

Fraunhofer-Institut für  
Angewandte Polymerforschung IAP

Jahresbericht 2003





Das Institut

## Vorwort

### »Pioneers in Polymers«

»Pioneers in Polymers« – mit dieser Bildmarke präsentieren wir uns unseren Kunden und der interessierten Öffentlichkeit. Vor 50 Jahren, am 10. Dezember 1953, erhielt Professor Hermann Staudinger den Nobelpreis »for his discoveries in the field of macromolecular chemistry«. Sind »Pioneers in Polymers« noch möglich? Wir sind der Überzeugung, dass diese Frage eindeutig mit ja zu beantworten ist.

Heutige und zukünftige Hochtechnologieprodukte sind ohne neue auf den Einsatzzweck hin entwickelte Materialien – immer häufiger Polymere – nicht vorstellbar. Ohne die rasante Entwicklung der Displaytechnik wäre der Siegeszug der mobilen Telefone nicht möglich gewesen. Die zukünftige Energieversorgung mit Brennstoffzellen benötigt leistungsfähige Polymermembranen. Aber auch neue Massenprodukte wie die PET-Flasche begegnen uns täglich.

Denkt man an Hochtechnologieentwicklungen für neue Materialien, muss man sich mit der Nanotechnologie befassen. Neue Verarbeitungstechnologien, vor allem aber Analysemethoden, die den nm-Bereich sichtbar machen, wie die Rasterkraftmikroskopie, haben Voraussetzung für neue marktfähige Produkte geschaffen. Von Multifunktionslacken für den Automobilsektor, Nanopartikeln für Pharmaanwendungen, Datenträgern mit Nanostrukturen, leichten, energiesparenden Displays hoher Auflösung, neuen Transfektionsreagenzien bis hin zu sensorischen Verpackungsmaterialien mit stark verminderter Permeabilität reichen potentielle Anwendungen, die jeweils die Nanotechnologie nutzen.

Die moderne Informations- und Kommunikationstechnik gewinnt in der Polymerforschung weiter an Bedeutung. So wird in Schkopau bei Halle im Frühjahr 2005 das Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für Polymersynthesen und -verarbeitung seine Arbeit aufnehmen. Dieses gemeinsame Unternehmen der Fraunhofer-Institute Angewandte Polymerforschung und Werkstoffmechanik wird moderne rechnergestützte Methoden für die Ermittlung von Reaktionstechnik- und Bauteildaten nutzen.

Nicht zuletzt weisen die steigenden Ölpreise auf die Notwendigkeit hin, für erdölbasierte Produkte Ersatz zu entwickeln. Unser Forschungsbereich »Native Polymere« hat gerade mit dieser Zielrichtung auch wieder im vergangenen Jahr sehr erfolgreich gearbeitet.

Die an diesen Beispielen verdeutlichte Vielfalt der Nutzung der Polymere – im alltäglichen Leben und in heutigen und zukünftigen Produkten der Hochtechnologie – macht eine dauerhafte engagierte Forschungs- und Entwicklungstätigkeit – also kreative Pionierarbeit – erforderlich. Alle genannten Aspekte des Material- bzw. Polymereinsatzes finden sich in verschiedener Weise in den Arbeiten des Fraunhofer IAP wieder.

Die vielfältige Nutzung der Chemie in wirklich jedem Bereich unseres Lebens hat uns allen Wohlstand und der chemischen Industrie in Deutschland bemerkenswerte Erfolge gebracht. Gern haben wir – wie im vergangenen Jahr – an diesem Erfolg teilgehabt und auch in den kommenden Jahren sind wir mit Begeisterung »Pioneers in Polymers«.



An dieