisierung neuer Polycarbobetaine

Thomas Schimmel

Ziel der Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger Polycarbobetaine, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für diese Klasse zwitterionischer Polyelektrolyte aufzustellen. Zur Charakterisierung der Polycarbobetaine war es notwendig, Modellpolyelektrolyte herzustellen. Zur Gewinnung von Polyelektrolyten mit definierter Architektur diente die Synthese von Precursorpolymeren mit anschließender polymeranaloger Reaktion. Diese bedient sich der Polymerisation wasserunlöslicher reaktiver Monomere, deren Polymere mit etablierten Verfahren charakterisiert werden können. Danach wurde das Precursorpolymer in einer mehrstufigen polymeranalogen Umsetzung zu Polycarbobetainen verschiedener chemischer Struktur funktionalisiert. Dabei wurden strukturelle Größen wie der Abstand zwischen positiver und negativer Ladung (Anzahl der Methylgruppen), eine hydrophobe Alkylkette zwischen den Ladungen (Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl), die Hybridisierung des Stickstoffatoms (sp^2 , sp^3) und die Substitution am Stickstoff (Methyl, Ethyl) variiert. Diese Parameter haben einen maßgeblichen Einfluss auf die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen der Polycarbobetaine in wässriger Lösung. Die Untersuchungen zum Lösungszustand der Polycarbobetaine erfolgten durch Kapillarelektrophorese, analytische Ultrazentrifugation, Polyelektrolyttitration und FTIR-Spektroskopie. Die verschiedenen Charakterisierungsmethoden liefern übereinstimmende Ergebnisse, obwohl physikochemische Parameter wie die

Art des Lösungsmittels, die Ionenstärke oder die Stärke des elektrischen Feldes in einem weiten Bereich variieren. Dadurch kann die Ladungswechselwirkung der Polycarbobetaine als intrinsische Eigenschaft auf ihre molekulare Struktur zurückgeführt werden und ist nicht das Ergebnis der Beeinflussung durch die Messmethode. Durch die detaillierte Untersuchung verschiedener Polycarbobetaine konnte eine Abhängigkeit des Lösungsverhaltens von der molekularen Struktur ermittelt werden. Die wesentlichen Parameter, Abstand der positiven und negativen Ladung in der Monomereinheit, Größe der Substituenten am positiv geladenen Stickstoffatom, Größe von Alkylsubstituenten zwischen den Ladungen und Hybridisierung des Stickstoffatoms, ergaben zwei Gruppen: diejenigen Polymere, die sich durch eine sehr starke Wechselwirkung zwischen positiver und negativer Ladung, resultierend aus einem geringen Abstand der geladenen Gruppen und geringer Abschirmung der positiven Ladung, auszeichnen und die Polycarbobetaine mit geringer Wechselwirkung zwischen den geladenen Gruppen. Diese Verbindungen weisen einen großen Ladungsabstand oder eine effektive Abschirmung der positiven Ladung auf und unterscheiden sich in der Abhängigkeit der Stärke der Ladungswechselwirkung vom pH-Wert. Stark wechselwirkende Gruppen führen zur Ausbildung eines intramolekularen »Ionenpaars«, das erst bei sehr kleinen pH-Werten aufgebrochen wird. Schwach wechselwirkende Gruppen lassen die Carboxylatfunktion frei erscheinen, so dass sich die protonierten Polycarbobetaine eher wie polymere Carbonsäuren verhalten.

Synthese und Charakterisierung neuartiger Polyampholyte und deren Wechselwirkungen mit Tensiden

Kathrin Sander

Ziel der Arbeit war die Herstellung neuartiger Polyampholyte, deren Charakterisierung hinsichtlich der chemischen Struktur und des Lösungszustandes sowie deren Wechselwirkungen mit ionischen Tensiden. Die Struktur der Polymerketten ist durch einen alternierenden Aufbau der sauren und basischen Monomereinheiten gekennzeichnet. Die hochgeladenen Polyampholyte sind in der Lage, mit anderen geladenen Verbindungen wie z.B. Tensiden in Wechselwirkung zu treten. Dabei ist die Ausbildung geordneter Strukturen möglich. In Abhängigkeit der Polyampholytstruktur wurde der Anlagerungsmechanismus der Tenside beurteilt. N,N'-Diallyl-N,N'-dimethylammoniumchlorid wurde mit verschiedenen N-substituierten Maleinsäuremonoamiden radikalisch copolymerisiert. Durch zielgerichtete Derivatisierung der Maleamidsäureeinheit war es möglich den hydrophoben Charakter der Polyampholytkette zu variieren. Folgende Polyampholyte wurden synthetisiert: Poly-»N,N'-diallyl-N,N'-dimethylammonium)-alt-(maleamidsäure« (PALh), Poly-(N,N'-diallyl-N,N'-dimethylammonium)-alt-(N-butylmaleamidsäure) (PALbu), Poly-((N,N'-diallyl-N,N'-dimethylammonium)-alt-(N-phenylmaleamidsäure) (PALph) und Poly-«N,N'-diallyl-N,N'-dimethylammonium)-alt-(N-(4-butylphenyl)-maleamidsäure (PALbuph). Die Struktur der Polymere wurde durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse belegt. Untersuchungen mittels ESCA ergaben, dass das kationische Monomer verstärkt in die Polymerkette

eingebaut wird. Kapillarelektrophoretische Messungen schlossen die Bildung von Poly-(N,N'-diallyl-N,N'-dimethylammoniumchlorid) als Nebenprodukt aus. Bei der Wechselwirkung mit Tensiden werden diskrete Komplexpartikel mit einem Durchmesser von 3 bis 5 nm gebildet. Infolge ihrer negativen Ladung liegen die Komplexe in Wasser kolloidal gelöst vor. Die Tensidmoleküle bilden einen hydrophoben Kern, um den sich das Polyampholytmolekül als hydrophile Hülle legt. Sedimentationsexperimente zeigten, dass die Bildung von Komplexteilchen mit dem hydrophoben Charakter sowohl des Tensids als auch des Polyampholyten zunimmt. Die Komplexpartikel sind über einen weiten Konzentrationsbereich (10⁻²-1 g/l) stabil, erst unterhalb der CMC der Tenside beginnt deren Auflösung. Auch durch Säurezusatz zerfallen die Komplexe in ihre Einzelkomponenten, die Stabilität der Komplexe steigt dabei mit zunehmender Hydrophobie des Tensids und bei Verwendung des hydrophilen PALh an. Im neutralen und basischen pH-Bereich wird keine Komplexauflösung beobachtet.

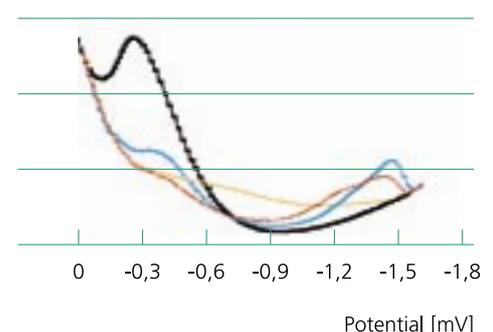
Darstellung und Charakterisierung von Cellulose- und Amylosesulfaten mit nichtstatistischer Substituentenverteilung entlang der Polymerkette *Alexander Richter*

Gegenstand der Arbeit sind die Deacetylierungsreaktionen an Cellulose- und Amylosetriacetat unter Verwendung von aliphatisch und cyclisch aufgebauten Diaminoverbindungen unter homogenen Bedingungen. Die partiell deacetylierten Cellulose- und Amyloseacetate sind in einem nachfolgenden Reaktionsschritt sulfatiert, vollständig deacetyliert und in die Natriumsalzform überführt worden. An den isolierten Cellulose- und Amylosesulfaten wurde die Verteilung der Sulfatgruppen entlang der Polymerkette untersucht. Die vier synthetisierten Verbindungstypen (Celluloseacetate, Cellulosesulfate, Amyloseacetate und Amylosesulfate) sind mittels Elementaranalyse, ¹³C-NMR Spektroskopie und IR Spektroskopie (Cellulosesulfate außerdem mittels einer polarographischen Methode) charakterisiert worden. Aufgrund der Ergebnisse war es möglich,

1. den Einfluss der Struktur der für die Deacetylierung von Cellulose- und Amylosetriacetat verwendeten aliphatisch und cyclisch aufgebauten Diaminoverbindungen auf die Deacetylierungsreaktion und die Verteilung der Acetylgruppen in der AGU und entlang der Kette abzuschätzen,
2. den Einfluss des Wassers auf die Deacetylierung von Cellulose- und Amylosetriacetat zu bestimmen,
3. einige Produkteigenschaften der Celluloseacetate (Lösungsverhalten in verschiedenen

- Lösungsmitteln und enzymatischer Abbau) zu ermitteln,
4. die Reaktionsprodukte der für die Deacetylierung von Cellulose- und Amylosetriacetat verwendeten aliphatisch und cyclisch aufgebauten Diaminoverbindungen zu identifizieren,
5. einen neuen Syntheseweg für 6-O-Amyloseacetate und 2-O-Amylosesulfate mit hoher Regioselektivität zu etablieren,
6. eine polarographische Methode zur qualitativen Bestimmung der Substituentenverteilung an Cellulosesulfaten entlang der Kette zu finden,
7. die Auswirkungen und Unterschiede der α - und β -anomeren glykosidischen Bindungen auf die Charakteristika der Produkte zu erkennen, die unter identischen Reaktionsbedingungen hergestellt wurden.

Stromstärke an der Elektrode



— LiCl
 — Cellulosesulfat, $DS_{\text{Sulfat}} = 0,33$
 — Cellulosesulfat, $DS_{\text{Sulfat}} = 0,75$
 — Cellulosesulfat, $DS_{\text{Sulfat}} = 0,46$

Cellulosesulfate synthetisiert durch Sulfatierung partiell deacetylierter Celluloseacetate.

Wissenschaftliche Zusammenarbeit

Fraunhofer-Institute

- Fraunhofer Allianz Innofass
- Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP, Holzkirchen
- Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, Pfinztal
- Fraunhofer-Institut für Holzforschung WKI, Braunschweig
- Fraunhofer-Institut für Rechnerarchitektur und Softwaretechnik FIRST
- Fraunhofer-Institut für Silikatforschung ISC, Würzburg
- Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg
- Fraunhofer Institute für Polymere Oberflächen POLO
- Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM, Halle

Universitäten und Hochschulen

- Brandenburgische Technische Universität, Cottbus, Angewandte Physik-Sensorik
- Bundesanstalt für Materialforschung
- Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Institut für Organische Chemie
- FU Berlin, Institut für Pharmazie und Biopharmazie
- Georg-August-Universität, Göttingen, Institut für Holzbiologie und Holztechnologie
- Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, Institut für Polymerwerkstoffe e.V. (Merseburg)
- Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie
- Philipps-Universität, Marburg, Institut für Physikalische Chemie
- Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Institut für Pharmazeutische Biologie
- TU Berlin, Hermann-Föttinger-Institut für Strömungsmechanik
- TU Berlin, Polymerphysik

- TU Berlin, Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
- TU Braunschweig, Institut für Makromolekulare Chemie
- Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Instrumentelle und Umweltanalytik
- Universität Halle, Institut für Physikalische Chemie
- Universität Kassel, Institut für Werkstofftechnik
- Universitätsklinikum ‚Carl Gustav Carus‘, Dresden, Klinik für Nuklearmedizin
- Universität Leipzig, Institut für Physik
- Universität Leipzig, Medizin, Physik und Biophysik
- Universität Leipzig, Paul-Flechsig-Institut für Hirnforschung
- Universität Mainz, Makromolekulare Chemie
- Universität München, Institut für Organische Chemie
- Universität Potsdam, Institut für Physik
- Universität Potsdam, Physik Kondensierter Materie
- Universität Potsdam, Kolloidchemie

Andere Forschungseinrichtungen

- Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung, Detmold, Institut für Getreide- Kartoffel- und Stärketechnologie
- Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg, Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes
- Forschungsinstitut für Molekulare Pharmakologie FMP Berlin-Buch
- IDM Teltow, CIMAT, Photochrome Polymere
- Ingenieurbüro Partikelmesstechnik Kirschau
- Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik e.V., Teltow
- Institut für Polymerforschung Dresden e.V. IPF Dresden

- Institut für Verfahrenstechnik der FH Flensburg
- Max-Delbrück-Centrum MDC Berlin-Buch
- MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Golm, Abteilung Kolloidchemie
- MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Golm, Abteilung Grenzflächen

Auslandsbeziehungen

- Belarussian State University, Minsk, Research Institute for Physico-Chemical Problems
- Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, USA, Department of Physics
- Donau-Universität, Krems, Niederösterreich, Christian-Doppler-Labor für spezifische Adsorptionstechnologien in der Medizin
- Ecole Normale Supérieure, Paris, Frankreich, Chemie
- Ecole Polytechnique Federal Lausanne, Lausanne, Schweiz, Laboratory of Chemical Biotechnology
- École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Schweiz, Polyélectrolytes et BioMacromolécules
- Institute of Technology, Stockholm, Schweden, Pulps and Paper
- Karlsuniversität Prag, Mathematisch-Physikalische Fakultät
- Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgien, Chem. & Biol. Dynamics
- Militäarakademie, Warschau, Polen, Institut für Physik
- Polish Academy of Science, Institute of Coal Chemistry, Gliwice, Polen, Polymer Science, Makromolekulare Chemie
- Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden, Pulps and Paper
- Rumänische Akademie der Wissenschaften, Iasi, Institut für Makromolekulare Chemie
- Staatliche Universität Moskau, Moskau, Chemische Fakultät, Abt. Makromolekulare Chemie
- Tokyo Institute of Technology, Japan, Labor Supramolekulare Chemie

- Tongji Universität, Shanghai, Pohl Institut
- Tschechische Akademie der Wissenschaften, Prag, Tschechien, Polymerchemie
- TU Eindhoven, The Netherlands, Institut für Polymerchemie
- Ukrainische Akademie der Wissenschaften, Institut für Physik
- Universität Helsinki, Helsinki, Finnland, Polymer Chemistry
- Universität Kopenhagen, Department für Chemie
- Universität Poznan, Polen, Institut für Physik
- Universität Zaragoza, Spanien, Organische Chemie
- Université catholique de Louvain, Louvain la Neuve, Belgien, Unité de la chimie de matériaux, Unité de chimie et de physique de hauts polymères
- Université de Lyon I – Claude Bernard, Lyon, Frankreich, Ingénierie des Matériaux Polymères
- University Pisa, Italien, Department für Chemie und Chemische Industrie und Department für Physik

Internationale Gäste

- Dr. Alain Buleon, INRA, LPCM, Nantes, Frankreich, Stärkeforschung, 29.09.-02.10.2002
- Jean-Francois Baussard, Université catholique de Louvain, Louvain la Neuve, Belgien, Polymerchemie, Sept.-Dez. 2002
- Dr. A. Bobrovsky, Staatliche Lomonossov Universität Moskau, Russland, Mai, Aug., Nov. 2002
- Andrei Choucurov, Karlsuniversität Prag, Oberflächenanalytik, 10.2.-10.4.2002
- Prof. Tomoki Erata, Universität Saporro, Japan, Celluloseforschung, 30.09.-02.10.2002
- Prof. Dr. G. Galli, University Pisa, Italien, Okt. 2002
- Prof. Dr. S. Nespurek, Tschechische Akademie der Wissenschaften, Prag, Tschechien, Nov. 2002

- Prof. Dr. Y. Reshnikov, Ukrainischen Akademie der Wissenschaften, Kiew, Ukraine, Febr. 2002
- Dr. V. Salnikov, Ukrainischen Akademie der Wissenschaften, Kiew, Ukraine, Dez. 2002
- Prof. Dr. K. Schaumburg, Universität Kopenhagen, Dänemark, Nov. 2002
- Prof. Dr. D. Sek, Polnische Akademie der Wissenschaften Polen, Zabze, Polen
- Prof. Dr. J. L. Serrano, Universität Zaragoza, Spanien
- Prof. Dr. V. Shibaev, Staatliche Universität Moskau, Russland, Nov. 2002
- Prof. Shigenori Kuga, Universität Tokio, Japan, Celluloseforschung, 30.09.-02.10.2002
- Prof. Dr. S. Slusserenko, Ukrainischen Akademie der Wissenschaften, Kiew, Ukraine, Nov./Dez. 2002
- A. Venuales, Universität Zaragoza, Spanien, Sept.-Dez. 2002

Veranstaltungen

- Mitglied bei der Organisation des Internationalen Meetings Polydays 2002, Berlin, 30.9.-01.10.2002
- Workshop » Neue Produkte für neue Märkte: Neue Materialien und ihre Anwendungen in den Informationstechnologien und in der Sensorik«, organisiert durch das CIMAT (Center of Innovative Materials for Advanced Technologies), 15.10.2002, IHK Potsdam
- Treffen des EU Projects INCELL (Optical Functions for Advanced Liquid Crystal Displays) 25.-26.10. 2002 im Fraunhofer IAP
- Workshop »Kunststoffträger in der biologischen und medizinischen Diagnostik«, am 07.11.2002, Biotechnologiepark Luckenwalde
- 11. Arbeitsgruppentreffen des Deutschen Flachdisplay Forums (DFF), 26.11.2002 im Fraunhofer
- 2nd Workshop on »Non-equilibrium phenomena in supercooled fluids, glasses, and amorphous materials«, Pisa, Italien, 22.-27.9.2002

Preise und Auszeichnungen

- Dr. H.-P. Fink »Jisuke-Hayashi-Preis«, Cellulose Society of Japan, Kyoto, 08.10.2002
- Dr. H.-P. Fink »Edmund-Thiele-Gedenkmünze«, Deutscher Zellcheming-Verein (Verein der Zellstoff- und Papierchemiker), Jahrestagung, Baden-Baden, Juni 2002
- Dr. G. Rafler, Dr. F. Börner, Dr. E. Bonatz, Dr. R. Nastke »Friedrichpreis für neue Technologien und innovative Werkstoffe für den Brandschutz« (Stöbich Brandschutz GmbH/TU Clausthal/ Stadt Goslar), November 2001

Mitarbeit in Fachorganisationen und Gremien

- Dr. U. Buller, Stellvertretender Vorsitzender der Fachgruppe »Waschmittelchemie« der Gesellschaft deutscher Chemiker 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 in der Landesvereinigung ausser-universitärer Forschung in Brandenburg (LAUF).e.V.
- Dr. U. Buller, Chairman of the Evaluation Committee of the Commission for Technology and Innovation (CTI) Switzerland
- Dr. R. Danz, OpTec Berlin-Brandenburg
- Dr. H.-P. Fink, Advisory Board der Zeitschriften »Cellulose« und »Cellulose Chemistry and Technology«
- Dr. H.-P. Fink, Berliner Verband für Polymerforschung

- Dr. H.-P. Fink, Forschungskuratorium der Forschungsvereinigung Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen
- Dr. H.-P. Fink, Verein Zellcheming, Fachausschuss Cellulose und Cellulosederivate
- Dr. A. Holländer, Editorial Board der Zeitschrift »Plasmas & Polymers«
- Dr. W. Jaeger, Berlin-Brandenburgischer Verband für Polymerforschung
- Dr. F. Loth, Deutsche Gesellschaft für Holzforschung, Fachausschuss Holzchemie
- Dr. F. Loth, Verein Zellcheming, Fachausschuss Cellulose und Cellulosederivate
- Dr. A. Seeboth, Gutachterausschuß in der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen »Otto von Guericke« e.V. (AiF)
- Dr. A. Seeboth, International Advisor Board »International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers«

Lehrtätigkeit

- Dr. W. Jaeger, Einzelvorlesung »Blockcopolymer« im Vorlesungszyklus »Strukturbildung in kolloidalen Systemen«, Universität Potsdam
- PD. Dr. D. Janietz »Einführung in die Supramolekulare Chemie«, Universität Potsdam
- Prof. Dr. A. Laschewsky, »Technische Chemie I«, Universität Potsdam
- Prof. Dr. A. Laschewsky, »Spezielle Aspekte der Polymersynthese«, Universität Potsdam
- Prof. Dr. A. Laschewsky, »Moderne Aspekte der Kolloidforschung«, Einzelvorlesung im Rahmen einer Ringvorlesung, Universität Potsdam
- PD Dr. habil. A. Thünemann »Neue Organische Materialien«, Technische Fachhochschule Berlin

- Priv. Doz. Dr. J. Stumpe »Photochemische und photophysikalische Aspekte der Polymerphotochemie, Teil II«, Universität Potsdam

Dissertationen

- A. Richter »Darstellung und Charakterisierung von Cellulose- und Amylosesulfaten mit nichtstatistischer Substituentenverteilung entlang der Polymerkette«, Friedrich-Schiller Universität, Jena, Juni 2002
- K. Sander »Synthese und Charakterisierung neuartiger Polyampholyte und deren Wechselwirkungen mit Tensiden«, TU Berlin, Juni 2002
- Th. Schimmel »Synthese und Charakterisierung von neuen Polycarbobetainen«, TU Berlin, Juni 2002

Diplom- und Masterarbeiten

- R. Krone »Herstellung und Charakterisierung von polymeren Elektretsensoren«, FH Brandenburg, Dezember 2002
- S. Kozempel »Synthese und Charakterisierung statistisch »verdünnter« Polycarbobetaine«, Universität Potsdam, August 2002

Institutskolloquien

- Dr. A. Buleon »Converging views to rationalize starch granules built up and properties«, INRA, NANTES CEDEX 3, France 27.09.2002
- Prof. Sh. Kuga »Toward novel materials based on crystallinity of biopolymers«, The University of Tokyo, Department of Biomaterials Science Graduate School of Agricultural and Life Sciences, 02.10.2002
- Dr. S. Slussarenko »Photorefractive effect in pure nematic liquid crystals«, Akademie der Wissenschaften der Ukraine, Kiev, Institut für Physik, 05.11.2002
- Dr. R. Anselmann »Industrielle Anwendung von Nanomaterialien«, Senior Project Manager Nano Materials, Merck KGaA, NB SC, Darmstadt, Germany, 12.06.2002

- Prof. Dr. rer. nat. habil. J. F. Friedrich »Typ- und DichtevARIABLE Funktionalisierung von Polymeroberflächen«, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin, Fachgruppe VI.3 Analyse und Struktur von Polymeren, 14.06.2002

- Prof. Dr. R. Kessler »Qualitätskontrolle und Prozessanalyse von Bastfasern mittels optischer Spektroskopie«, Institut für Angewandte Forschung, Fachhochschule Reutlingen, 18.04.2002

- Dr. I. Perepichka »Electron acceptors of fluorine series with intramolecular charge transfer: towards advanced materials for electronics and optoelectronics«, Institute of Physical Organic & Coal Chemistry of the National Academy of Sciences, Donetsk, Ukraine, 11.06.2002

- Dr. S. Schwarz »Polyelektrolyt-Wechselwirkungen in dispersen Systemen«, Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 14.10.2002

- Prof. Dr. D. Sek »Synthesis of Some New Functionalized Polymers«, Center of Polymer Chemistry, Polish Academy of Sciences Zabrze, Poland, 24.04.2002

- Dr. S. Fischer »Anorganische Schmelzen - ein alternatives Reaktionsmedium für Cellulose« TU Bergakademie Freiberg, Institut für Anorganische Chemie, 18.09.2002

- Dr. M. Thelakkat »Design, development and screening of materials for electro-optical devices«, Universität Bayreuth, Makromolekulare Chemie I, 22.07.2002

Publikationen und Präsentationen

Publikationen

- A. Gessner, A. Lieske, B.-R. Paulke, R.H. Müller
»Influence of surface charge density on protein adsorption on polymeric nanoparticles«, Eur.J.Pharmaceut. Biopharmaceut. 2 (2002) 165 - 170
- M. Arotçaréna, B. Heise, S. Ishaya, A. Laschewsky
»Switching the Inside and the Outside of Aggregates of Water-soluble Block Copolymers with Double Thermoresponsivity, prepared by the RAFT process«, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 3787-3793
- A. Yu. Bobrovsky, A. A. Pakhomov, X.-M. Zhu, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, J. Stumpe
»Photochemical and photoorientational behavior of liquid crystalline carbosilane dendrimer with azobenzene terminal groups«, J. Phys. Chem. B. 106 (2002) 540-546
- A. Yu. Bobrovsky, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, J. Stumpe
»Photoorientation phenomena in photosensitive chiral nematic copolymers«, Macromol.Chem. Phys. 203 (2002) 1539-1546, Liquid Crystals 29 (2002)1469-1476
- J. Bohrisch, T. Schimmel, H. Engelhardt, W. Jaeger
»Charge interaction of synthetic polycarboxybetaines in bulk and solution«, Macromolecules 35 (2002) 4143 - 4149
- R. Danz, B. Elling, A. Büchtemann, P. Mirow
»Preparation, characterization and sensor properties of ferroelectric and porous fluoropolymers«, Proceedings 11th International Symposium on Electrets (ISE 11), Oktober 01-03, 2002, Melbourne, Australien, 199-202
- H. Dautzenberg, W. Jaeger
»Effect of charge density on the formation and salt stability of polyelectrolyte complexes«, Macromol. Chem. Phys. 203 (2002) 2095-2102
- H.-P. Fink, R. Rihm, J. Gensrich
»Zur Struktur von CS₂-frei hergestellten Cellulose regeneratfasern«, Tagungsband des 5. Int. Symposium »Alternative Cellulose«, Rudolstadt, 04.-05.09.2002, S.9/1-9/8
- P. Frübing, H. Krüger, H. Göring, R. Gerhard-Mulhaupt
»Relaxation behaviour of thermoplastic polyurethanes with covalently attached nitro-aniline dipoles«, Polymer 43 (9) (2002) 2787-2794
- A. Gessner, A. Lieske, B.-R. Paulke, R. H. Müller
»Influence of surface charge density on protein adsorption on polymeric nanoparticles analysis by two-dimensional electrophoresis«, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 54 (2002) 165 - 170
- K. Glinel, A. Moussa, A. M. Jonas, A. Laschewsky
»The Influence of Polyelectrolyte Charge Density on the Formation of Multilayers of Strong Polyelectrolytes at Low Ionic Strength«, Langmuir 18 (2002) 1408-1412
- K. Glinel, A. Laschewsky, A. M. Jonas
»Ordered Polyelectrolyte "Multilayers" 4. Internal Structure of Clay-Based Multilayers«, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 11246-11252
- L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz
»Ordered arrays of large latex particles organized by vertical deposition«, Langmuir 18 (2002) 3319-3323
- L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz
»Simple method for the preparation of colloidal particle monolayers at the water/alkane interface«, Langmuir 18 (2002) 5627-5629
- L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz
»Ordered arrays of large latex particles organized by vertical deposition«, Materials Science and Engineering C22 (2002) 405 - 408
- S. Janietz, S. Anlauf
»A new class of organosoluble rigid rod full aromatic poly(-1,3,4-oxadiazoles) and their solid state properties Part 1 Synthesis«, Makromol. Chem. Phys. (2002) 203, 427
- S. Janietz, S. Anlauf, A. Wedel
»A new class of organosoluble rigid rod full aromatic poly(-1,3,4-oxadiazoles) and their solid state properties Part 2 Solid state properties«, Makromol. Chem. Phys. (2002) 203, 433
- S. Janietz, A. Wedel
»Polymermaterialien für die Displaytechnik«, Sonderausgabe Bunsentagung 2002, »Chemie in Potsdam«16
- S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel, B. Fischer
»Polyurethanes with covalent attached fluorescent dyes as deep red emitting materials«, Proceedings SPI 2002, Seattle, USA
- C. Ch. Jung, M. Rutloh, J. Stumpe
»Photo-induced three-dimensional Structures in amorphous and LC Polymers«, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (2002) 375, 713-721
- A. Kiriya, S. Minko, G. Gorodskaja, M. Stamm, W. Jaeger
»Palladium wire-shaped nanoparticles from single synthetic polycation molecules«, NanoLetters 2 (2002) 881-885
- A. Kiriya, G. Gorodyska, S. Minko, W. Jaeger, P. Stepanek, M. Stamm
»Cascade of coil-globule transitions of single flexible polyelectrolyte molecules in poor solvent«, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 13454 -13462
- R. v. Klitzing, B. Kolaric, W. Jaeger, A. Brandt
»Structuring of poly (DADMAC) chains in aqueous media a comparison between bulk and free-standing film measurements«, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 1907-1914
- M. Koetse, A. Laschewsky, A. M. Jonas, W. Wagenknecht
»Influence of charge density and distribution on the internal structure of electrostatically self-assembled polyelectrolyte films«, Langmuir 18 (2002) 1655-1660
- A. Kotzev, A. Laschewsky, P. Adriaensens, J. Gelan
»Micellar Polymers with Hydrocarbon and Fluorocarbon Hydrophobic Chains. A Strategy to Multicompartment Micelles«, Macromolecules 35 (2002) 1091-1101
- H. Krüger, A. Wedel, S. Janietz
»Polymer multilayer systems for electronic applications«, Synth. Met. (2002) 127, 267
- O. Kulikovska, K. Gharagozloo-Hubmann, J. Stumpe
»Polymer surface relief structures caused by light-driven diffusion«, Proc. SPIE 4802 (2002) 85

- L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz
»Diffraction properties of ordered arrays of large latex particles«, *Mater. Sci. Eng C*, 22 (2002) 233-237
 - R. Rosenhauer, Th. Fischer, J. Stumpe, R. Gimenez, M. Pinol, J. L. Serrano
»Light-induced Orientation of Dyes in Azobenzene containing LC Polymers«, In *Proc. SPIE Liquid Crystals VI*; Iam-Choon Khoo, Ed. 4799 (2002) 121-135
 - B. Saake, J. Puls, W. Wagenknecht
»Endoglucanase fragmentation of cellulose sulfates derived from different synthesis concepts«, *Carbohydrate Polymers* 48 (2002) 7-14
 - D. Sainova, A. Wedel, S. Barth, J. Wahl
»Factors influencing the precise addressing of single pixels in electroluminescent passive matrix displays«, *Proceedings of the 2002 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting*, Ghent, Belgien (2002) 287
 - D. Sainova, D. Neher, E. Dobruchowska, B. Luszczynska, I. Glowacki, J. Ulanski, H.-G. Nothofer, U. Scherf
»Thermoluminescence and Electro-luminescence of Annealed Polyfluorene Layers«, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck
 - U. Schuldt, W. Wagenknecht, A. Richter
»Electrosorption of sodium cellulose sulfates with different substitution patterns«, *Cellulose* 9 (2002) 271-282
 - A. Seeboth, J. Kriwanek, D. Löttsch, A. Patzak
»Chromogenic Polymer Gels for Reversible Transparency and Color Control with Temperature at a Constant Volume«, *Polym. Adv. Technol.* 13 (2002) 507-512
 - K. Specht, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, R. Kleinholz
»Structural optimized natural fibre/PP composites for automotive interiors«, *Proceedings of the 4th Int. Wood and Natural Fibre Composites Symposium*, Kassel, April 10-11 (2002) 7/1-7/13
 - A. F. Thünemann, U. Wendler, W. Jaeger, H. Schnablegger
»Nanoparticles of Polyampholyte-Surfactant Complexes with Perfluorododecanoic Acid«, *Langmuir* 18 (2002) 1561
 - A. F. Thünemann, S. General, J. Rudloff
»Hollow Nanoparticles via Stepwise Complexation and Selective Decomplexation of Poly(ethylene imine)«, *Chem. Commun.* (2002) 534-535
 - A. F. Thünemann, K. Sander, W. Jaeger, R. Dimova
»Polyampholyte-Dressed Micelles of Fluorinated and Hydrogenated Dodecanoic Acid«, *Langmuir* 18 (2002) 5099-5105
 - A. F. Thünemann
»Polyelectrolyte-Surfactant Complexes (Synthesis, Structure and Material Aspects)«, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 1473-1572
 - A. F. Thünemann, B. Voit
»Diazosulfonate Polymer Complexes Nanostructures and Surfaces«, *Tenside Surf. Det.* 39 (2002) 237-242
 - J. Virtanen, M. Arotçarëna, B. Heise, S. Ishaya, A. Laschewsky, H. Tenhu
»Dissolution and Aggregation of a Poly(NIPAblock-Sulfobetaine) Copolymer in Pure and Saline Aqueous Solution«, *Langmuir* 18 (2002) 5360-65
 - W. Vorweg, S. Radosta, E. Leibnitz
»Study of a preparative-scale process for the production of amylose«, *Carbohydrate Polymers* 47 (2002) 181-189
 - P. Y. Vuillaume, A. M. Jonas, A. Laschewsky
»Ordered Polyelectrolyte 'Multilayers'. 5. Photocrosslinking of Hybrid Films Containing a New Unsaturated and Hydrophobized Poly(diallylammonium) Salt and Exfoliated Clay«, *Macromolecules* 35 (2002) 5004-5012
 - T. Wagner, W. Wagenknecht, F. Loth
»Derivatisierung von Cellulose im NMMNM-Lösungssystem«, *ipw – Das Papier* 4 (2002) T 74
 - P. Weigel, H.-P. Fink, J. Ganster, J. Gassan, K. Uihlein
»Polypropylen-Cellulose-Compounds - Hochfeste Cellulosefasern verstärken Spritzgussteile«, *Kunststoffe* 92 (2002) 95-97
 - P. Weigel, J. Ganster, H.-P. Fink
»Cellulose Man-made Fibres for Reinforced Injection Moulding Thermoplastics«, *Proceedings of the 4th Int. Wood and Natural Fibre Composites Symposium*, Kassel, April 10-11, 2002, p. 25/1-25/7
 - R. Wilken, A. Holländer, J. Behnisch
»Vacuum Ultraviolet Photolysis of Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene«, *Plasmas and Polymers*, 7/2 (2002) 185 - 205
 - R. Wüstneck, J. Stumpe, V. Karageorgieva, J. G. Meier, M. Rutloh, D. Prescher
»Surface dilatational rheological study of spread polymethacrylate monolayers modified by E-Z photoisomerisation«, *Colloids and Surfaces A* (2002) 198-200, 753-767
 - Z. Xia, A. Büchtemann, R. Danz, A. Wedel, J. Jian
»Influence of charging conditions of porous polytetrafluoroethylene (PTFE) film electrets on the permeability of membranes«, *Proceedings 11th International Symposium on Electrets (ISE 11)*, Oktober 01-03, 2002, Melbourne, Australien, 203-206
 - Z. Xia, A. Wedel, R. Danz
»Charge storage and its dynamics in porous polytetrafluoroethylene (PTFE) film electrets«, *IEEE Transact. on Dielect. and Electr. Insul.*, Publikation angenommen (2002)
 - I. Zebger, M. Rutloh, U. Hoffmann, J. Stumpe, H. W. Siesler, S. Hvilsted
»Photoorientation of a Liquid Crystalline Polyester with Azobenzene Side Groups Effects of Irradiation with Linearly Polarized Blue Light«, *J. Chem. Phys. A*, 106 (2002) 3454-3462
 - A. Ziegler, J. Stumpe, A. Toutianoush, B. Tieke
»Photoorientation of azobenzene moieties in self-assembled polyelectrolyte multilayers«, *Colloids and Surfaces A* (2002) 198-200, 777-784
- Vorträge**
- F. Börner, E. Bonatz, G. Rafler
»Polymerwerkstoffe aus Basis von thermoplastisch verarbeitbaren Aminoharzen«, *Werkstoff-Forum auf der Hannovermesse*, Hannover, 18.4.2002
 - S. Bruzzano
»Radikalische Funktionalisierung von Stärke«, *Internationale Fachtagung Polymerwerkstoffe 2002*, Halle, 25.-27.09.2002
 - R. Danz, B. Eling, A. Büchtemann
»Piezoelectric and light-activated properties of functional polymer systems«, *Jubiläum IAP*, Juni 2002

- R. Danz, B. Elling, A. Büchtemann, P. Mirow
»Preparation, characterization and sensor properties of ferroelectric and porous fluoropolymers«, 11th International Symposium on Electrets (ISE 11), Melbourne, Australien, 01.-03.10.2002,
- U. Drechsler, F. Loth
»Chemische Modifizierung von Haferspelzenxylan«, DGfH-Fachausschuss »Chemische Holzforschung«, Hamburg, 26.09.2002
- U. Drechsler, F. Loth
»Chemical Modification of Xylans from Oat Spelts«, Polydays 2002, Berlin, 30.09.-02.10.2002
- U. Drechsler, S. Radosta, W. Vorwerg
»Ermittlung der molekularen Eigenschaften von Cellulose in nichtderivatisierenden Lösungsmittelsystemen«, Symposium, Schwerpunktprogramm 1011 der DFG »Cellulose und Cellulosederivate - Molekulares und supramolekulares Strukturdesign«, Jena, 13.-16.10.2002
- H.-P. Fink
»Neue Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Regeneratfasern, Kolloquium, Universität Hamburg, Holzchemie, 13.06.2002
- H.-P. Fink, J. Gensrich, R. Rihm, O. Hanemann
»Formation, Structure and Properties of CarbaCell-type Cellulosic Fibres« 2002 International Conference on Advanced Fiber Materials, Shanghai ,September 13-15, 2002
- H.-P. Fink, R. Rihm, J. Gensrich
»Zur Struktur von CS₂-frei hergestellten Celluloseregeneratfasern«, 5. Int. Symposium »Alternative Cellulose«, Rudolstadt, 04.-05.09.2002
- H.-P. Fink, J. Gensrich, R. Rihm, O. Hanemann
»Formation, Structure and Properties of CarbaCell-type Cellulosic Fibres«, 1st Int. Cellulose Conf. of the Cellulose Society of Japan (ICC2002), Kyoto, November 6-8, 2002
- H.-P. Fink
»Cellulose Fibres - New Developments and Applications«, Invited Lecture, Acordis Tencel Ltd., Spondon, UK, October 22, 2002
- H.-P. Fink, A. Bohn
»Übermolekulare Struktur und Orientierung von Bakteriencellulose«, Int. Symp. des DFG-Schwerpunktprogrammes 1011 »Cellulose und Cellulosederivate - molekulares und übermolekulares Strukturdesign«, Jena, 13.-16.10.2002
- J. Gensrich, H.-P. Fink, J. Kunze, E. Schaaf, F. Hermanutz
»Zur Lösungsqualität von Cellulosecarbamat und deren Einfluss auf den Spinnprozess«, Zellcheming-Konferenz, Cellulosechemiker-Rundgespräch, Baden-Baden, 24.-26.06.2002
- H. Krüger, S. Janietz, B. Fischer, A. Wedel
»Main chain polymer-attached fluorescence dyes - promising materials for OLEDs?«, Polydays 2002, Berliner Polymertagung, Berlin, Oktober 2002
- H. Krüger, S. Janietz, B. Fischer, A. Wedel
»Polymers with covalently attached dyes – materials for OLEDs?«, DFF-Treffen, Golm, November 2002
- A. Holländer, L. Abhinandan
»Localized Deposition by micro-Jet-CVD«, 8th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, September 9th -13th 2002
- A. Holländer
»Stability and Stabilization of Plasma polymers«, Kolloquium Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, 26. Juni 2002
- A. Holländer
»Stability and Stabilization of Plasma polymers«, COST 527 Meeting, Ankara, Türkei, 2. Mai 2002
- A. Holländer
»Oberflächenfunktionalisierung von Kunststoffinterkörpern«, Statusseminar »High-Throughput Methoden in der Gendiagnostik«, Analytica, München, 23. April 2002
- A. Holländer
»Polymeroberflächen für biomedizinische Anwendung. Biochips, Mikrofluidik, Point-of-care Diagnostik, antimikrobielle Oberflächen«, Kolloquium Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 21. Februar 2002
- A. Holländer
»Polymeroberflächen für biomedizinische Anwendungen«, 15. Fachforum »Neue Oberflächen für Kunststoffe«, OTTI Technik-Kolleg, Würzburg, 18./19. Sept. 2002
- A. Holländer, St. Kröpke
»Bildung und Reaktion von Radikalen bei der Plasmabehandlung von Polymeren«, 10. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium, Dresden, 17./18. Okt. 2002
- A. Holländer
»Oberflächenfunktionalisierung von Kunststoffen«, Workshop »Kunststoffträger in der biologischen und medizinischen Diagnostik«, Luckenwalde, 07.11.2002
- W. Jaeger
»Neue Polyelektrolyt-Architekturen«, Ciba – Spezialitätenchemie, Grenzach 29.10.2002
- S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel
»Polytronics – Polymers as a Basis for Future Electronics?«, 3. Wörlitzer Workshop »Funktionelle Schichten«, Wörlitz, Mai 2002
- S. Janietz, J. Barche, A. Wedel
»Functional Polymers for Polytronic Applications«, Festkolloquium zum 10-jährigen Bestehen des IAP, Juni 2002
- S. Janietz, J. Barche
»Potentiell orientierbare Strukturen auf der Basis von Benzthiazolen und Heterodiazolen für den Einsatz in OFETs«, Workshop Polymer-FET, Institut für Werkstofforschung (IFW), Dresden, Juli 2002
- S. Janietz
»Prior-characterizing of organic materials with cyclic voltammetry in the solid state – for their application in electronic devices«, 54th International Society of Electrochemistry 2002, Düsseldorf, September 2002
- D. Janietz
»Structure Formation Control of Disc-Shaped Molecules«, International Conference on Discotic Liquid Crystals, Triest, Italien, 25.-29.11.2002
- D. Janietz
»Komplementäre Komponenten, Licht und Grenzflächen – Wege zur Manipulation supramolekularer Aggregationsformen«, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, 11.07.2002
- J. Kriwanek, D. Löttsch, A. Seeboth
»Volumenkonstante polymere Gel-Materialien mit chromogenen Eigenschaften«, Polymerwerkstoffe 2002, Halle/Saale 25. - 27.09.2002

- H. Krüger, S. Janietz, A. Wedel, B. Fischer
»Polymers with covalently attached dyes – materials for OLEDs and Photovoltaics?«, ICSM'2002, Shanghai, China, Juli 2002
- A. Laschewsky
»Komplexe und schaltbare Polymere durch kontrollierte radikalische Polymerisation mittels Radical Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT)«, Universität Mainz und MPI für Polymerforschung, Mainz (Germany), 16.01.2002
- A. Laschewsky
»Macromolecular Engineering von selbstorganisierenden Polymeren durch kontrollierte radikalische Polymerisation«, Ortsverband Krefeld der GdCh, Krefeld-Uerdingen (Germany), 21.03.2002
- A. Laschewsky, K. Glinel, A. M. Jonas, A. Moussa, F. Rullens, P. Y. Vuillaume
»Poly(diallylammonium salts) as versatile building blocks for polyelectrolyte multilayers«, 223rd ACS National Meeting Symposium »Multi-Layered Polyelectrolyte-Based Materials«, Orlando, Florida/USA, 07.-11.04.2002
- A. Laschewsky
»Water-soluble, Stimuli-sensitive Polymers«, Ecole Normale Supérieure, Lyon (France), 18.04.2002
- A. Laschewsky
»Etudes des polymères hydrosolubles a propriétés reversiblement modifiables«, Ecole Normale Supérieure de Chimie, Montpellier (France), 22.04.2002
- A. Laschewsky
»Etudes des polymères hydrosolubles non-ioniques«, Université de Rouen, Mont-Saint-Aignan (France), 23.04.2002
- A. Laschewsky
»Schaltbare selbstorganisierende Polymere Strategien zu Smart Materials«, Ortsverband Halle-Merseburg der GdCh, Merseburg (Germany), 12.06.2002
- A. Laschewsky
»Schaltbare Polymere für wässrige Medien«, Hamburg (Germany), 27.09.2002
- A. Laschewsky
»Partikelarrays für photonische Anwendungen«, Festveranstaltung des Instituts für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik, Teltow (Germany), 25.11.2002
- A. Laschewsky
»The use of amphiphilic polymers as new surfactants, dispersants and emulsifiers«, Ecole Nationale Supérieure de Lille, Lille (France), 29.11.2002
- A. Lieske, B.-R. Paulke, A. Gessner, M. Lück, G. Wunderlich, R.H. Müller
»Model Latex Particles for Drug Targeting Studies«, Festkolloquium zum 10-jährigen Bestehen des IAP, Juni 2002
- A. Lieske, B. Paulke
»Maßgeschneiderte Polymerpartikel für mechanistische Drug-Targeting-Studien und Zellmarkierung«, Bayer AG, 18.11.2002
- M. Pinnow, H.-P. Fink
»Mercerization of Hemp - a Preceding Step of Processing of Natural Fibres in Reinforced Polymers«, »Production, Processing and Use of Natural Fibres«, Bornim, 10.-12.09.2002
- S. Radosta, W. Vorweg, P. Mischnick
»Eigenschaften niedrig substituierter kationischer Stärkederivate aus verschiedenen Derivatisierungsverfahren«, PTS-Stärkesymposium »Einsatz von Stärke bei der Papiererzeugung«, München, 19.-20.11.2002
- S. Radosta, W. Vorweg, P. Mischnick, A. Ebert
»Properties of low substituted cationic starch derivatives from different derivatisation procedures«, 53. Starch convention, 24.-26.04.2002, Detmold
- S. Radosta, W. Vorweg, A. Kröger
»Molecular characterisation of starch polysaccharides in support of product development«, Euro-Japanese Workshop on Functional Polysaccharides 2002, Kyoto, 11.-13.11.2002
- S. Radosta, W. Vorweg, P. Mischnick, A. Ebert
»Strukturaufklärung von Stärkeethern aus verschiedenen Modifizierungsverfahren«, Seminar der Zuck erforschung Tulln, Tulln, 25.10.2002
- S. Radosta, W. Vorweg
»Eigenschaften von kationischen Stärken«, Forschungsforum Stärke der PTS Heidenau, Heidenau, 18.04.2002
- S. Radosta, W. Vorweg
»Gewinnung und umfassende Charakterisierung von Stärkopolysacchariden und Stärkederivaten in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren«, Abschlussmeeting des Stärkeverbundes 1, Golm, 22.01.2002
- A. Richter
»Synthese und Charakterisierung nichtstatistischer Cellulose- und Amylosesulfate«, Fachkolloquium FSU Jena 2002
- D. Sainova, A. Wedel, S. Barth, J. Wahl
»Factors influencing the precise addressing of single pixels in electroluminescent passive matrix displays«, 2002 International Conference on the Science Technology of Emmissive Displays and Lighting, Ghent, Belgium, September 2002
- A. Seeboth, J. Kriwanek, A. Patzak, D. Löttsch
»Novel Thermochromic Materials Based on Polymeric Hydrogels«, Colorchem ,02, Spindleruv Mlyn, Czech Republic, 12.-16.05.2002
- A. Seeboth, J. Kriwanek, D. Löttsch
»Chromogenic Polymer Gels with a Constant Volume«, 223rd American Chemical Society National Meeting, Orlando, U.S.A. 07.-11.04.2002
- A. Seeboth, J. Kriwanek, D. Löttsch
»Development and Application of Novel Chromogenic Polymer Gels«, Polydays 2002, Berlin 30.09.-02.10.2002
- A. Seeboth
»Chromogenic Polymer Gels for Reversible Transparency and Color Control with Temperature at a Constant Volume«, 9th APCChe Congress, Christchurch, New Zealand, 29.09.-03.10.2002
- K. Specht, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, R. Kleinholz
»Structural optimized natural fibre/PP composites for automotive interiors«, 4th Int. Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, 10.-11.04.2002
- J. Stumpe, O. Kulikovska, K. Gharagozloo-Hubmann
»Polymer Surface Relief Structures Caused by Light-Driven Diffusion«, SPIE's International Symposium on Optical Science and Technology, Seattle, Washington USA, 07.-11.07.2002
- J. Stumpe, R. Rosenhauer, Th. Fischer, M. Pinol, J.-L. Serrano
»Light Induced Co-operative Orientation of Dyes in Photochromic LC Polymers«, 19th International Liquid Crystal Conference, Edinburgh (UK) 30.6.-05.07. 2002

- J. Stumpe, R. Rosenhauer, M. Pinol, J. Serrano
»Cooperative orientation of dyes in photochromic LC-polymers«, Liquid Crystals VI SPIE's International Symposium on Optical Science and Technology, Seattle, Washington USA, 07.-11.07.2002
 - J. Stumpe, R. Rosenhauer, O. Kulikovska, C. C. Jung
»Light induced orientation and diffusion of azobenzene containing polymers«, 5th AIST International Symposium on Photorection Control and Photofunctional Materials, Tsukuba (JP) 18.-20.3.2002
 - J. Thome, A. Holländer, W. Jaeger, I. Trick, C. Oehr
»Ultrathin Antibacterial Polyammonium Coatings on Polymer Surfaces«, 8th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, September 9th-13th 2002
 - B. Volkert, F. Loth, W. Lazik, J. Engelhardt
»Highly Substituted Carboxymethyl Starch«, 53. Starch Convention, Detmold 24.-26.04.2002
 - V. Weber, F. Loth, I. Linsberger, D. Falkenhagen
»Binding of protein C to different endotoxin adsorbents«, ESAO 2002, XXIX Conference European Society for Artificial Organs, Wien, 28.-31.8.2002
 - A. Wedel, D. Sainova
»Origin of defects in passive matrix displays«, 7th Asian Symposium on Information Display, Singapore, September 2002
 - A. Wedel, H. Krüger, S. Janietz, B. Fischer
»Polymers and Electronics«, DFF-Treffen, Golm, November 2002
 - P. Weigel, J. Ganster, H.-P. Fink
»Cellulose Man-made Fibres for Reinforcing Injection Moulding Thermoplastics«, 4th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, 10.-11.04.2002
 - P. Weigel, J. Ganster, H.-P. Fink
»Polypropylene Short Fibre Composites Reinforced with Man-made Cellulose Fibres«, Polydays 2002, Berlin, 30.9.-02.10.2002
 - Z. Xia, A. Büchtemann, R. Danz, A. Wedel, J. Jian
»Influence of charging conditions of porous polytetrafluoroethylene (PTFE) film electrets on the permeability of membranes«, 11th International Symposium on Electrets (ISE 11), 01.-03.10.02, Melbourne, Australien
- Poster**
- J. Barche, S. Janietz, A. Wedel
»N-Type semiconducting polymer materials for electronics containing heterocyclic units«, Berliner Polymertagung, Berlin, Oktober 2002
 - E. Bonatz, F. Börner, G. Rafler
»Thermoplastic melamine resins and melamine based composites«, 7Th European Symposium, Polymer Blends, Lyon-Villeurbanne, France, May 27-29, 2002
 - S. Bruzzano, N. Sieverling, C. Wieland, W. Jaeger
»Synthesis, Characterization and Application of Asymmetric Starch Initiators«, 53th Starch Convention, Detmold, 24.-26.04.2002
 - S. Bruzzano, N. Sieverling, C. Wieland, W. Jaeger
»Synthesis, Characterization and Application of Asymmetric Starch Initiators«, PTS-Symposium Einsatz von Stärke in der Papierindustrie, München, 19.-20.11.2002
 - V. Börger, H. Menzel, M. R. Huber, S. J. Zilker, J. Stumpe, K. Gharagozloo-Hubmann, O. Kulikovska
»Oberflächenreliefs durch photoinduzierten Massetransport in azobenzolhaltigen Polymeren«, Freiburger Polymertagung, Freiburg, 21.03.2002
 - V. Cozan, D. Janietz, T. Frese, J. H. Wendorff
»Optical Storage and Gain Effect in Partially Crystalline Pentaalkynylbenzene Derivatives«, 30. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg 20.-22.03.2002
 - G. Engelmann, M. Jobmann, G. Rafler
»Dextran-Carbamates – materials for encapsulation«, 3rd International Congress & Trade Show Green Tech 2002
 - L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz
»Optical Properties of the Ordered Arrays of Large Latex Particles«, ICSNN 2002, 22.-26.07.2002, Toulouse, France, Abstract II-P065
 - D. Goldmann, A. Nordsieck, D. Janietz, T. Frese, C. Schmidt, J.H. Wendorff
»Induction of Smectic and Columnar Liquid Crystalline Phases through Donor-Acceptor Interactions«, 30. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg 20.-22. März 2002
 - D. Goldmann, A. Nordsieck, D. Janietz, T. Frese, C. Schmidt, J.H. Wendorff
»Smectic and Columnar Liquid Crystalline Phases through Charge-Transfer Interactions«, 19th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2002), Edinburgh, Schottland, 30.06.- 05.07.2002
 - A. Grafe, D. Janietz
»Glass Forming Nematic-Disclotic Oligomesogens«, 19th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2002), Edinburgh, Schottland, 30.06.-05.07.2002
 - S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel, J. Barche
»Multischichtsysteme aus polymeren Halbleitern und deren Einsatz in elektronischen Bauelementen«, GDCH Fachgruppe Makromolekulare Chemie, Darmstadt, März 2002
 - S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel, B. Fischer
»Polyurethanes with covalent attached fluorescent dyes as deep red emitting materials«, SPI Conference, Seattle, USA, July 2002
 - S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel
»Design of active polymer materials and their application in electronic devices« Polyscene Workshop, IZM München, November 2002
 - S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel
»Design of active polymer materials and their application in electronic devices«, 290. WE-Heraeus-Seminar Science and technology of organic semiconductors, Bad Honnef, Dezember 2002
 - Dr. C. Fanter
Normenausschuss Bauwesen (NABau) des DIN, NABau-AA 11.42.08 »Oberflächenmessverfahren«
 - B-D. Jung, J. Wagner, L. M. Goldenberg, J. Stumpe, B-R. Paulke, and E. Goernitz
»Tailoring of Polymeric Particle Arrays by a Layer-by-Layer Particle Modification«, 6. Nachwuchstage der Kolloide und Grenzflächenforschung der Kolloidgesellschaft, Berlin, 21.-22.03.2002
 - O. Kulikovska, K. Gharagozloo-Hubmann, J. Stumpe
»Photoinduced surface deformation in liquid crystalline and amorphous polymers containing azobenzene«, 19th International Liquid Crystal Conference (ILCC), Edinburgh, UK, 30.06-05.07.2002

Messen

- A. Lieske, D. Ruppelt, B.-R. Paulke, E. Görnitz, L. Dähne
»Colloidal crystals based on temperature-responsive core-shell latex particles«, Polydays, Berlin, Sept 30 - Oct 02, 2002
- A. Lieske, B.-R. Paulke, A. Gessner, M. Lück, G. Wunderlich, R. H. Müller
»Model Latex Particles for Mechanistic Drug Targeting Studies«, Chemical Nanotechnology Talks III, Mannheim 09.-11.10.2002
- S. Radosta, W. Vorwerg, U. Drechsler, A. Glümer
»Ermittlung der molekularen Eigenschaften von nativer und regenerierter Cellulose in nichtderivatisierenden Lösungsmittelsystemen«, Symposium, Schwerpunktprogramm 1011 der DFG »Cellulose und Cellulosederivate - Molekulares und supramolekulares Strukturdesign«, Jena, 13.-16.10.2002
- S. Radosta, W. Vorwerg, P. Mischnick, A. Ebert
»Properties of cationic starches for paper production«, 1st International Cellulose Conference ICC2002, Kyoto, 06.-08.11.2002
- R. Rihm, H.-P. Fink, M. Pinnow, J. Gensrich
»Structure and Properties of CarbaCell Cellulosic Fibres«, Polydays 2002, Berlin, Sept 30-Okt 02, 2002
- T. Schimmel, J. Bohrisch, W. Jaeger
»Aggregation Behavior of Synthetic Polycarboxybetaines«, »Polydays«, Berlin, 30.09.-02.10.2002
- S. Schwarz, J. Nagel, A. Janke, K.-J. Eichhorn, N. Smolka, W. Jaeger, R. Zentel
»Structure and electrochemical properties of polyelectrolyte multilayers formed on different substrates«, International Symposium on Polyelectrolytes, Lund, 15.-19.06.2002
- S. Schwarz, J. Nagel, W. Jaeger, A. Janke, K.-J. Eichhorn, N. Stiehl
»Effect of molar mass and charge density of polyelectrolytes on their adsorption behaviour«, Institut für Polymerforschung, Dresden, 07.11.2002
- A. Seeboth, J. Kriwanek, D. Löttsch
»Lyotropic Liquid Crystalline Polymer Gels - A New Thermotropic Material«, Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Makromolekulare Chemie - Funktionspolymere für Systemlösungen, Darmstadt, 18.-19.03.2002
- V. Strehmel, A. M. Sarker, M. Heydenreich, H. Wetzel, S. Hebel, P. M. Lathi, F. E. Karasz, B. Strehmel
»Photochemisches Verhalten von Poly(Phenylenevinylenen) mit Biphenylstrukturen«, Tag der Chemie, Berlin, 4.12.2002
- V. Strehmel, A. M. Sarker, M. Heydenreich, P. M. Lathi, F. E. Karasz, H. Wetzel, B. Strehmel
»One and Two-Photon Photochemistry of Poly(phenylenevinylene)s containing a Biphenyl Moiety«, XIXth IUPAC Symposium on Photochemistry, Budapest, 14.-19.07.2002
- J. Thome, A. Holländer, W. Jaeger, I. Trick, C. Oehr
»Antibakterielle Ausrüstung von Kunststoffoberflächen mit Nanoschichten aus Polyammoniumsalzen«, GDCh-Fachtagung »Funktionale Polymere für Systemlösungen«, Darmstadt, 18.-19.03.2002
- J. Thome, A. Holländer, I. Trick, Ch. Oehr, W. Jaeger, A. Laschewsky
»New Ultrathin Antibacterial Polymer Coatings«, FATIPEC-Kongress 2002, Dresden, 09.-11.09.2002
- J. Thome, A. Holländer, W. Jaeger
»New Ultrathin Antibacterial Polymer Coatings«, Polydays 2002, Berlin, 30.09.-02.10.2002
- J. Wagner, L. M. Goldenberg, B.-D. Jung, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz
»Preparation, Characterization and Optical Properties of Large Latex Particles«, Workshop and EOS Topical Meeting on 2D Photonic Crystals, Ascona (CH) 25.08.- 30.08.2002
- A. Wedel, H. Krüger, S. Janietz, B. Fischer
»Deep Red Polymer Emitting Electroluminescence Devices«, 7th Asian Symposium on Information Display, Singapore, September 2002
- P. Weigel, J. Ganster, H.-P. Fink
»Toughness and Mechanical Performance of Short Fibre Composites from Cellulosic Man-made Fibres and Polypropylene«, 3rd ESIS TC4 Conference on Polymers and Composites, Les Diablerets, 15.-18.09.2002

OptaTec

6. Internationale Fachmesse optischer Technologien, Komponenten, Systeme und Fertigung für die Zukunft Frankfurt am Main 18.-21.06.2002 Stand G01

Unsere Exponate im Bereich Kunststoffoptik

- Lichteinkoppler auf der Basis von Oberflächenreliefgittern
- Diffraktionsgitter für miniaturisierte Spektrometer
- 3D-Photonische Kristalle
- farbändernde Kunststoffe als Sensoren
- Sonnenschutz durch transparenzändernde Glasscheiben

Unsere Exponate im Bereich Displaytechnik

- Autostereoskopisches 3D-Display
- organische Leuchtdioden OLEDs

Glastec

17. Internationale Fachmesse Glas Düsseldorf 28.10.-1.11.2002 Stand 11 F23

Unser Exponat

- Passive Sonnenschutzverglasung auf der Basis von chromogenen Polymeren

Patente

Angemeldete Patente

- J. Gensrich, P. Weigel, E. Schaaf, H.-P. Fink, F. Loth
»Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamatformkörpern«, AZ 102 23 174.5
- U. Gohlke, S. Stegmann, D. Krenkel, G. Huschek
»Filterkartusche zur Abtrennung von Arzneimittelwirkstoffen aus Wasser«, AZ 122 44 915.5
- J. D. Hoß, M. Jobmann, G. Rafler
»Verfahren zur Herstellung thermisch stabiler Mikrokompakte«, AZ 102 31 706.2
- W. Jaeger, M. Hahn, A. Holländer, J. Thome
»Wasserlösliche ionische Copolymere und deren Verwendung für permanente Beschichtungen«, AZ 102 11 561.3
- W. Jaeger, M. Hahn, A. Lieske, H. Korth, R. Staerk, A. Scodialo
»Verzweigte kationische Blockcopolymere«, AZ 102 14 087.1
- W. Jaeger, M. Hahn, D. Ruppelt, O. Struck, C. Przybyla
»Herstellung hochmolekularer kationischer Polyelektrolyte in niedrigviskoser salzfreier Dispersion«, AZ 102 21 585.5
- D. Janietz, A. Grafe, M. Gäbler, H.-J. Budig, W. Witt
»Neue diskotische Verbindungen und Verfahren zur Herstellung optisch anisotroper Elemente«, AZ 102 29 169.1
- M. Jobmann, G. Rafler
»Kontrolliert Schwefel freisetzende Mikrokompakte für die Kautschukherstellung und Verfahren ihrer Herstellung«, AZ 102 41 942.6
- F. Loth, E. Schaaf, H.-P. Fink, J. Kunze, J. Gensrich
»Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamaten in einem inerten organischen Reaktionsmedium«, AZ 102 53 672.4
- F. Loth, E. Schaaf, P. Weigel, H.-P. Fink, J. Gensrich
»Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamaten«, AZ 102 23 171.0
- A. Richter, W. Wagenknecht
»Synthese regioselektiver Ester der Amylose«, AZ 102 18 761.4

- P. Weigel, F. Loth, H.-P. Fink
»Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamaten mittels reaktiver Extrusion«, AZ 102 23 172.9

Erteilte Patente

- S. Bruzzano, N. Sieverling, W. Jaeger
»Verfahren zur Herstellung von Pflanzcopolymeren aus Stärke, tert. – Alkylazocyanocarbonsäureester sowie Pflanzcopolymere und deren Verwendung«, PCT / EP 02/07829
- F. Börner, G. Rafler, E. Bonatz
»Melt processable amino resin based on 1,3,5-Triazines and Aldehydes«, DE 100 56 398 A1, WO 02/40 564 A1
- R. Danz, B. Elling
»Solar cell sensors, process for their manufacture and their use«, US 6, 455, 320 B1
- G. Engemann, E. Bonatz, I. Bechthold, G. Rafler
»Hydrophobe Stärkecarbamate und Verfahren zu ihrer Herstellung«, DE 101 29 312 A1
- M. Hahn, B. R. Paulke, W. Jaeger
»Verfahren zur Polymerisation wasserlöslicher Vinylmonomere in wässrigen höherkonzentrierten Dispersionen«, DE 100 55 470 A1, WO 02/38 639 A1
- M. Hahn, W. Jaeger, H. Korth, R. Staerk, A. Scodialo
»Verzweigte wasserlösliche Blockcopolymere«, WO 02/079 282 A1
- H.-G. Hicke, W. Hilgendorf, B. Keil, M. Schossig-Tiedemann, M. Ulbricht, M. Becker, B.-R. Paulke
»Polymer membrane in which the pores contain enzymes for biocatalytic reactions and methods for the production thereof«, DE 100 32 033, WO 02 / 04594 A1
- S. Janietz, A. Wedel, R. Ruhmann, A. Voigt, G. Grützner, T. Trenkler
»Organisches optoelektronisches Bauelement«, DE 101 03 022 A1
- F. Loth
»Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamaten«, DE 101 62 791
- R. Nastke, G. Rafler
»Mit Aminoplasten mikroverkapselte partikuläre Stoffe, ein quasikontinuierliches Verfahren zu deren Herstellung unter

Beachtung umweltrelevanter Aspekte«, DE 100 49 777 A1, WO 02/30 556 A1

- R. Nastke, G. Rafler
»Mikrohohlpartikel auf Duromerbasis, Verfahren zu ihrer Herstellung und Applikation«, DE 101 11 094 A1, WO 02/077 050 A1
- G. Rafler, J. Lang, M. Jobmann, I. Bechthold
»Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolyestern der Milchsäure«, DE 101 13 302 A1
- G. Rafler, M. Jobmann, B. Müller
»Hydrophobe resorbierbare Polyester und deren Verwendung«, EP 0 778 304 B1
- H. Schleicher, H. Wetzel, P. Weigel, H. Struszczyk, D. Cienchanska
»Verfahren zur Verbesserung der Löslichkeit von Cellulose in wasserhaltigem Aminoxid«, Österreichisches Patent 409.131
- A. Thünemann
»Immobilization of vitamin A acid by cationic polyelectrolytes«, Europäisches Patent EP1003559 B1, US Patent Nr. 6,395,284 B1
- A. Thünemann, H. Lochhaas
»Self-arranging coating«, Europäisches Patent Nr. 1 029 005
- A. Wedel, S. Janietz
»Polymere Dünnschichtdioden und Transistoren«, DE 100 51 369 A1, WO 02/33 762 A1
- P. Weigel, H.-P. Fink
»Formteil sowie Granulat zu dessen Herstellung«, PCT/EP02/11651

Impressum

Anschrift der Redaktion
Fraunhofer IAP
Presse- und Öffentlichkeitsarbeit
Geiselbergstr. 69
14476 Golm
Telefon: +49 (0) 331 / 56 8-11 51
Fax: +49 (0) 331 / 56 8-30 00
E-Mail: info@iap.fraunhofer.de
Internet: www.iap.fraunhofer.de

Redaktion
Katja Okulla
Shehan Bonatz

Satz/Gestaltung
mediendesign : kai royer

Digital Composing
mediendesign : kai royer

Tabellen und Grafiken
Jan Dobeš

Belichtung und Druck
Druckhaus Berlin-Mitte GmbH

Bildverzeichnis

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

Titel und S.38
Im Fraunhofer IAP hergestelltes flexibles OLED
(Labormuster), gekapselt in POLO-Ultrabariere-
Folie

S.6
Gebäude Fraunhofer IAP, Foto: Mit freundlicher
Genehmigung von Brenner & Partner.

S.10
Die Mitglieder des Kuratoriums des
Fraunhofer IAP, Foto: Martin Wähler.

S.11
Alle drei Bilder mit freundlicher Genehmigung
der Fraunhofer-Gesellschaft, München.

S.12
Produkte des FB Native Polymere: Haferspelzen
und daraus hergestelltes Carboxymethylxylan,
Wursthüllen, Faserspulen.

S.14
Ultra-Hoch-Vakuumanlage(UHV) der Arbeits-
gruppe Chromogene Polymere; Testanordnung
für optische Bauelemente der Arbeitsgruppe
Polymerphotochemie.

S.19
Analytik-Labor im FB Native Polymere.

S.20
Detail Technikum für Celluloseblasfolien.

S.22
Detail Pultrusionsprozess im FB Native Polymere.

S.25
FB Native Polymere, Abteilung Stärke: Reaktor,
Stärkefolie, Jetkocher im Technikum.

S.36
FB Funktionale Polymersysteme, Polytronik.
Konjugierte Polymere in Lösung und ein
beschichteter Glasträger.

S.38
FB Funktional Polymersysteme. Anwendungen:
große Organische Displays, Testanordnung für
optische Bauelemente, Folien-detektoren.

S.40
Abteilung Physikalisch aktive Polymere:
Laserstäbe für die Messtechnik.

S.41
Detail Plasma-Anlage der Arbeitsgruppe
Oberflächen im FB Funktionale Polymersysteme.

S.54
Detail Spritzgussanlage im Technikum des
FB Synthese- und Polymertechnik.

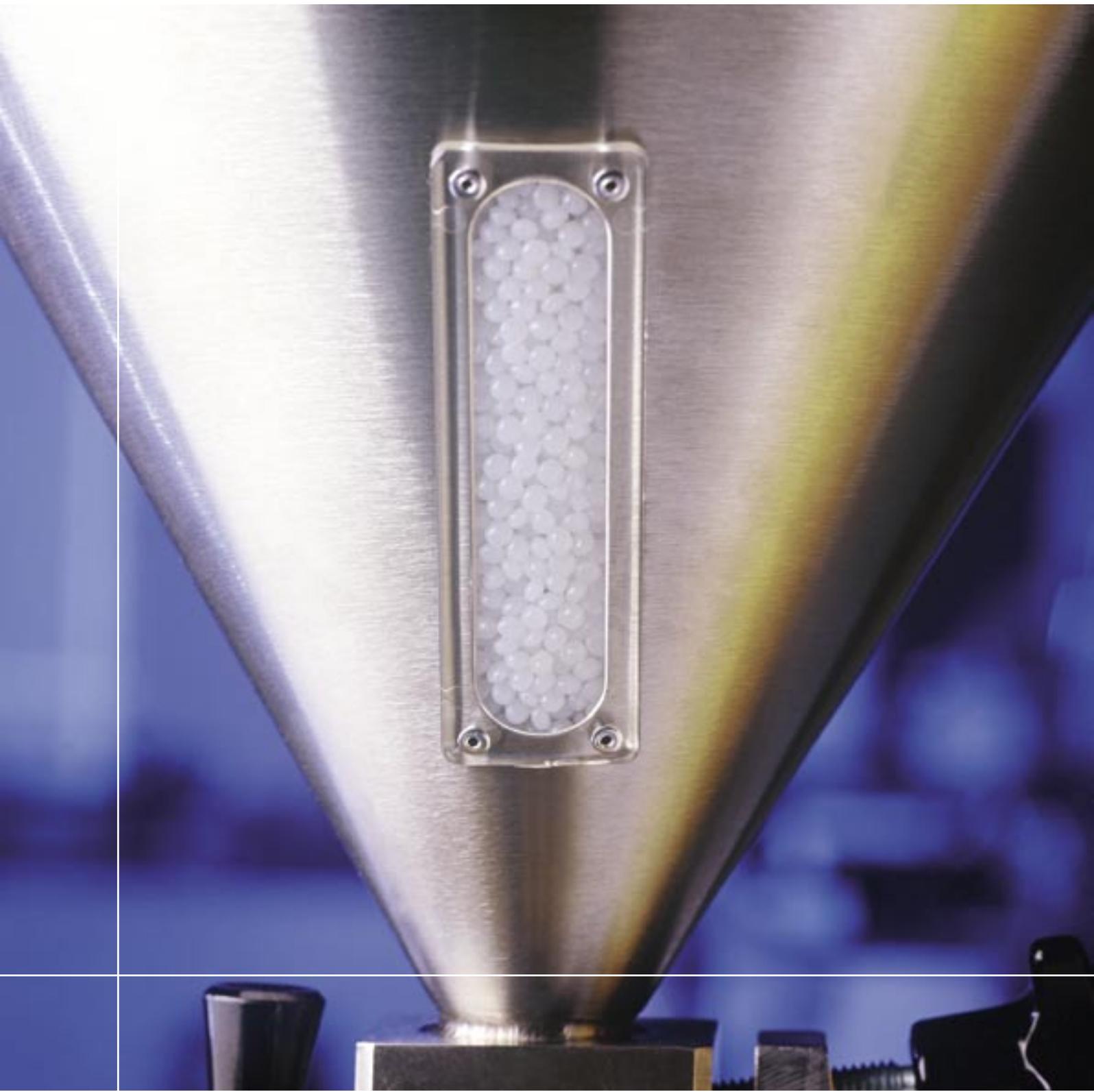
S.56
70Liter-Reaktor im Technikum des
FB Synthese- und Polymertechnik.

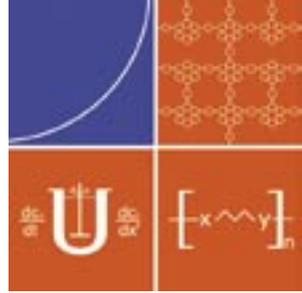
S.59
FB Synthese- und Polymertechnik:
Produktbeispiele Mikroverkapselung;
Farb- und Indikatorstoffe.

S.68
FB Wasserbasierende Polymersysteme.
Stabiles Radikal.

S.84
Erster Spatenstich in Schkopau am
17.Dezember 2002. Mit freundlicher
Genehmigung der mitz GmbH.

S.88
Oben: Wassertropfen auf hydrophobierter
Polymeroberfläche, Foto: Fraunhofer-Verbund
POLO; unten: Detail Plasma-Anlage der
Arbeitsgruppe Oberflächen im
FB Funktionale Polymersysteme.





Das Institut

Native Polymere

Funktionale Polymersysteme

Synthese- und Polymertechnik

Verfahrenstechnik und Synthese

Polyalkylterephthalate (PET, PBT, PPT, PEN)

Polyamide

Neue Materialien für die Mikroverkapselung von Wirkstoffen

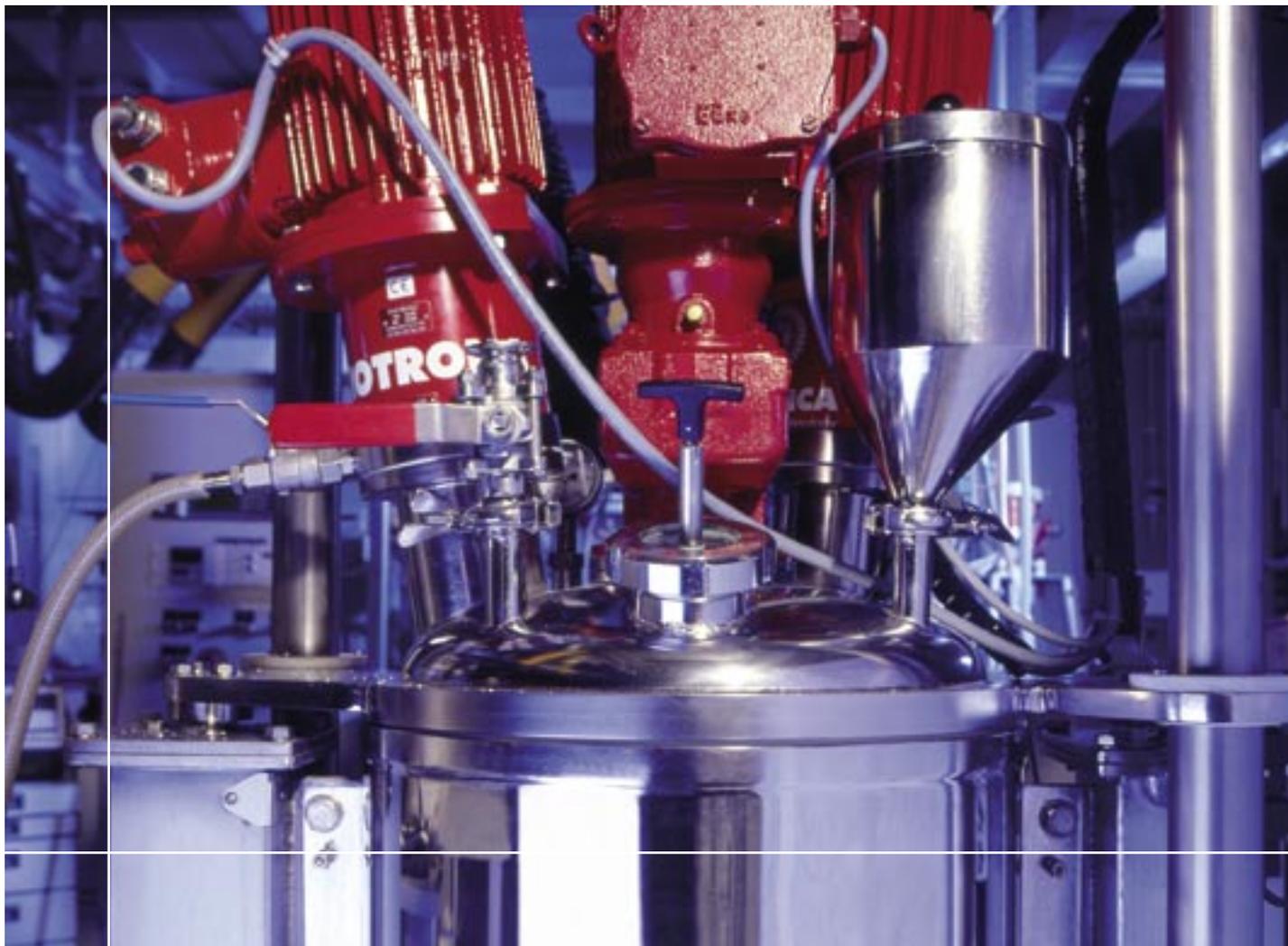
Einsatzpotenzial von Mikrokapselfn im Food-Bereich

Wasserbasierende Polymersysteme

Namen, Daten, Ereignisse



Verfahrenstechnik und Synthese



Polyethylenterephthalat — Entwicklung antimonfreier Katalysatoren

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 dem überproportionalen Ausbau der Kapazitäten bei Flaschen- und Foliengranulat zurückzuführen ist. Parallel zum wirtschaftlichen Wachstum sind in den letzten Jahren auch deutlich technologische und apparatetechnische Innovationen bei diesem an sich »reifen« technischen Prozess zu erkennen, die nicht nur aus den wachsenden wirtschaftlichen Anforderungen an die Verfahren und Anlagen, sondern auch aus den steigenden Qualitätsanforderungen an

das Produkt resultieren. Technologieorientierten Unternehmen bietet die eingeleitete Entwicklung mit wirtschaftlicher Intensivierung und produktspezifischer Optimierung der PET-, PBT-, PPT- und PEN-Herstellung die Chance zur Umsetzung vorhandener bzw. in Entwicklung befindlicher technologischer und apparatetechnischer Innovationen. Diese Entwicklungen lassen sich vor allem bei

- Intensivierung von Schmelze- und/oder Festphasenpolykondensation
- Minimierung von Nebenreaktionen und Reduzierung von Nebenprodukten
- Produktspezifische Reaktoroptimierung
- Materialtailing durch reaktive Compoundierung
- Ausweitung des Einsatzpotenzials am Kunststoffmarkt
- Recyclatverwertung

erkennen. Prozessoptimierung und Nebenproduktreduzierung erfolgen auch bei Polyesterprozessen im Wesentlichen über Katalysator- und Prozessparameterauswahl. Letztere sind durch die thermischen Eigenschaften des Materials und der Polymerschmelze weitestgehend festgelegt, so dass Variabilität vor allem bei den Katalysatoren gegeben ist. Gegenwärtig erfolgt die technische Herstellung von PET nahezu ausschließlich in Gegenwart antimonhaltiger Katalysatoren (Sb_2O_3 , $\text{Sb}(\text{ac})_3$). 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 Fraunhofer IAP wird deshalb

an der Entwicklung effektiverer und selektiverer Katalysatoren auf Basis von 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 Katalysatorkonzentrationen von 5-20 ppm bei Titan bzw. 15-30 ppm bei Zinn (im Vergleich Antimon Gehalt: 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 schmelzflüssiger 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 Veresterungs- 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.

Polyamide — Materialien für innovative 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 von den 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 Fraunhofer IAP verfahrenstechnisch und materialwissenschaftlich orientierte Untersuchungen zu PA 6 sowie PA 11 und 12 durchgeführt. Die verfahrenstechnischen Arbeiten zur anionischen Polymerisation von ϵ -Caprolacton 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. An Polymerpulver für das Selektive Lasersintern werden material- und partikelseitig hohe Anforderungen gestellt. Zur Fertigung qualitativ hochwertiger und detailgetreuer Prototypen müssen die Materialien spezielle thermische und rheologische Eigenschaften aufweisen. Außer von den Materialeigenschaften wird die technische Sicherheit des Lasersinterverfahrens und die Qualität der hergestellten Bauteile entscheidend von den Partikelparametern des Polymerpulvers beeinflusst. Die Polymerpulver müssen rieselfähig sein und über ein definiertes Partikelspektrum verfügen. Polyamid 11 und 12 dominieren den Polymerpulvermarkt für das Lasersintern. Im Fraunhofer IAP wird in Kooperation mit Anwendern des Verfahrens untersucht, wie Material- und Partikelparameter den Sinterprozess beeinflussen, wobei im Fraunhofer IAP vorzugsweise die polymeranalytischen und partikelspezifischen und bei den Anwendern die prozessanalytischen und technologischen Untersuchungen durchgeführt werden. Zur Herstellung kompakter Sinterteile mit hoher mechanischer Festigkeit ist PA-11-Pulver mit sphärischer Partikelgeometrie und zumindest bimodaler Partikelverteilung einzusetzen.

Poly lactid — Maßgeschneiderte Bioabbaubarkeit

Die internationale Entwicklung zeigt, dass Polyester der L-Milchsäure mit ihrem thermoplast-typischen Eigenschaftsbild, ihrer biologischen Abbaubarkeit unter Kompostierbedingungen sowie ihrer biogenen Rohstoffbasis die besten Chancen auf dem Markt für alternative Kunststoffe besitzen.

Diesem Werkstoff werden auf ausgewählten Einsatzfeldern, wie bei

- Verpackungskunststoffen (Folien, Becher)
- Hygienematerialien (Folien, Vliesstoffe)
- Geotextilien (Folien, Vliesstoffe, Container)

realistische Chancen bei der Substitution konventioneller Polymerwerkstoffe eingeräumt. Dementsprechend werden für Poly-L-milchsäure in den nächsten Jahren hohe Zuwachsraten mit einem Produktionsumfang von 300 000 t/a für 2005 und 375 000 t/a für 2007 bei einem Preis von ca. 1,75 €/kg prognostiziert. Auch in Deutschland wird mit Unterstützung des Bundesministeriums für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft eine Versuchsproduktion in Höhe von 3000 t/a vorbereitet. Das Fraunhofer IAP ist in dieses Vorhaben mit der Erarbeitung kinetischer und thermodynamischer Daten für das Basic Engineering des Verfahrens integriert. Darüber hinaus ist das Fraunhofer IAP mit speziellen Materialentwicklungen auf Basis von Poly-L-milchsäure befasst. Diese Entwicklungen betreffen resorbierbare High-Tech-Biomaterialien für die Weichteil- und Knochenchirurgie sowie pharmazeutische Hilfsstoffe für parenterale Arzneistoffabgabesysteme. Durch Copolymerisation und Zwischenkettenaustausch mittels reaktiver Compoundierung lassen sich die Material- und Abbaueigenschaften der Poly-L- und Poly-D,L-milchsäure in weiten Grenzen variieren. Dies nutzt man bei den resorbierbaren Polyestern für Chirurgie und bei Arzneistoffabgabesystemen in breitem Umfang. Im Fraunhofer IAP werden die nichtstatischen Copolyester der Poly-L- und Poly-D,L-milchsäure favorisiert,

weil sich durch reaktive Compoundierung aus wenigen Polymerkomponenten durch Variation von Comonomerstruktur, Comonomerverteilung und Molmasse auf relativ einfache Weise eine breite Palette von resorbierbaren Biomaterialien herstellen lässt. Neben der reaktiven Compoundierung bieten wir Materialoptimierungen durch Copolymerisation des L,L- bzw. D,L-Dilactids mit Diglycolid, Caprolacton oder Trimethylencarbonat an. Für die Charakterisierung der statistischen und nichtstatistischen Polymere wurden spektroskopische (NMR), polymeranalytische (GPC, Viskosimetrie), rheologische (Schmelze), thermische (DSC, TGA) und mechanische Methoden erarbeitet.

Werkstoffe mit verminderter Brennbarkeit

Das Brandverhalten von Polymerwerkstoffen und polymeren Funktionsmaterialien lässt sich optimieren durch

- Reduzierung der Brandlast
- Einsatz von selbstverlöschenden oder schwerentflammbaren Polymeren
- Flamschutzrüstung

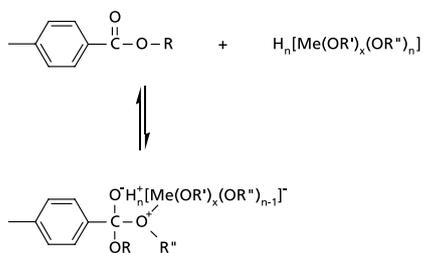
Zur Minderung des Gefahrenpotenzials von Polymerwerkstoffen im Schadensfall werden im Fraunhofer IAP alle drei genannten Strategien zur Schadensminimierung durch eigene Entwicklungen verfolgt. Für den Einsatz in Reaktivharzverbunden wurden schmelzbare Melaminharze entwickelt, die in Kombination mit faserförmigen oder partikulären Füllstoffen analog Phenolharzen verarbeitet werden können. Melaminharze sind nicht brennbar. Melamin selbst ist als Blähmittel Bestandteil von Intumeszenz-Flamschutzmitteln.

Für die Herstellung dieser schmelzbaren Melaminharze wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem aus methylveretherten Melamin-Formaldehyd-Produkten durch Reaktivextrusion in einem Doppelschneckenextruder die schmelzbaren Prepolymere synthetisiert werden. In reiner Form können diese Harze aus schmelzflüssiger Phase zu Fäden verformt werden, die nach thermischer Härtung als Verstärkungsfasern in Thermoplast- und Duromermatrixen eingearbeitet werden können. Gegenüber glasfaserverstärkten Kunststoffen spart man Gewicht, vermindert die abrasive Belastung an den Verarbeitungsmaschinen und erleichtert das Recycling bzw. die Entsorgung. Im Brandfall verhalten sich Melaminharzfasern analog Glasfasern. Durch reaktive Compoundierung von Polypropylen mit diesen schmelzbaren Melaminharzen kombiniert man Brandlastreduzierung durch Verdünnung des brennbaren Polyolefins mit dem Einsatz selbstverlöschender Polymere. Zur Herstellung aminoharzgefüllter Polypropylene kondensiert man schmelzbare Aminoharze in der Thermoplastmatrix in einem Zweischnellenextruder vernetzend in Gegenwart von geeigneten Kompatibilisatoren. Mit speziell angepasstem Schneckendesign für die Erzeugung hochscherender Bedingungen, entsprechenden Compoundierbedingungen und organophilen Melaminharzen werden sehr kleine Aminoharzpartikel bis in den Nanometer-Bereich hinein gebildet. Unter materialwirtschaftlichen und sicherheitstechnischen Aspekten werden am Fraunhofer IAP mikroskalige Hohlkugeln aus unschmelzbaren Harzen in einem praktischen Eintopf-Verfahren hergestellt. Die Hohlkugeln mit einem Durchmesser von 3 bis 30 μm eignen sich infolge ihrer mechanischen

und thermischen Stabilität als Füllstoffe für Polyolefine. In Polypropylen können beispielsweise bis zu 20 Masse-% eingearbeitet werden. Mikrohohlkugeln reduzieren das Bauteilgewicht und sie reduzieren die Schall- und Wärmeleitung. Durch spezielle Gestaltung des Verfahrens zur Herstellung von Mikrohohlkugeln sind geschlossenzellige Leichtbauwerkstoffe zugänglich, die ebenfalls zur Schall- und Wärmedämmung eingesetzt werden können. Konventionelle bromhaltige Flammschutzmittel sind zwar hochwirksam, aber im Brandfall stellen sie ein hohes ökotoxikologisches Risiko dar. Phosphorbasierte Flammschutzmittel, wie Ammoniumpolyphosphat oder roter Phosphor, können infolge mangelnder Inertheit gegenüber der Matrix nicht in allen Kunststoffen eingesetzt werden. Wir versuchen die Einsatzmöglichkeiten für phosphorbasierte Flammschutzmittel durch Verkapselung mit Melaminharzen zu verbreitern. Das nichtbrennbare Wandmaterial trennt die beiden Phasen und schützt somit die Matrix vor dem Flammschutzmittel und das Flammschutzmittel vor Medieneinflüssen.

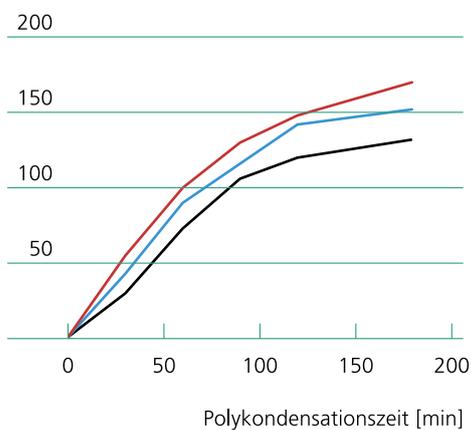


Polyalkylterephthalate (PET, PBT, PPT, PEN)



Schema 1 Mechanismus der Katalyse durch Metallalkoxide.

Polymerisationsgrad



— Monoalkyl-zinn-carboxylat
— Dialkyl-zinn-carboxylat
— Trialkyl-zinn-carboxylat

Bild 1 Verlauf der PET-Bildung in Gegenwart zinnbasierter Katalysatoren.

| Katalysator | $k \cdot 10^2$ [g/mmol·s] |
|---------------------|------------------------------|
| Mn(ac) ₂ | 0,9 |
| Zn(OR) ₂ | 1,9 |
| Sb(ac) ₃ | 2,1 |
| Al(OR) ₃ | 2,3 |
| Ge(OR) ₄ | 4,6 |
| Ti(OR) ₄ | 6,4 |
| Sn(OR) ₄ | 7,9 |

Tabelle 1 »Chemische« Geschwindigkeitskonstanten der PET-Bildung bei 280 °C, [Kat]: $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mol.

| Katalysator | a | b |
|-----------------------|-------------|------------|
| Titan-IV-alkoxid | -0,8 – 0,0 | 0,2 – 1,8 |
| Titan-IV-chelat | -0,4 – -0,1 | -0,3 – 0,6 |
| Alkyl-zinn-carboxylat | -2,3 – -0,1 | -0,3 – 0,0 |

Tabelle 2 Farbwerte von PET-Proben.

Möglichkeiten zur Intensivierung des PET-Syntheseprozesses

Die Herstellung von PET ist ein komplexer chemischer Prozess, der in allen Prozessstufen von mikro- und makrokinetischen Faktoren beeinflusst wird, wobei diese Abhängigkeiten sowohl aus den systemimmanenten, spezifischen Reaktionen (Veresterung, Polykondensation, Thermolyse, Katalyse) und physikalischen Prozessen (Auflösung, Desorption) als auch aus den technologischen und apparatetechnischen Bedingungen (Temperatur, Druck, Verweilzeit, Durchmischung, Kaskadierung, etc.) resultieren. Damit ergeben sich sehr verschiedenartige Ansätze für eine effiziente Optimierung des kontinuierlichen PET-Prozesses, die neben den chemischen (Katalysatoren, Stabilisatoren, Komponentenverhältnis), technologischen (Verweilzeit, Druck, Temperatur, Reaktionsvolumen) und apparatetechnischen Möglichkeiten (Kaskadierung, Segmentierung, Reaktordesign, Rührerform) auch unkonventionelle neuartige Konzepte, wie reaktive Compoundierung (Kettenverlängerung, Nebenproduktentfernung) oder ein einfacheres Verfahrensdesign umfassen können.

Mikrokinetik von Veresterung, Vorkondensation, Polykondensation

Alle technologisch relevanten, in schmelzflüssiger Phase ablaufenden Prozesse der PET-Herstellung sind analog den bekannten Mechanismen der Reaktion von [COOH] mit [OH]-Gruppen bzw. von [COOR] miteinander katalytisch aktivierbar. Ausgenommen die Autokatalyse durch Protonen der [COOH]-Gruppen, werden die kettenaufbauenden Reaktionen fremdkatalysiert in Gegenwart von organischen

Metallverbindungen, vorzugsweise Metallcarboxylaten oder Metallalkoxiden, durchgeführt. Entsprechend den für A_{ac}2-Reaktionen typischen Reaktionsschritten erfolgt primär Addition elektrophiler Katalysatoren (Protonen, Kationen, etc.) an die Carbonylgruppe mit nachfolgender Addition nucleophiler Reaktionspartner an den Carbonylkohlenstoff und Eliminierung des ursprünglichen Substituenten. Für die Aktivierung der Ester-carbonylgruppen durch elektrophile Katalysatoren lassen sich vier verschiedenartige Aktivierungsmechanismen diskutieren:

- Komplexbildung zwischen Metallalkoxid und Estergruppe
- Aktivierung durch Komplexbildung infolge Estergruppenaustausch im Metallalkoxid
- Bildung von Alkoxosäuren durch Komplexbildung des Alkoxids mit anschließender Protonenkatalyse
- Reaktantenfixierung plus Protonenkatalyse nach Komplexbildung des Alkoxids

Kinetische Untersuchungen zur Polykondensation monomerer und oligomerer Hydroxyalkylterephthalate in dünnen Schmelzeschichten (vgl. [1]) sowie spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen an äquivalenten Modellverbindungen sind am sichersten mit Reaktantenfixierung im Anionenkomplex sowie Protonenkatalyse nach Alkoxosäurebildung interpretierbar [2].

Katalysatorbasierte Prozessoptimierung

Gegenwärtig erfolgt die technische Herstellung von PET nahezu ausschließlich in Gegenwart antimonhaltiger Katalysatorsysteme (Sb_2O_3 , $\text{Sb}(\text{ac})_3$). Es sind jedoch eine Reihe von Metallverbindungen bekannt, die signifikant höhere katalytische Aktivität aufweisen (Tab. 1). Insbesondere in Gegenwart von Titan- und Zinn-IV-alkoxiden werden in vergleichbaren Zeiträumen höhere Umsätze und damit auch Molmassen erreicht (infolge $P_n = 1/1-p$). Die Auswahl von Katalysatoren für die Polyestersynthese wird jedoch nicht nur durch ihre Effizienz hinsichtlich der Aktivierung kettenverknüpfender Reaktionen bestimmt. Weitere Auswahlkriterien sind vor allem:

- katalytische Aktivität bei niedrigen Temperaturen und geringen Konzentrationen
- geringe Aktivierung von Degradationsprozessen unter Polykondensations- und Verarbeitungsbedingungen zur Minimierung von COOH- und Acetaldehydbildung
- breite Einsetzbarkeit, unabhängig von der Technologie des Verfahrens und chemischen Struktur des Substrats (PET, PBT, PPT, PEN)
- Stabilität des Katalysators in allen Prozessstufen
- optische Transparenz des mit dem Katalysator hergestellten Polyesters
- Vermeidung von Verfärbungen durch den Katalysator selbst bzw. von ihm gebildete chromophore Nebenprodukte
- einfaches Handling von Katalysator und Katalysatorformulierungen zur Dosierung

Kommerzielle Titanchelatkomplexe mit verschiedenartigen Liganden können bei sehr niedrigen Katalysatorkonzentrationen von 5-20 ppm Ti (Sb: 200-300 ppm) zur Aktivierung der PET-Synthese eingesetzt werden. Sie zeigen vergleichbare Aktivität zu den bereits seit langem bekannten Titanalkoxiden, sie sind diesen Titanverbindungen hinsichtlich hydrolytischer Stabilität und Bildung chromophorer Nebenprodukte sehr deutlich überlegen (vgl. Tab. 1). Die in Gegenwart von Titanchelaten erreichbaren Molmassen sind mit antimonbasierten Katalysatoren nur durch Nachpolykondensation in fester Phase realisierbar. Auch Alkylzinn-carboxylate sind sehr aktive Katalysatoren für die Herstellung hochmolekularer Polyester, wobei die Prozessvariabilität hinsichtlich Katalysatorkonzentration, Dosierzeitpunkt, Prozesstemperatur, etc. in Gegenwart von Organozinnverbindungen höher als bei Einsatz von Titanalkoxiden und Titanchelaten ist. Die Aktivität von Organozinnverbindungen ist eine Funktion der Zahl der Alkylsubstituenten. Für den Einsatz von PET im Flaschensektor (PET bottle grade) sind neben Molmasse und Acetaldehydgehalt (Nebenprodukt der Polyesterthermolysel) Transparenz und Farbe von entscheidender Bedeutung. Die Farbwerte in Tab. 2 wurden nach dem CIE-Lab-Farbsystem mit dem spektralen Referenzstrahl-Farbmessgerät LUCI 100 bestimmt, wobei die a-Werte grün/rot- und die b-Werte blau/gelb-Abstufungen wiedergeben. Organozinnverbindungen und Titanchelate bieten die Möglichkeit zur »chemischen« Verfahrensoptimierung und zur Herstellung von hochmolekularen Polyestern für den Flaschen- und Cordsektor.

Kontakt



Dr. habil. Gerald Rafler
 Dr. Eckhard Bonatz
 Dr. Frank Börner
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-12 22
 Fax: +49 (0) 331/56 8-32 13
 E-Mail: gerald.rafler@iap.fraunhofer.de

Literatur

- [1] P. Fritzsche, G. Rafler, K. Tauer
 Acta Polymerica 40 (1989) 143
 G. Rafler, F. Herfurth, B. Otto, H. Gajewski,
 K. Zacharias
 Acta Polymerica 40 (1989) 44
 [2] G. Rafler, F. Tesch, D. Kunath
 Acta Polymerica 39 (1988) 315

Polyamide

Materialien für innovative Fertigungstechniken mit Polymeren

Im Bereich der Herstellung von Formkörpern lässt sich ein Trend zu dreidimensionalen Modellen mit immer komplexeren geometrischen Ansprüchen feststellen. Es sind funktionale belastbare Prototypen erwünscht, deren Konstruktion, Funktion und Handhabung schnell überprüft werden können. Legt man konventionelle mechanische Herstellungsverfahren für Prototypen oder auch Kleinserien zugrunde, so ist die Fertigung solcher Formkörper zeit- und personalaufwendig und darüber hinaus aus einem Stück in den meisten Fällen nicht möglich. Für eine effiziente Produktentwicklung wurden deshalb in den letzten Jahren die konventionellen Techniken zur Herstellung von Modellen, Kleinserien und teilweise auch Werkzeugen durch neue Strategien, wie Rapid Prototyping (RP), Rapid Tooling (RT) und reaktive Formgebungsverfahren (Reactive Injection Moulding (RIM)) substituiert. Diese generativen 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 zwei dieser 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 Gusspolyamid-Technik bewährt.

Gusspolyamid PA 6

Außer durch die technisch in großem Umfang angewandte hydrolytische Polymerisation lässt sich ϵ -Caprolactam in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalhydroxiden oder Kaliumlactamat ringöffnend anionisch polymerisieren. Diese rasch ablaufende Polymerisation wird beim RIM-Verfahren mit PA 6 technisch genutzt. Bei der anionischen Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolactam wirkt das korrespondierende Lactamat als Katalysator K und Hexamethylendiisocyanat in DMF als Aktivator A. Über die Konzentrationen von Katalysator und Aktivator sowie den Wärmeenergiefluss während und nach der Polymerisation lassen sich die wesentlichen Eigenschaften des Polyamids wie mittlere Molmasse und Kristallinitätsgrad gestalten. Bei der Fertigung von Gusspolyamid-Formkörpern werden insbesondere Produkte mit verbesserten mechanischen Eigenschaften nachgefragt, wie beispielsweise erhöhte Steifigkeit und Festigkeit. Aber auch Verbesserungen des Brandverhaltens (kein Abtropfen, kurze Weiterbrenndauer) sowie die Verringerung der Feuchtigkeitsaufnahme sind aus Sicht der Anwender dieser Technik wichtige Kriterien. Zur Realisierung dieser anwendungsspezifisch nachgefragten Materialoptimierungen können physikalische (Einsatz von Fasermaterialien oder Füllstoffen) oder auch chemische Methoden, wie Molmassenerhöhung oder partielle Vernetzung, angewandt werden. Insbesondere durch partielle Vernetzung sollte die chemische Struktur des Polyamids in der gewünschten Weise beeinflussbar sein. C-C-Vernetzungsreaktionen mit Peroxid- und Azo-Radikalbildnern führten infolge der Bildung gasförmiger Nebenprodukte zu mechanisch

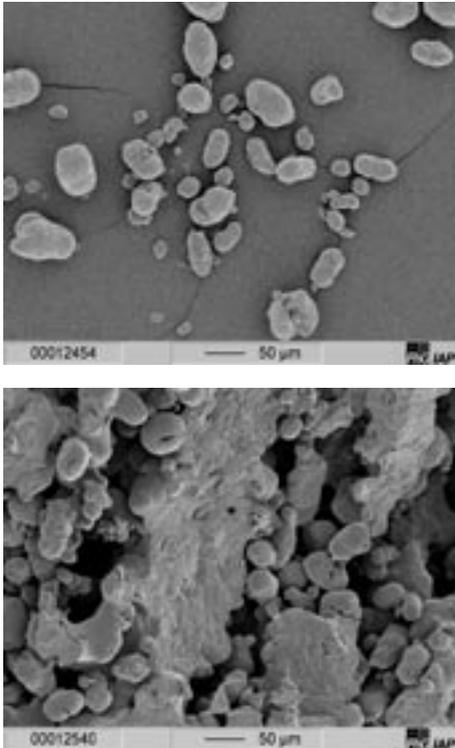


Bild 1 REM-Aufnahmen eines kommerziellen Polyamidpulvers (DuraForm) (oben) und eines daraus hergestellten Sinterkörpers.

| | η [mm ² /s] | η_{rel} | SHORE (D) |
|---------------------------|--------------------------------|--------------|-----------|
| Aktivator + Poly-CDI | 132,06 | 12,2 | 68,3±4,9 |
| Katalysator + Poly-CDI | 140,42 | 12,9 | 62,6±6,9 |
| Referenz (Ø) PA 6 | 121,40 | 11,2 | 70,9±3,5 |

Tabelle 1 Daten zur Charakterisierung des PA 6, hergestellt unter Verwendung von aromatischem Poly-CDI (0,5%).

| | Bruchdehnung [%] | maximale Zugkraft [MPa] | E-Modul [GPa] |
|-------------|---------------------|-------------------------------|------------------|
| DuraForm PA | 5,1–6,8 | 39,0–45,6 | 1,5 |
| PA 12 | 4,3–5,2 | 45,5–49,8 | 1,8 |

Tabelle 2 Mechanische Eigenschaften von mittels SLS hergestellten Sinterkörpern.

geringer stabilen Formkörpern. Bei Einsatz von polaren Kettenverknüpfungskomponenten (aromatische Polycarbodiimide Poly-CDI) konnten höhermolekulare Polyamide mit verbesserten Materialeigenschaften hergestellt werden.

Selektives Lasersintern

Beim Lasersintern werden die zu einer Schicht ausgebreiteten Polymerpulver bis auf wenige Grad unterhalb ihres Schmelzbereiches erwärmt. Dabei dürfen die Polymerpartikel nicht verkleben. Die zum Schmelzen notwendige Temperaturerhöhung wird mittels einer computergesteuerten Laserstrahlung erreicht. Polyamide, insbesondere PA 11 und 12, sind für das selektive Lasersintern (SLS) die am besten geeigneten Materialien. Sie zeigen das für das Verfahren erforderliche thermische und rheologische Verhalten. Außer von den Materialeigenschaften wird die technische Sicherheit des SLS-Verfahrens und die Qualität der hergestellten Bauteile entscheidend von den Partikelparametern des Polyamidpulvers beeinflusst. Die Polymerpulver müssen in ausreichendem Maße rieselfähig sein und über ein definiertes Partikelspektrum verfügen. Um möglichst kompakte Sinter Teile zu erhalten, sollen die Pulver möglichst sphärisch sein und eine zumindest bimodale Partikelverteilung aufweisen. Dabei sollen die kleineren Teilchen die beim Verschmelzen der größeren Teilchen gebildeten Hohlräume ausfüllen. Für kommerzielle Polyamidpulver wurden dementsprechend auch Partikelgrößenverteilungen mit Maxima bei etwa 4, 15 und 50 μm ermittelt.

Infiltration von SLS-Sinterprodukten

In wachsendem Maße sind auch Verfahren zur schnellen und flexiblen Herstellung von Werkzeugen für die Fertigung von mehreren Prototypen durch Umformen in dem gewünschten Material nachgefragt. Angestrebt werden dabei vor allem Werkzeuge zum Umformen von Aluminium- und Stahlblechteilen. Für die Erweiterung von RP- in RT-Techniken ist vor allem die Druckfestigkeit und die Shore-Härte der PA-Sinterprodukte zu erhöhen. SLS-Sinterkörper können durch Infiltration mit Reaktivharzen und anschließender Härtung oder auch anderen Verfestigungsmitteln (Verstärkungsfasern, Füllstoffen) in ihren Materialeigenschaften optimiert werden. Mit Glasfasern (bis zu 60 Masse-%) lässt sich die Druckfestigkeit von PA-Sinterkörpern von 70 MPa auf ca. 110 MPa erhöhen. Durch Einsatz von Melamin- bzw. Phenol-Formaldehyd-Harzen sowie Epoxiden mit Masseanteilen bis zu 6 % konnte die Druckfestigkeit von PA-SLS-Sinterkörpern um mehr als 30 % erhöht werden. Auch die Stauchung der Formkörper für vergleichbare Belastungen wird signifikant verringert.

Kontakt



Dr. habil. Gerald Rafler
 Dr. Eckhard Bonatz
 Dr. Gunnar Engelmann
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-12 22
 Fax: +49 (0) 331/56 8-32 13
 E-Mail: gerald.rafler@iap.fraunhofer.de

Förderung

BMWT Programm »Innovationskompetenz mittelständischer Unternehmen« (ProInno)
 Demonstrationszentrum FoKus der Fraunhofer-Gesellschaft

Neue Materialien für die Mikroverkapselung von Wirkstoffen

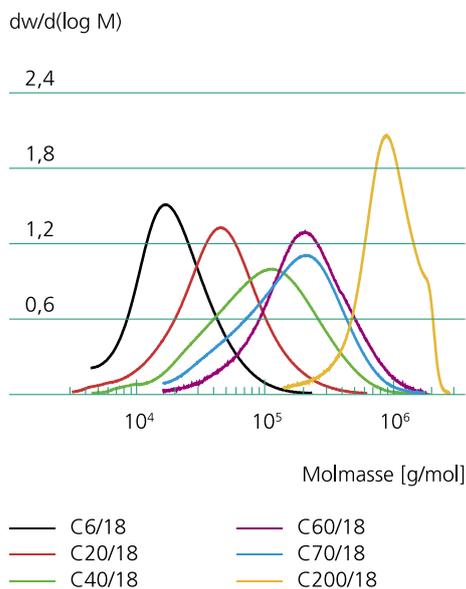
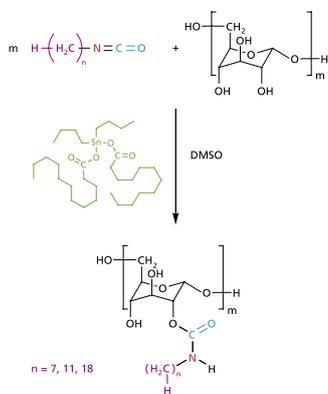


Bild 1 Molmasseverteilungen der N-Octadecyl-Dextran-Carbamate (CX/18).



Schema 1 Synthese von hydrophoben Dextran-Carbamaten.

| M_w [10^{-3} g/mol] | n = 7 | | n = 11 | | n = 18 | |
|--------------------------|-------|-----|--------|-----|--------|-----|
| | DS | [%] | DS | [%] | DS | [%] |
| 6 | 1,83 | 35 | 1,72 | 54 | 1,86 | 35 |
| 20 | 1,95 | 84 | 1,58 | 33 | 1,83 | 78 |
| 40 | 1,90 | 92 | 1,83 | 31 | 1,86 | 78 |
| 60 | 1,70 | 90 | 1,63 | 21 | 1,90 | 93 |
| 70 | 1,70 | 98 | 1,66 | 55 | 1,96 | 71 |
| 200 | 1,75 | 86 | 1,75 | 86 | 1,94 | 72 |
| 500 | 1,60 | 90 | 1,69 | 86 | 1,91 | 77 |

Tabelle 1 Experimentelle Daten der Dextran-carbammat-Synthese, Ausbeuten [%], n-Anzahl der C-Atome in den Alkylketten, M_w -Angaben zu den Dextranen vom Hersteller, Fluka.

Dextran- und Stärke-Carbamate

Poly(anhydroglucosen), wie Dextrane oder Stärke zeichnen sich aufgrund ihrer strukturellen Wesensmerkmale durch ausgeprägt hydrophile Eigenschaften aus, woraus sich ein charakteristisches Anwendungsspektrum ableiten lässt. Neue Einsatzgebiete sind durch gezielte chemische Modifizierung zu Dextran- und Stärkederivaten mit hydrophoben Eigenschaften denkbar. Für ein effektives Materialtailoring stehen mehrere Strukturparameter zur Verfügung, die in Abhängigkeit der zu realisierenden Eigenschaften variiert werden können: Chemische Struktur des Substituenten, mittlere Molmasse und Molmassenverteilung der Polyglycoside, Substitutionsgrad und Amylose/Amylopektin-Gehalt bei Stärke. Dadurch können Dextran- und Stärkederivate mit hydrophoben und ggf. thermoplastischen Eigenschaften ganz nach Bedarf synthetisiert werden. Solche Polymere besitzen ein breites Anwendungspotenzial, u.a. als Wand- bzw. Matrixmaterial von Mikropartikeln. Verkapselungsprozesse stellen hohe Anforderungen an die Qualität der benötigten Polymerlösungen. Sie müssen bei vorgegebener Konzentration definierte Viskositäten aufweisen, um einen optimalen Verarbeitungs-

prozess gewährleisten zu können. Zur Realisierung dieser Anforderungsprofile wurden Dextran-Carbamate mit variierenden mittleren Molmassen und verschiedenen Alkylkettenlängen synthetisiert. Der Substitutionsgrad der Carbamate lag generell bei einem Wert von DS~2.

Darstellung hydrophober Dextran-Carbamate

Dextrane mit abgestuften mittleren Molmassen und schmalen Molmassenverteilungen wurden in homogener Phase durch Addition von Fettalkylisocyanaten in die entsprechenden Dextran-Carbamate überführt (Schema 1). Dabei kamen Alkylisocyanate mit 7, 11 und 18 Kohlenstoffatomen in den Alkylketten zum Einsatz; die mittleren Molmassen der eingesetzten Dextrane bewegten sich zwischen 6 000 und 500 000 g/mol. Die Ausbeuten lagen in einem Bereich von 20-82 %, sie nahmen sowohl mit länger werdenden Alkylketten und höheren mittleren Molmassen zu (s. Tabelle 1). Die Untersuchungen der Molmassen und Molmassenverteilungen der Dextran-Carbamate lässt erkennen, dass die Derivatisierung der Dextrane zu Polymeren mit überwiegend monomodalen Molmassenverteilungen führt (Bild 1). Die Löslichkeiten der Carbamate waren insbesondere in Chloroform und THF sehr ausgeprägt, in Abhängigkeit der genannten Strukturparameter ließen sich Konzentrationen von 0,12 g/ml bis 0,3 g/ml (CHCl_3) realisieren. Durch die Bestimmung der Intrinsischen Viskositäten konnte gezeigt werden, dass die Viskositätswerte wesentlich von den mittleren Molmassen und Alkylkettenlängen der Dextran-Carbamate abhängen. Damit ist es möglich, Lösungen von Dextran-Carbamaten

in organischen Lösungsmitteln gezielt nach den Anforderungen der Verkapselungsverfahren bereitzustellen.

Testung von Mikropartikeln mit Kern-Schale-Struktur

Zur Testung der Dextran-Carbamate auf ihre Einsatzmöglichkeit für Wandmaterialien zur Verkapselung wurden ausgewählte Dextran-Carbamate stark variierender Strukturparameter geprüft: C6/7, C500/7, C6/11, C500/11, C6/18, C500/18 ; als Kernmaterial diente Phenolphthalein. Die erhaltenen Mikropartikel weisen größtenteils sphärische Geometrie auf. Die Releaseeigenschaften des Farbindikators wurden in Abhängigkeit der Zeit vermessen. Es ist zu beobachten, dass die Dextran-Carbamate mit den längsten Alkylketten (C6/18; C500/18) die geringsten Mengen an Kernmaterial freigeben.

Verarbeitung eines Stärke-Carbamates in überkritischem CO₂

Polymere können in organischen Phasen infolge der Entstehung zündfähiger Gemische mit Luft nur unter Inertgasbedingungen mittels Sprühtrocknung zu Partikeln verformt werden. Der Einsatz von überkritischem CO₂ als Extraktionsmittel bietet sich als attraktive Alternative für einen der Sprühtrocknung sehr ähnlichen Partikelbildungsprozess an. Dazu wird die zu extrahierende Polymerlösung in Kohlendioxid als überkritisches Medium eingedüst, das Lösungsmittel gelangt dabei in das überkritische Fluid und lässt sich mittels CO₂-Kreislauf und nachgeschaltetem Abscheider entfernen. Durch die steigende Konzentration des Feststoffes kristallisiert dieser aus, lagert sich an der Grenzfläche zum

suspendierten Kernmaterial an und bildet eine Polymerwand. Das verkapselte Material kann somit nach Beendigung des Versuchs als trockenes Produkt gewonnen werden. Mittels dieser Verfahrensweise wurde das N-Octadecyl-Carbamat einer teilabgebauten Kartoffelstärke der Firma Südstärke GmbH ($DS_{\text{experimentell}} = 1,6$), dessen Struktur aus Untersuchungen an den Modellverbindungen auf Dextran-Basis abgeleitet werden konnte, als Verkapselungsmaterial getestet. Als Kernmaterial wurde Fe₂O₃ eingesetzt, das infolge seiner paramagnetischen Eigenschaften in Kombination mit einer geeigneten organischen Wand oder Matrix für Applikationen im Life Science Bereich von Interesse ist. Das Applikationspotenzial für Fe₂O₃-haltige Mikropartikel liegt sowohl bei Diagnostika als auch bei der Separation von Biokatalysatoren aus Fermentationssubstraten o.ä. Bei der Verkapselung von Fe₂O₃ mit N-Octadecyl-Stärkecarbamate in überkritischem CO₂ werden Matrixpartikel gebildet, bei denen das anorganische Material in der Partikelmatrix homogen verteilt vorliegt. Die Hybridpartikel aus Stärke-Carbamat und Fe₂O₃ sind im Gegensatz zum reinen Fe₂O₃ infolge der chemischen Struktur des Carbamatanteils stark hydrophob, und sie bieten damit die Möglichkeit auch für weitere Umsetzungen in organischen Phasen.

Kontakt



Dr. Gunnar Engelmann
 Dr. habil. Gerald Rafler
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-12 10
 Fax: +49 (0) 331/56 8-32 13
 E-Mail: gunnar.engelmann@iap.fraunhofer.de

Förderungen

Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft BMVL
 Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
 Forschungsmittel der Wirtschafts-Strategischen Allianz »Mikrostrukturierte Kompositpartikel« der Fraunhofer-Gesellschaft

Kooperation

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik

Einsatzpotential von Mikrokapselformen im Food-Bereich

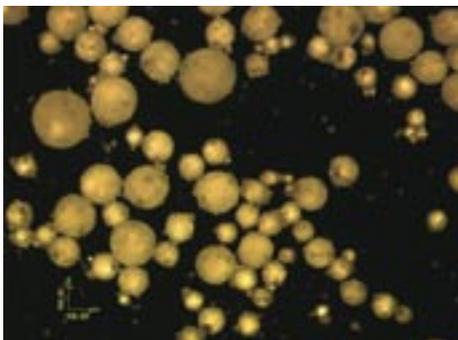


Bild 1 Ascorbinsäure, verkapselt in EUDRAGIT RL (Ascorbinsäuregehalt ca. 50 %).

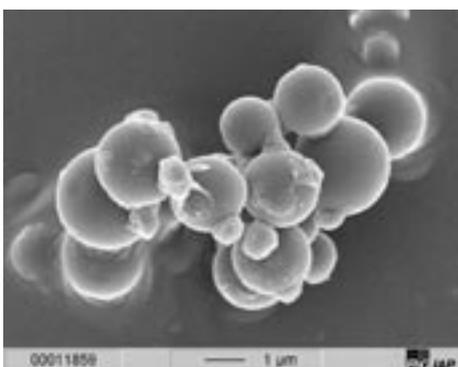


Bild 2 Ascorbinsäure, verkapselt in Polyvinylalkohol.

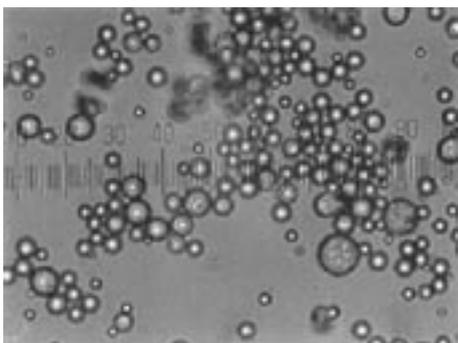


Bild 3 Polylactid-Benzoesäure-Mikropartikel, 16 Gew.-% Benzoesäure (1 Skalenteil: 2 µm).

Mikroverkapselung von Lebensmittelzusatzstoffen

Lebensmittelzusatzstoffe werden eingesetzt, um z.B. einen bestimmten technologischen oder auch ernährungsphysiologischen Effekt zu erzielen. Dabei sind diese Stoffe während der Herstellung, Lagerung, Verarbeitung oder auch Anwendung den verschiedensten Umgebungseinflüssen ausgesetzt. Ein wichtiges Qualitätskriterium solcherart eingesetzter Zusatzstoffe kann deren Stabilität im wässrigen Milieu sein. Am Beispiel der Additive Ascorbinsäure E300 (eingesetzt als Antioxidans) bzw. Benzoesäure E210 und Sorbinsäure E200 (beide im Einsatz als Konservierungsstoffe, auch in Lebensmittelverpackungen) wird gezeigt, wie die Mikroverkapselung zur Stabilisierung dieser Stoffe beitragen kann.

Verkapselung von Ascorbinsäure

Die gute Wasserlöslichkeit von Ascorbinsäure erfordert spezielle Kapselungsverfahren, die ein Herauslösen der Säure während der Kapselung ausschließen. Geeignete Verfahren sind z.B. Lösungsmittelverdampfung oder Phasentrennung, wobei in nicht-wässrigen Systemen gearbeitet werden muss. Auch Sprühtrocknungsverfahren können eingesetzt werden. Relevante Wandmaterialien sind Polymethacrylate (Eudragit® der Fa. Röhm Darmstadt), Ethylcellulose, Gelatine oder auch Polyvinylalkohol. Polymethacrylate wurden sowohl in Lösungsmittelverdampfungsverfahren (o/o-Aceton/Paraffin) als auch mittels Phasentrennungsverfahren (Wandmaterial in Chloroform gelöst) zur Mikroverkapselung von Ascorbinsäure eingesetzt. Als die Phasentrennung induzierende Triebkraft wurde

ein Nichtlösungsmittel für die Polymerkomponente, in diesem Fall Cyclohexan, verwendet. Im Ergebnis erhält man sphärische Partikel mit relativ glatter Oberfläche und einer mittleren Partikelgröße von 1 µm (vgl. Bild 1). Die genannten Eudragite® zeichnen sich dadurch aus, dass man aufgrund der Variationsbreite der zur Verfügung stehenden Eudragit®-Typen auch ein breites Freisetzungsspektrum zur Verfügung hat. So kann die Freisetzung pH-abhängig erfolgen oder durch mehr oder weniger starke Quellung. In Freisetzungsforschungen mit entsprechend mikroverkapselter Ascorbinsäure konnte dieser Effekt gut beobachtet werden. Aus einer Matrix aus dem »leicht durchlässigen« Eudragit®-Typ RL wird die Ascorbinsäure sehr viel schneller freigesetzt als aus der Matrix aus dem schwer löslichen Typ Eudragit®RS. Zur Mikroverkapselung von Ascorbinsäure in Polyvinylalkohol eignet sich insbesondere das »liquid curing coating«-Verfahren. Hierbei läuft nach Zugabe von Glutaraldehyd an der Phasengrenze zwischen wässriger und organischer Phase (Isooctan) eine Vernetzungsreaktion ab. Da die Ascorbinsäure als Lösung verkapselt wird, erhält man sphärische Partikel in einem Größenbereich von 1-3 µm (vgl. Bild 2). In Freisetzungsforschungen wurde die gute Stabilität solcher Partikel in wässrigem Medium bestätigt. Sprühtrocknungsverfahren sind eine thermisch schonende Variante der Mikroverkapselung. Eine Vielzahl von Wandmaterialien ist für dieses Verfahren geeignet. Um die Herstellung der Ascorbinsäure auch aus wässriger Lösung testen zu können, wurde Gelatine als Wandmaterial ausgewählt. Gelatine und Ascorbinsäure wurden in Wasser gelöst und diese Lösung im Sprühtrockner ver-

sprüht. Die erhaltenen Partikel sind z.T. kollabiert, die Partikelgrößen liegen in einem Bereich von 2-10 µm. Zur Stabilisierung erfolgte anschliessend eine Härtung mit Glutaraldehyd. Untersuchungen zur Stabilität der mikroverkapselten Ascorbinsäure zeigten positive Ergebnisse.

Optimierung von Verpackungsmitteln

Eine erfolgreiche Vermarktung industriell erzeugter Nahrungs- und Genussmittel ist ohne den gezielten Einsatz moderner Verpackungen nicht mehr vorstellbar. Bei den in Zukunft stetig wachsenden Handelsräumen sind steigende Anforderungen an die Schutzfunktionen an Lebensmittelverpackungen zu erwarten, wobei die Mengen an Verpackungsmaterial aus ökologischen Gründen spürbar reduziert werden sollten. Höhere Ansprüche an Lebensmittel, wie durch Additive technologisch möglichst geringe Belastung und verbraucherfreundliche Handhabung, setzen innovative Verpackungslösungen voraus. Die Lösung sind sog. »Aktive Verpackungen« mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Einen wesentlichen Ansatzpunkt stellt der mikrobiologische Schutz des Füllguts dar. Zur Sicherung der mikrobiologischen Haltbarkeit werden bisher im gesetzlichen Rahmen Konservierungsstoffe eingesetzt. Eine innovative Lösung wäre hier, den Einsatz von Konservierungsmitteln über die Verpackung zu steuern.

Verkapselung von Benzoe- bzw. Sorbinsäure

Benzoessäure enthaltende Matrixpartikel wurden hergestellt. Das Matrixpolymer Polymilchsäure, und der Wirkstoff Benzoessäure wurden

gemeinsam gelöst, das Lösemittel wurde durch Verdünnen mit Wasser entfernt und Polymerpartikel, die den wasserlöslichen Wirkstoff enthalten, gewonnen. Mikropartikel, die einen Benzoessäuregehalt von ca. 20 Gew.-% aufweisen, wurden aus Lösungen von Benzoessäure und Poly-l-lactid erhalten, vgl. Bild 3. Die Partikel besitzen Partikelgrößen von ca. 10µm.

Verarbeitung verkapselter Konservierungsstoffe

Die derart mikroverkapselten organischen Säuren sollen zur antimikrobiellen Ausrüstung von Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden. Dabei ist sowohl eine Beschichtung unter Einsatz eines geeigneten Bindemittelsystems, als auch die Compoundierung in eine Polymermatrix möglich. Während bei der Oberflächenbeschichtung schmelzbare Wandmaterialien eingesetzt werden können, erfordert die thermoplastische Verarbeitung nicht- oder sehr hochschmelzende Polymere für die Wirkstoffverkapselung. Unverkapselte Wirkstoffe dieser Stoffgruppe lassen sich wegen ihrer Inkompatibilität zu den hydrophoben Kunststoffmatrixen Polyethylen nur unzureichend einarbeiten. Eine Lösung bietet hier die reaktive Verkapselung der Wirkstoffe mit Melamin-Formaldehyd-Harz. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, dass diese Materialien in Kunststoffe wie Polyethylen gut einzuarbeiten sind.

Kontakt



Dr. habil. Gerald Rafler
Dipl.-Ing. Monika Jobmann
Dr. Jacqueline Lang
Telefon: +49 (0) 331/56 8-12 22
Fax: +49 (0) 331/56 8-32 13
E-Mail: gerald.rafler@iap.fraunhofer.de

Förderungen

Wirtschaftlich-Strategische Allianz der Fraunhofer-Gesellschaft (WISA)
»Mikrostrukturierte Kompositpartikel«

BMBF - Projekt (BEO)

»Active Packaging – Antimikrobieller Schutz«

Kooperation

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie Pfinztal

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik Oberhausen

Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung Freising





Das Institut

Native Polymere

Funktionale Polymersysteme

Synthese- und Polymertechnik

Wasserbasierende Polymersysteme

Innovation durch wasserbasierende Polymersysteme

Maßgeschneiderte Polyelektrolyte und Polyampholyte

Prozess- und Produktanalytik

Ionene

Nanotechnologie für Life Sciences

Namen, Daten, Ereignisse





Innovation durch wasserbasierende Polymersysteme



Einsatzmöglichkeiten

Wasser ist ein modernes, zeitgemäßes Medium. Es ist in vieler Hinsicht das ideale Lösungs- und Dispergiermittel, weil es viele positive Eigenschaften kombiniert: es ist ungiftig, unbrennbar, recyclefähig, billig und überall vorhanden. Entsprechend bieten wässrige Systeme in der Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von Polymeren nicht nur eine Reihe toxikologischer und ökologischer, sondern auch ökonomischer Vorteile. Daher lohnt es sich, auch bei traditionell mit organischen

Lösungsmitteln hergestellten bzw. verarbeiteten Produkten über mögliche wasserbasierende Alternativen nachzudenken. Das gilt nicht nur für klassische Einsatzgebiete wasserlöslicher und -verträglicher Polymersysteme wie Abwassertechnologie, Papierherstellung, Lebensmittelverarbeitung, Hygieneartikel oder kosmetische, medizinische und pharmazeutische Produkte, sondern auch für neue Hi-Tech Felder wie Mikroelektronik, Photonik, Bio- und Nanotechnologie. Wasserbasierende Polymersysteme bieten attraktive Lösungen für viele industrielle Probleme an und sind

überall auf dem Vormarsch. Die Aktivitäten und Know-how des Forschungsbereichs überdecken das Feld der wasserbasierenden Polymersysteme in voller Breite. Sie erstrecken sich von Monomer- und Polymersynthese über Synthesemethodik, Verfahrensentwicklung, Analytik und Charakterisierung in wässrigen Systemen bis zu diversen Anwendungen auch außerhalb von Wasser. Im Vordergrund stehen die Stoffentwicklung, molekular gelöste und kolloidale Systeme sowie Hydrogele und Grenz- bzw. Oberflächen.

Wasserlösliche Polymere und Hydrogele

Die Bedeutung der wasserlöslichen Polymere wird oft unterschätzt, da sie typischerweise im Hintergrund wirken und damit nicht direkt in Erscheinung treten. Tatsächlich werden weltweit mehr als eine Millionen Tonnen wasserlöslicher Polymere produziert. Oft werden sie nur in geringen Mengen zu Prozessen oder Produkten zugesetzt, spielen dann aber die Rolle von Schlüsselsubstanzen. Charakteristisch für derartige Polymere ist die große Zahl an stark polaren oder – noch effizienter – an geladenen, also ionischen Gruppen, die eingebaut werden, um eine Löslichkeit in Wasser zu vermitteln. Werden gut wasserlösliche Polymere vernetzt oder an Oberflächen angebunden, quellen diese in Wasser auf und es entstehen Hydrogele. Unsere Entwicklungen neuer Stoffe und Produkte umfassen sowohl nicht geladene Polymere als auch geladene, die sogenannten Polyelektrolyte. Dazu kommen als Spezialprodukte die Polyampholyte. Diese tragen gleichzeitig positiv geladene Gruppen, die Kationen, und negativ geladene Gruppen, die Anionen. Alle diese

Stoffklassen lassen sich, je nach Anforderungsprofil, von synthetischen – wie Polyacrylate – oder natürlichen Polymeren – wie Polysaccharide – ableiten. Langjährige Erfahrung in der Herstellung, Charakterisierung und Anwendung, gekoppelt mit einer intensiven Erforschung der Grundlagen, haben uns speziell im Feld der Polykationen wie auch der Polyampholyte zu einer internationalen Führungsrolle verholfen. Die Anwendungsgebiete von kationischen Polymeren illustrieren sehr gut das Nebeneinander des Einsatzes von wasserlöslichen Polymeren in traditionellen Industrieprodukten wie auch in hochgradig innovativen Entwicklungen. Traditionelle Anwendungen umfassen ein breites Spektrum, das von Abwasserreinigung, Flockungsmitteln, Papierherstellung und Textilveredlung bis zu Haarfestigern und Weichspülern in Waschmitteln reicht. Neueste Entwicklungen zielen in Bereiche wie bakterizide Oberflächen, kontrollierter Transport bzw. Freigabe von Arzneistoffen bis hin zur Gentherapie.

Neue Synthesen

Wie vom Rosten leidvoll bekannt, ist Wasser ein relativ aggressives Lösungsmittel, das mit vielen organischen wie anorganischen Verbindungen reagiert. Darum erfordern Polymersynthesen und -umsetzungen in Wasser und verwandten Lösemitteln besonderes Know-how, das wir in vielen Facetten pflegen. Einen Schwerpunkt unserer Entwicklungsarbeiten bilden radikalische Polymerisationen, da diese in Wasser weitgehend ungestört ablaufen. Dabei beschäftigen wir uns sowohl mit der Stoff- als auch der methodischen und der verfahrenstechnischen Seite. Die Stoffseite umfasst sowohl die Synthese neuer

Monomere als auch die von Initiatoren, Kettenreglern und -abbrechern. Dazu kommt die Synthese von Polymer-Additiven, wie z.B. neuen UV-Stabilisatoren. Als neuer methodischer Ansatz wurden in den letzten Jahren diverse Techniken der kontrollierten radikalischen Polymerisation vorgestellt. Diese Methoden entwickeln wir derzeit unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten für wässrige Systeme weiter. Sie 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. Von der Verfahrenseite stehen bei uns Dispersionspolymerisationen im Vordergrund. Ob als normale oder inverse Emulsionspolymerisation, als Mikroemulsionspolymerisation, als Suspensionspolymerisation oder als Fällungspolymerisation durchgeführt, die geschickte Wahl des Verfahrens erlaubt nicht nur eine Optimierung der Herstellung und der etablierten Produkteigenschaften, sondern kann auch zu ganz neuen Eigenschaftsprofilen der Produkte führen.

Polymerdispersionen

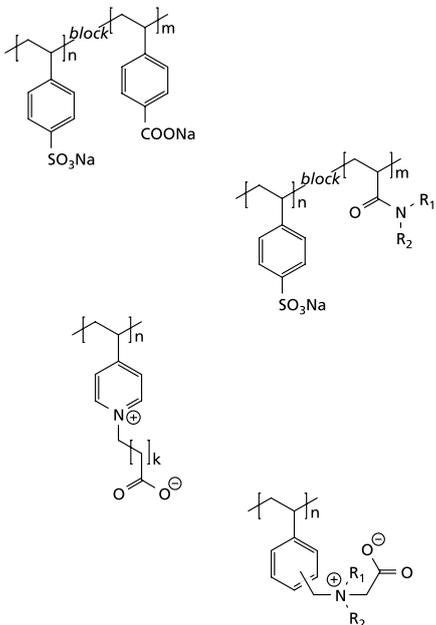
Werden an und für sich wasserunlösliche Polymere in Wasser hergestellt bzw. aus Wasser verarbeitet, fallen die Polymere in Form kleiner, kompakter Teilchen an, die sich durch gutes Fließverhalten und große Oberflächen auszeichnen. Selbst altbekannte Polymere zeigen dann zum Teil ungewohnte Eigenschaften und erlauben neue Anwendungen. In diesem Feld schließen sich unsere Aktivitäten nahtlos an das Arbeitsgebiet der Dispersions-



Dialyseverfahren für kleine Proben im bio-medizinischen Bereich.

polymerisation an und ergänzen sich mit diesem wechselseitig. Entsprechend verfügen wir in dem Feld über große Erfahrung und eine ausgefeilte Analytik. Geschickte Prozessführung erlaubt dabei z.B. auch die Herstellung besonderer Gefüge, wie z.B. von Kern-Schale Teilchen, oder von umhüllten Nanopartikeln (wie z.B. von Magnetit für magnetische Latices). Auch lassen sich unter geeigneten Bedingungen Polymerdispersionen mit Teilchen fast einheitlicher Größe erzeugen, die analog zu Atomen, jedoch auf einer anderen Größenskala, in der Lage sind zu kristallisieren. Die so hergestellten kolloidalen Kristalle finden derzeit ein großes Interesse in der Optik, speziell in dem Kontext, elektronische Datenspeicherung, -verarbeitung und -transport durch optische Verfahren zu ersetzen. Anwendungspotentiale solcher Strukturen werden gegenwärtig mit Unterstützung des BMBF von uns in Zusammenarbeit mit der mittelständischen Industrie und dem Fraunhofer Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik IDM ausgelotet.

zuletzt weil sie sich manchmal gegen die Intuition verhalten. So lösen sich viele ungeladene Polymere zwar bei niedriger Temperatur in Wasser, fallen aber bei erhöhter Temperatur wieder aus. Es tritt eine sogenannte obere Mischungslücke auf, die gezielt zum Schalten genutzt werden kann: eine Temperaturveränderung von nur 1 bis 2 °C lässt die Eigenschaften eines Polymers scheinbar Kopf stehen, und dies reversibel. Wir untersuchen derzeit Einsatzmöglichkeiten solcher schaltbarer Polymere z.B. in Hydrogelen, die durch gesteuerte Wasserabgabe Koagulationsprozesse vereinfachen und außerdem organische Löse- und Fällmittel weitgehend ersetzen können.



Beispiele für Polyelektrolyte und -ampholyte.

»Intelligente« Materialien

Während die meisten Materialien fixe Eigenschaften aufweisen, sind viele natürliche Systeme in der Lage, sich ändernden Umweltbedingungen anzupassen. In Analogie zu einem solchen Verhalten wird seit einigen Jahren versucht, Materialien zu entwickeln, deren Eigenschaften sich durch äußere Reize »schalten« lassen. Man spricht dann oft von »intelligenten« Materialien. Als Schalter kommen viele physikalische oder chemische Reize in Frage, von Temperatur über Druck, Licht, und pH-Wert bis zu komplexen chemischen Reaktionen. Wasserlösliche Polymere bieten auf diesem Gebiet vielfältige Möglichkeiten, nicht

Maßgeschneiderte Polyelektrolyte und Polyampholyte

Neue Synthesestrategien durch radikalische Polymerisation

Polyelektrolyte und Polyampholyte finden in der Technik sowie im Bereich der Life Sciences vielfältige Anwendung. Wichtige Einsatzbereiche sind beispielsweise:

- Abwasseraufbereitung, Fällungsmittel
- Viskositätsregler
- Ionenaustauscher
- Oberflächenveredlung in Papier und Textilindustrie
- Dispergiermittel, Verträglichkeitsmacher
- Stabilisatoren für Latices, Dispersionsfarben, Klebstoffe
- Farbstoffstabilisatoren, Farbstoffnanodispersionen
- Tenside, Emulgatoren
- Nanotechnologie
- Biomineralisation
- Kosmetika
- Drug delivery Systeme, Pharmazeutika
- Medizintechnik

Aufgrund ihrer speziellen Struktur – ähnlich der Proteine – spielen Polyampholyte eine besondere Rolle im biologisch-medizinischen Bereich. Polyelektrolyte und Polyampholyte werden meist durch freie radikalische Polymerisation hergestellt, da viele Monomere sich unter einfachen Bedingungen radikalisch homo- oder copolymerisieren lassen. Dabei kann die Synthese auch problemlos direkt in wässrigem Medium erfolgen. Im Vergleich mit anderen Polymerisationsmethoden zeichnet sich die radikalische Polymerisation nämlich durch eine Reihe von Vorteilen aus wie:

- breites Spektrum einsetzbarer Monomere

- Einfachheit (Reinigung von Ausgangsverbindungen und Endprodukten)
- Verträglichkeit mit einer Vielzahl an funktionellen Monomeren und Lösemitteln
- ausgeprägte Neigung zur Bildung statistischer Copolymere
- großer Temperaturbereich bei der Synthese
- große Bandbreite an Verfahren (Masse-, Lösungs-, Gasphasen-, Dispersionspolymerisation usw.)

Entsprechend ermöglicht die radikalische Polymerisation adäquate Lösungen für vielfältige Fragestellungen und Aufgaben. Aber die klassische Methode hat auch ihre Grenzen: Molmasse und Endgruppen lassen sich nur bedingt beeinflussen und bestimmte Polymerstrukturen wie Blockcopolymere, Propfcopolymere oder Sterne sind, wenn überhaupt, nur mit großem Aufwand bzw. mäßiger Ausbeute zugänglich. Eine enge Molmassenverteilung ist nur durch aufwendige Fraktionierung möglich. Solche Eigenschaften lassen sich typischerweise durch sogenannte »lebende« Polymerisationen erzielen (z.B. anionisch oder kationisch), jedoch sind diese Synthesemethoden auf eine kleine Auswahl nicht-ionischer bzw. niedrigfunktioneller Monomere beschränkt und verfahrenstechnisch meist sehr aufwendig und entsprechend teuer. Im Fall der Polyelektrolyte und -ampholyte müssen die so erhaltenen Polymerstrukturen üblicherweise erst noch durch zusätzliche Reaktionen in die gewünschte Zielstruktur überführt werden. Die neuen Methoden der sogenannten »kontrollierten« (oft auch als »lebend« bezeichneten) radikalischen Polymerisation eröffnen nun Möglichkeiten beide Profile zu vereinen, nämlich eine gute Kontrolle

über Struktur und Molmassen sowie deren Verteilung, mit den generellen Vorteilen der radikalischen Polymerisation. Damit sind wir zunehmend in der Lage, Polyelektrolyte und Polyampholyte mit maßgeschneiderten, auf den jeweiligen Anwendungszweck fein abgestimmten Eigenschaften, herzustellen. Die Methoden lassen sich mittlerweile auf das Gros der polaren und nicht-polaren Monomere anwenden. Von diesen neuen Möglichkeiten in der Polymersynthese erwarten wir:

- Optimierung gängiger Prozesse
- einfacher Zugang zu Architekturen mit neuen Eigenschaftsprofilen
- Verständnis von Struktur – Eigenschaftsbeziehungen
- maßgerechte Anpassung der makromolekularen Strukturparameter für spezielle Anwendungen

Obwohl die kontrollierte radikalische Polymerisation prinzipiell mit wässrigen und wasserliebenden Systemen kompatibel ist, hängt dieser Bereich der Entwicklung hinterher. Das liegt teilweise am Mangel von wassergängigen Hilfsreagentien, teilweise auch an der notwendigen Adaption der Polymerisationsverfahren. Um diese Defizite zu beheben, verfolgen wir – beispielsweise bei der Herstellung von Blockcopolymeren mit definierter Polyelektrolyt-Struktur – verschiedene Ansätze: einerseits die Nitroxyl Mediated Polymerisation (NMP), bei der die Kontrolle auf der reversiblen Kopplung und Dissoziation von wachsender Polymerkette und einem stabilen Radikal beruht, in diesem Fall einem Nitroxyl, andererseits die Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT) Polymerisation, bei der Derivate von Thiocarbonsäuren als reversible Kettenüberträger fungieren. Beide Strategien ergänzen sich und vermei-



Die von links nach rechts abnehmende Farbintensität der Proben spiegelt die wachsende Molmasse mit wachsendem Umsatz wieder. Die rote Färbung zeigt an, dass das aktive Zentrum erhalten bleibt und z.B. für die Synthese von Block-Copolymeren zur Verfügung steht.



Gefriergetrocknetes, lagerfähiges Polymer ready to use für weitere Anwendungen.

den den sonst unumgänglichen Einsatz von Schwermetall-Katalysatoren, die sich gerade bei polaren und geladenen Polymeren nur schwierig abtrennen lassen und damit toxikologische Probleme aufwerfen können.

Polyelektrolyte und Polyampholyte durch RAFT-kontrollierte Polymerisation

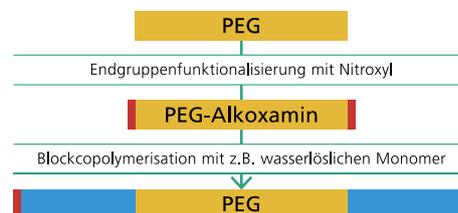
Die RAFT Polymerisation kann sowohl in organischen als auch durch Auswahl von neuen wasserlöslichen, in unserer Gruppe synthetisierten Dithioncarbon-säureestern, direkt in wässriger Phase erfolgen. Der Einsatzbereich dieser Synthesemethode wird folglich erheblich erweitert, da es nun möglich ist, ionische Monomere, welche in den meisten organischen Systemen unlöslich sind, direkt in Wasser zu polymerisieren. Ebenso sind Blockstrukturen aus nichtionischen, wasserlöslichen Monomeren (z.B. Acrylamiden) und ionischen Monomeren zur Herstellung von Blockcopolymeren mit definierter Struktur in wässriger Phase möglich. Hierdurch lässt sich auch ein Beitrag zu einer »grünen Polymerchemie« durch Vermeidung organischer, die Umwelt belastender Lösemittel leisten. Diese neuen Spezialpolymere mit Blockstruktur erlauben es, mit hergebrachten Monomeren neue Eigenschaftsprofile zu verwirklichen. Das fängt mit Tensiden, Emulgatoren und Verträglichkeitsmachern an und reicht beispielsweise bis zu »intelligenten« amphiphilen Polymeren. Ein so hergestelltes Poly(N-Isopropylacrylamid)-block-poly(3-[N-(3-Methacrylamidopropyl)-N,N-dimethyl]ammoniopropansulfonat) lässt sich reversibel und stufenweise mittels eines physikalischen »Reizes« – hier durch Temperaturänderung – schalten: mit steigender Temperatur wird das

Schema invertierte Mizelle, homogene Lösung und Mizelle mit wohldefinierten Übergängen durchlaufen [1,2]. Ebenso können auf Basis von beispielsweise vinylischen Sulfonaten, Carboxylaten etc. Polyelektrolyte, oder durch deren Kombination mit z.B. wasserlöslichen Acrylamiden definierte Ampholyte erhalten werden.

Polyelektrolyte durch Nitroxid-kontrollierte Polymerisation

Im Gegensatz zur RAFT-Polymerisation erfolgt die reversible Spaltung der Nitroxyl-Kohlenstoffbindung in der Polymerkette thermisch. Schon durch Verwendung des kommerziell erhältlichen 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-oxyl (TEMPO) lassen sich erfolgreich Polycarboxybetaine unterschiedlicher Struktur bei hohen Temperaturen synthetisieren [3]. Durch Synthese und Anwendung neuer stabiler Radikalfänger auf Basis von β -Phosphorylnitroxylen lässt sich eine kontrollierte Polymerisation bereits unter 100 °C und damit auch in Wasser unter normalen Bedingungen durchführen. Strukturell unterschiedliche mono- bzw. bifunktionelle Alkoxamine ermöglichen so eine einfache Herstellung von Polyelektrolyten bzw. Polyampholyten mit Diblock- bzw. Triblockstruktur. Dabei geht man praktischerweise von chemisch modifizierten Polyethylenglykolen als Start- bzw. Mittelblocksegment aus bzw. von anderen, nicht-ionischen wasserlöslichen Verbindungen. Diese neuen Methoden eröffnen aufgrund der großen Variations- und Kombinationsmöglichkeiten der einsetzbaren Monomere jetzt einen Zugang zu einer Vielfalt von Blockcopolymeren mit definierter Struktur. Sie erlauben außerdem, die Synthesen auch in Wasser durchzuführen. Damit ergeben sich

Entwicklungen, die sowohl anwendungstechnische als auch ökologische und ökonomische Vorteile aufweisen. Unser Know-how erlaubt sowohl die Entwicklung neuer Materialien als auch die Verbesserung traditioneller Prozesse.



Schema 1 PEG-Alkoxamin, Synthesestrategie zur Herstellung wasserlöslicher Triblockcopolymer.

Kontakt



Prof. Dr. André Laschewsky
 Dr. habil. Werner Jaeger
 Dr. Jörg Bohrisch
 Dipl.-Chem. Steffen Kozempel
 Dipl.-Chem. Cristoph Kozlowski
 Dr. Thomas Schimmel
 Dr. Joachim Storsberg
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-13 27
 Fax: +49 (0) 331/56 8-30 00
 E-Mail: andre.laschewsky@iap.fraunhofer.de

Kooperation

Universität Potsdam
 Université Catholique de Louvain, Belgien
 Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Schweiz
 University of Helsinki, Finnland

Literatur

- [1] M. Arotcaréna, B. Heise, S. Ishaya, A. Laschewsky:
 J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 3787
 [2] J. Virtanen, M. Arotcaréna, B. Heise, S. Ishaya, A. Laschewsky, H. Tenhu:
 Langmuir 18 (2002) 5360
 [3] J. Bohrisch, T. Schimmel, H. Engelhardt, W. Jaeger: Macromolecules 35 (2002) 4143



Prozess- und Produktanalytik



Bild 1 Je nach Problemstellung erfolgt die Probeninjektion in der GPC-Analytik mittels Autosamplers oder manuell.

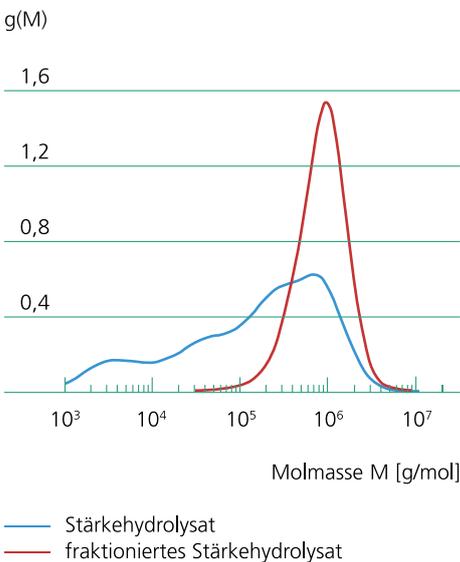


Bild 2 Fraktionierung eines Stärkehydrolysates durch Ultrafiltration (cut off: 100 KD).

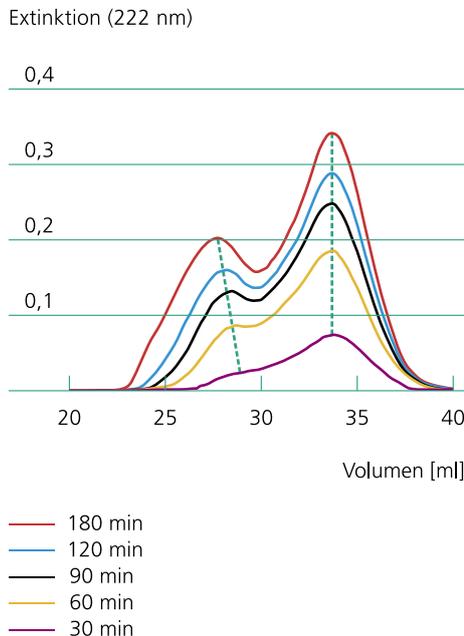


Bild 3 GPC-Elugramme der Pfropfpolymerisation eines übertragungsaktiven Monomers auf Stärke (Detektion bei 222 nm).

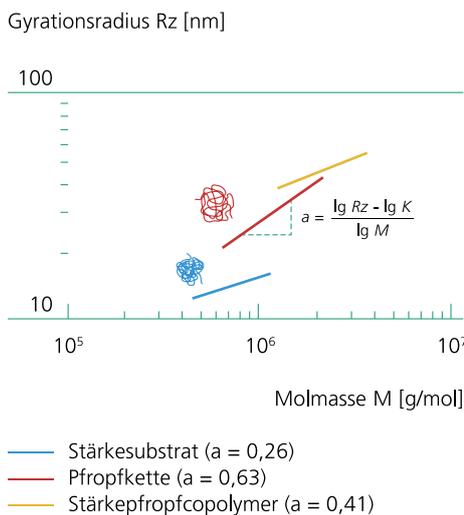


Bild 4 Auftragung der charakteristischen Zunahme des Gyrationradius mit wachsender Molmasse, gemessen mit GPC-MALLS. Das Beispiel eines Stärke-Pfropfcopolymers und dessen integraler Bestandteile zeigt u.a. die kompakte Gestalt der Stärke und die verbesserte Quellung der Polymere nach der Pfropfung.

Gelpermeationschromatographie

Die Performance von Polymeren wird entscheidend von zwei Parametern bestimmt: der chemischen Struktur der Makromoleküle und der Größe dieser Makromoleküle. Bei gegebener chemischer Struktur korrelieren die wichtigsten Anwendungseigenschaften wie Festigkeit und Dehnung bei Werkstoffen oder aber Flockungseffizienz von ionisch geladenen Polymeren mit der Molmasse und deren Verteilung. Der letztgenannte Parameter hat eine zentrale Bedeutung, da Polymere im allgemeinen aus Makromolekülen unterschiedlicher Länge bestehen. Molmasse und Molmassenverteilung sind somit wesentliche Kenngrößen, deren Kenntnis und Erfassung sowohl für die Prozessanalyse bei der Polymerherstellung als auch für die Charakterisierung und Bewertung der Finalprodukte von entscheidender Bedeutung sind.

GPC als Routineanalytik

Ihre präzise Erfassung erfordert aussageichere Verfahren und exakt arbeitende Geräte. Eine weit verbreitete und rationell durchführbare Methode ist die Gelpermeationschromatographie (GPC). Hier werden Polymere mit Hilfe angepasster chromatographischer Säulen nach der Molekülgröße aufgetrennt und eluiert. Die Molekülgröße im Eluat wird meist durch Vergleich mit Referenzmaterialien (Standards) gleicher oder möglichst ähnlicher chemischer Struktur bestimmt. Dieses Verfahren der sog. »konventionellen GPC« wird vorzugsweise als Routineanalytik genutzt, so z.B. zur Kontrolle von Trennprozessen (Bild 2). Es ist einfach zu installieren und die Messergebnisse lassen sich in hohem Maße

reproduzieren. Jedoch können die ermittelten Molmassen je nach verwendeter Referenzstruktur beträchtlich von der tatsächlichen Molmasse abweichen. Die wahre Molmasse wird nur erhalten, wenn Probe und Standard chemisch und in ihrer Geometrie identisch sind.

Gelchromatographische Analyse komplexer Strukturen und Prozesse

Für die Molmassenbestimmung neuer oder komplexer Strukturen ist daher die konventionelle GPC in vielen Fällen unzureichend. Derartige Untersuchungen erfordern die Kopplung mehrerer Detektortypen, d.h. neben verschiedenen Konzentrationsdetektoren (RI, UV, IR etc.) auch die Verwendung molmassensensitiver Detektoren. Beispielsweise ermöglichen Lichtstreuendetektoren die direkte Bestimmung der Molmasse, so dass eine Kalibrierung durch Standards entfällt. Darüberhinaus kann man aber auch wichtige geometrische Strukturgrößen wie den Gyrationradius oder Verzweigungsgrad eines Makromoleküls erhalten. Eine typische Anwendung, in der der Einsatz unterschiedlicher GPC-Detektoren notwendig wird, ist die Prozess- und Produktanalyse von Pflropfpolymerisationen. Mit Hilfe dieser Technik konnte ein neuartiges radikalische Pflropfverfahren (PCT/EP02/07829) entwickelt werden, mit dem sich kationische Stärkepflropfcopolymere ohne die unerwünschte Bildung von Homopolymer herstellen lassen. Wesentliche Voraussetzung hierzu ist die Auswahl geeigneter Pflropfmonomere. Die Untersuchungen wurden am Beispiel von Pflropfmonomeren durchgeführt, deren Strukturen in entsprechenden Pflropfketten und Homopolymeren selektiv gegenüber dem Stärkesubstrat detektiert werden

können. Mit übertragungsaktiven Monomeren erscheinen im Eluogramm stets bimodale Verteilungen, die sowohl die Bildung von Pflropf- und Homopolymer anzeigen (Bild 3). Übertragungsinaktive Monomere führen hingegen ausschließlich zur Bildung von Pflropfcopolymeren. Die Molmassen der Pflropfprodukte wurden dabei durch einen Vielwinkellichtstreuendetektor (MALLS) ermittelt. Vergleicht man diese mit den Molmassen des Stärkesubstrates und einer isolierten Pflropfkette, so zeigt sich, dass im Mittel nur die Anbindung einer Pflropfkette je 10^3 Anhydroglucoseeinheiten erfolgt. Vor allem die kompakte Lösungsstruktur der Stärke erschwert hier einen radikalischen Angriff und somit einen wesentlichen Anstieg der Pflropfdichte. In der GPC-MALLS lassen sich solche Strukturinformationen unmittelbar aus speziellen Strukturdiagrammen entnehmen. (Bild 4). Alternative Bestimmungsmethoden wie die Lösungsviskosimetrie bestätigen die dichtgepackte Struktur des Stärkesubstrates, sind aber deutlich zeitaufwendiger. Somit erweist sich die GPC als sehr effizientes Werkzeug zur umfassenden Prozess- und Produktanalyse. Durch die Anwendung unterschiedlicher Detektionsmethoden gelingt es, neben Molmasse und Molmassenverteilung, auch wichtige Prozessgrößen wie die Pflropfeffektivität eines Pflropfverfahrens zu quantifizieren. Darüber hinaus kann man wertvolle Strukturdaten gewinnen, die dem wachsenden Anspruch an die Charakterisierung von zunehmend komplexeren Makromolekülen gerecht werden.

Kontakt



Dr. Stefano Bruzzano

Telefon: +49 (0) 331/56 8-13 17

Fax: +49 (0) 331/56 8-26 17

E-Mail: stefano.bruzzano@iap.fraunhofer.de

Förderung

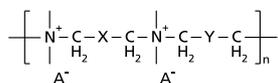
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

Kooperation

FH Nürnberg
FH Lübeck
Südzucker AG

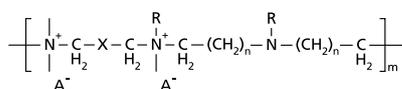


Ionene



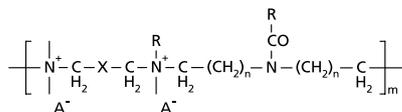
X = Alkylen, Arylen, Polyoxaalkylen
Y = Alkylen, Arylen
A = Halogenid

Bild 1 Allgemeine Struktur »klassischer« Ionene.



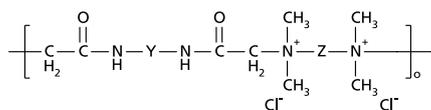
X = Alkylen, Arylen, Polyoxaalkylen
Y = Alkylen, Arylen
A = Halogenid

Bild 2 Allgemeine Struktur »modifizierter« klassischer Ionene.



X = Alkylen, Arylen, Polyoxaalkylen
Y = Alkylen, Arylen
A = Halogenid

Bild 3 Quaternäre Polyamidamine mit Seitenkettencarbonylfunktion.



Y = -(CH₂)_n-
Z = -(CH₂)_m-

Bild 4 Quaternäre Polyamidamine mit Rückgrat-kettencarbonylfunktion.

Polyelektrolyte mit speziellen Eigenschaften

Polymere quaternäre Ammoniumsalze besitzen als Hilfsstoffe in großtechnischen Trennprozessen (z.B. als Retentionsmittel und zur Entwässerungsbeschleunigung bei der Papierherstellung, oder bei der Schlammwässerung kommunaler oder industrieller Schlämme) eine immense wirtschaftliche Bedeutung. Dabei korreliert die Effizienz der Polymere, die weitestgehend durch unterschiedliche radikalische Polymerisationsverfahren hergestellt werden, in der Anwendung insbesondere mit deren Molekulargewicht. Kationische Polyelektrolyte sind andererseits generell durch mehr oder weniger stark ausgeprägte biozide Eigenschaften charakterisiert, wobei dieses Verhalten weniger mit dem Molekulargewicht der Polymere als vielmehr mit der entsprechenden Polymerstruktur korreliert. Eine kommerzielle Anwendung findet diese Eigenschaft z.B. in Algizidformulierungen für Kleinschwimmbäcken. Hierzu werden eher niedermolekulare Polymere eingesetzt, marktgängige Produkte enthalten als Wirkkomponente Poly-Diallyldimethylammoniumchlorid oder 6,6-Ionen. Der letztgenannten Verbindung, einem Polyadditionsprodukt aus 1,6-Tetramethyldiaminohexan und 1,6-Dichlorhexan, wird dabei eine besonders hohe Wirksamkeit zugesprochen. Ionene stellen eine spezielle Klasse von Polyelektrolyten dar, die durch einfache Syntheseschritte zugänglich ist und die, bedingt durch die kommerzielle Verfügbarkeit eines breiten Spektrums an Vor- und Zwischenprodukten, ein hohes Maß an Variabilität der Polymerstruktur zulässt. Gleichzeitig bedeutet dies, dass über diese Polymeraufbaureaktion die gewünschten

Applikationseigenschaften gezielt eingestellt werden können.

Synthesekonzept

Nach dem klassischen Aufbauprinzip resultieren Ionene durch eine Polyaddition von α,ω -Dihalogenalkanen mit tertiären Diaminen, einer »Poly«-Quaternisierung der tert. Aminstickstofffunktion (»Poly-Menschutkin-Reaktion«). Alternativ können auch andere Syntheseprozesse, wie die Addition bifunktioneller Aminbasen an bivalente Carbonylverbindungen oder die Polykondensation (Aminolyse) von bifunktionellen Carbonylverbindungen mit multifunktionellen Aminen für die Darstellung von kationischen Polymeren mit dieser Strukturcharakteristik genutzt werden. Die Anwendung der möglichen unterschiedlichen Syntheserouten führt dann neben den »klassischen« Ionenen zu »funktionalen« Ionenen bzw. zu quaternären Polyamidaminen. Alle drei Syntheseprozesse wurden deshalb für den Aufbau entsprechender Polymerstrukturen genutzt, um aus der großen Vielfalt an zugänglichen Strukturbausteinen letztendlich eine Auswahl an effizienten Leitstrukturen hinsichtlich der bioziden Wirksamkeit treffen zu können.

Klassische und funktionale Ionene

Als Synthesebausteine für den Aufbau von neuen Ionenstrukturen wurden als Diaminkomponente sowohl einfache, tetramethylierte Diamine, als auch Diamine mit weiteren funktionellen Gruppen, und als Dihalogenverbindungen einfache Dihalogenalkane, reaktivere Dihalogenverbindungen mit Allyl- oder Benzylstruktur und höher reaktive Bis- α -Halogen-carbonylverbindungen in die Untersuchungen einbezogen. Ein Teil der Strukturbausteine,

wie auch der Großteil an Vorprodukten zur Darstellung entsprechender Verbindungen wurde von der BASF zur Verfügung gestellt. Die Derivatisierungen erfolgten in diesen Fällen nach bekannten Literaturvorschriften, (N-Methylierung nach Leuckardt-Wallach, Aminalkylierung mit Glycidethern, Aminolyse von Carbonylverbindungen). Alle Verbindungen wurden in notwendigem Maße gereinigt und die chemischen Strukturen durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigt. Während mit Dihalogenalkanen, -enen oder den aromatischen Systemen klassische Ionene entstehen, resultieren im Falle von Bis- α -Halogen-carbonylverbindungen funktionale Ionene vom quaternären Polyamid-amintyp (Bilder 1 bis 4). Die Polymersynthesen erfolgten durch Umsetzung der exakt äquimolaren Mengen der Reaktanden in einem Lösungsmittelgemisch aus Dimethylformamid und Methanol (4:1). Durch Anwendung eines Temperaturprogramms zwischen 20 und 60 °C und Reaktionszeiten von bis zu 72 h konnten Polymere mit einem Polymerisationsgrad zwischen 30 und > 100 erhalten werden. Die Bestimmung des Polymerisationsgrades erfolgte dabei mittels ^{13}C -NMR-Analyse über Endgruppenbestimmung. Polymere Verbindungen mit ähnlichen Strukturbausteinen wie in Bild 4 sind alternativ auch über Reaktion bisvinyloliger Carbonylverbindungen mit primären Mono- bzw. Disekundär Diaminen und anschließender Quaternisierung hergestellt worden.

Bewertung der bioziden Eigenschaften

Im Ergebnis der Testungen der bioziden Wirksamkeit konnten Leitstrukturen abgeleitet werden, die im Vergleich zu dem bekannten, markt-

gängigen Produkt (6,6-Ionen) deutlich effizientere Wirkeigenschaften aufweisen. Allerdings resultierte kein Polymer mit ausgesprochenen Breitbandeigenschaften, vielmehr reagieren optimale Polymere vom klassischen Ionentyp bevorzugt auf die unterschiedlichsten Bakterienstämme und eingeschränkt auf Pilzstämme, während optimale Ionene vom Amidamintyp bevorzugt auf Hefen oder Pilzstämme reagieren. Die Auswertung aller Testreihen ließen einige wesentliche Schlussfolgerungen zu Struktureigenschaftsbeziehungen zu:

- Eine hohe Ladungsdichte, die auch gleichzusetzen ist mit einer hohen Kettensteifigkeit, verschlechtert generell die bioziden Eigenschaften.
- Vielmehr begünstigt ein kettenflexiblerer Ionenaufbau mit alternierend längeren und kürzeren Kettensegmenten (hydrophob-hydrophil Segmentierung) das Eigenschaftsbild.
- Der Einbau sterisch anspruchsvoller Seitenäste ist nachteilig.
- Der Einbau hydrophiler Segmente vom Alkylenbisamidtyp als alternierender Kettenbaustein begünstigt die Eigenschaften, wenn eine ausreichende Kettenflexibilität gegeben bleibt (C_3 -Verknüpfung).
- Polyetherspacer, die die Hydrophilie stark erhöhen und gleichzeitig die Ladungsdichte deutlich absenken, verringern die Aktivität drastisch.

Kontakt



Dr. Mathias Hahn
 Telefon: +49 (0) 331/56 8-13 20
 Fax: +49 (0) 331/56 8-26 17
 E-Mail: mathias.hahn@iap.fraunhofer.de

Kooperation

BASF AG, Ludwigshafen

Patente

M. Hahn, W. Jäger, BASF AG
 AZ D 101 39 452.7



Nanotechnologie für Life Sciences

Kooperation zwischen Fraunhofer- und Max-Planck-Gesellschaft

Im April 2002 nahm eine gemeinsame Nachwuchsgruppe der Max-Planck-Gesellschaft und der Fraunhofer-Gesellschaft ihre Arbeit an unserem Institut auf. Zusammen mit dem Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung (MPI-KGF) werden polymere Nanosysteme in Form von biomimetischen Material- und Membranstrukturen sowie Partikel mit Größen im Nanometerbereich entwickelt [1, 2, 3]. Diese fungieren teils als definierte Schnittstelle zwischen Arzneistoffen und dem Zielgewebe (drug carrier, drug targeting), teils beeinflussen sie selbst die Struktur von Geweben und Proteinen. In den Forschungsgebieten »drug carrier und drug targeting Systeme« bewegt sich die Nachwuchsgruppe marktorientiert, indem sie die Erkenntnisse aus der Grundlagenforschung des MPI-KGF übernimmt, gemeinsam mit dem MPI-KGF weiterentwickelt und in Kooperation mit der Industrie ausbaut. So wurde z.B. ein Patent zur Immobilisierung der Vitamin A-Säure durch kationische Polyelektrolyte gemeinsam mit der Industrie finanziert [5]. Langfristiges Ziel ist die interdisziplinäre Evaluierung des Innovationspotentials nanostrukturierter Arzneistoffträger. Durch die enge räumliche und personelle Verzahnung von Grundlagenforschung (MPI-KGF) und anwendungsbezogener Forschung (Fraunhofer IAP) bestehen am Standort Golm ideale Voraussetzungen für die Arbeit der Nachwuchsgruppe. Ausgangsbasis für die technische Entwicklung sind neuartige biomimetische Hybridsysteme aus Polymeren und Lipiden, Amphiphilen und Tensiden. Die Arbeiten konzentrieren sich mittel-

fristig auf folgende Forschungsthemen: Polymere, Proteine und Proteininstabilität, Polymer-Lipid Nanopartikel als *drug carrier* Systeme, polymere Genevektoren (nichtviral). Verbindendes Element dieser Gebiete ist der Einsatz von *bottom-up* Techniken zur Herstellung maßgeschneiderter Nanostrukturen auf der Basis von Polymeren und Tensiden, welche in Übersichtsarbeiten dargestellt wurden [6,7].

Polymere, Proteine und Proteininstabilität

Amyloid-basierende Krankheiten des Gehirns, die entweder infektiös (BSE) oder nicht infektiös (Alzheimer) sind, betreffen sowohl Menschen als auch Säugetiere. Derartige neurodegenerative Erkrankungen mit tödlichem Verlauf werden durch die Faltung von Proteinen, von α -helikal-reichen Strukturen (natürlich) zu β -sheet-reichen Strukturen (falschgefaltet), hervorgerufen. Falschgefaltete Proteine wachsen zu Plaques, die für den betroffenen Menschen oder das Tier tödlich sind. Therapien sind bislang unbekannt und mittelfristig nicht zu erwarten. Folglich ist es Ziel der Nachwuchsgruppe, Amyloid- β -Sheet-Strukturen selektiv in α -helikale Strukturen umzuwandeln. Dazu wird ein neuer Ansatz durch Verwendung polymerer Nanostrukturen verfolgt. Die prinzipielle Wirkung konnte bereits in ersten gemeinsamen Arbeiten nachgewiesen werden [8]. Es lässt sich als Kernaussage feststellen, dass es als sehr wahrscheinlich anzusehen ist, dass die Steuerung der Proteinstruktur durch polymere Nanostrukturen möglich ist. Damit rückt ein Tool in realistische Nähe, mit dem falschgefaltete Proteine zurückgefaltet und somit Amyloid-Ablagerungen verhindert oder sogar aufgelöst werden können. Zur Verfolgung des Ziels

bietet sich die Kooperation zwischen dem MPI-KGF und dem Fraunhofer IAP in idealer Weise an. So wäre die bisherige Patententwicklung [8] ohne das polymer-präparative Know-how am Fraunhofer-IAP und das überragende Niveau der Strukturbestimmung am MPI-KGF nicht denkbar gewesen. Darauf aufbauend wurde die Zusammenarbeit etabliert, um die molekularen Vorgänge bei der Polymer-Protein-Wechselwirkung aufzuklären (MPI-KGF) und parallel optimierte Polymer-Nanostrukturen zu synthetisieren, die als Faltungs-Tool dienen (Fraunhofer IAP). Gebildet werden die notwendigen polymeren Nanostrukturen aus Polyelektrolyten (einschließlich Polyaminosäuren und synthetischer DNA) und fluoridierten Lipiden. Ihr Einfluss auf die drei Stufen der Amyloid-Plaques-Kaskade (Falschfaltung, Nukleierung und Aggregation) wird untersucht. Die zu erwartenden Resultate liefern die wissenschaftliche Basis für therapeutische Entwicklungen zur Kontrolle und Behandlung von infektiösen und nicht-infektiösen Amyloid-Krankheiten.

Polymer-Lipid Nanopartikel als drug carrier Systeme

Komplexe aus Polyelektrolyten und entgegengesetzt geladenen Lipiden stellen Systeme dar, die sich selbstorganisierend zusammenlagern können. Sie bilden Nanostrukturen, die eine interessante Ähnlichkeit mit natürlichen Membransystemen besitzen. Strukturmerkmale, wie die aus Phospholipiden und Cholesterol zusammengesetzten Doppelschichten, sind in die Entwicklung der Liposome eingegangen. Allerdings sind die Funktionsweisen der Membranen abhängig von Polymeren, die auf ihrer Oberfläche oder durch sie hindurchge-

hend, den Kontakt mit der Umgebung bestimmen. So sind transmembrane Proteine bekannt, die durch die Kopplung mit im Cytosol befindlichen Stützproteinen der Membran ihre Stabilität verleihen. Im Fall der Polyelektrolyt-Lipid-Komplexe geschieht die Verknüpfung von doppelschichtbildenden Tensiden und stützenden Polyelektrolyten an jedem Lipidmolekül. Die Komplexbildung ist grundsätzlich reversibel. Sie kann durch Variation von Umgebungsparametern wie Temperatur, Salzgehalt oder pH-Wert kontrolliert werden. Erstes Ziel ist es ein modulares *drug carrier* System zu entwickeln, das auf spezifische Arzneistoffe zugeschnitten werden kann. Dazu werden Polyelektrolyt-Lipid-Komplexe zusammen mit der großen Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten eingesetzt. Es erfolgt eine Nutzung von pharmazeutisch zugelassenen oder biologisch abbaubaren Ausgangsstoffen. Dabei lässt sich durch Variationen des Tensids und des Polymers eine ganze Reihe von Eigenschaften einstellen, die von einem grundlegenden Prinzip aus verschiedenen Anforderungen entsprechen. Zweites Ziel ist es die Nanoteilchen der *drug carrier* Systeme spezifisch zu *drug targeting* Systemen zu funktionalisieren. Dies geschieht beispielsweise durch Proteinfragmente, welche kovalent an die Oberflächen der Partikel gebunden werden. Diese funktionalisierten Partikel binden spezifisch an Organen oder Regionen des Körpers. Dort wird der Arzneistoff freigesetzt. In einer Reihe Arbeiten wurde die grundsätzliche Verwendbarkeit von Polyelektrolyt-Lipid-Komplexen zur Einlagerung und kolloidalen Dispergierung lipophiler Arzneistoffe in wässriger Umgebung nachgewiesen (vgl. z.B. [9]). Dazu wurden unterschiedliche Polymere und Lipide komplexiert und die sich aus-

bildenden Strukturen charakterisiert. Verschiedene Arzneistoffe wurden eingelagert, ihre maximale Beladung bestimmt und Veränderungen der Eigenschaften des Trägersystems determiniert. Durch Einlagerung von Pyren als Fluoreszenzsonde und Modellsubstanz wurde die Mikro-Umgebung eingelagerter Stoffe genauer untersucht. Aufbauend auf diesen Untersuchungen wurden erste Techniken entwickelt, mit deren Hilfe die Polyelektrolyt-Lipid-Komplexe auch als nanopartikuläre Dispersion dargestellt werden konnten. Komplexstabilität und Freisetzung von eingelagerten Stoffen wurden sowohl in Abhängigkeit vom pH-Wert, als auch in Abhängigkeit vom Salzgehalt des umgebenden wässrigen Mediums bestimmt. Weiterhin erfolgte eine Variation der Oberflächeneigenschaften der Partikel. Dadurch konnten die prinzipiellen Möglichkeiten des Systems aufgezeigt werden. Durch geeignete Wahl der Komponenten wurde eine Vielfalt an physiko-chemischen Eigenschaften implementiert.

Kontakt



Dr. Andreas Thünemann

Telefon: +49 (0) 331/56 8-11 27

Fax: +49 (0) 331/56 8-26 17

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

Literatur

- [1] S. General, J. Rudloff, A. F. Thünemann
»Hollow Nanoparticles via stepwise Complexation and selective Decomplexation of Poly(ethylene imine)«
Chem. Commun. 2002, 534-535
- [2] A. F. Thünemann, U. Wendler, W. Jaeger, H. Schnablegger
»Nanoparticles of Polyampholyte-Surfactant Complexes with Perfluorododecanoic Acid«
Langmuir 2002, 18, 4500-4504
- [3] A. F. Thünemann, K. Sander, W. Jaeger, R. Dimova
»Polyampholyte-Dressed Micelles of Fluorinated and Non-Fluorinated Dodecanoic Acid«
Langmuir 2002, 18, 5099-5105
- [4] A. F. Thünemann; J. Beyermann
»Polyethylenimine complexes with retinoic acid: Structure, release profiles, and nanoparticles«
Macromolecules 2000, 33, 6878-6885
- [5] A. Thünemann
»Immobilization of vitamin A acid by cationic polyelectrolytes«
Europäisches Patent Nr. 1003559
und US Patent Nr. 6,395,284
- [6] A. F. Thünemann
»Polyelectrolyte-Surfactant Complexes (Synthesis, Structure and Materials Aspects)«
Prog. Polym. Sci. 2002, 27, 1473-1572
- [7] A. F. Thünemann, M. Müller, H. Dautzenberg, J.-F. Joanny, H. Löwen
»Polyelectrolyte Complexes« in Advances in Polymer Science, Special Volume: Polyelectrolytes with Defined Molecular Architecture, Springer: Berlin, im Druck
- [8] A. F. Thünemann, E. P. Vieira, H. Hermel, H. Motschmann, H. Möhwald, W. Schmah, K. Matiassek, C. Sperling, C. Werner
in »Biokompatible Kolloide mit geringer Zelladhäsion und aktiver Stabilisierung von Blutproteinen« DE10061573.2
- [9] A. F. Thünemann, S. General
»Pharmakologische Zubereitung aus einem nanopartikulären mesomorphen Polyelektrolyt-Lipid-Komplex und mindestens einem Wirkstoff« DE10132669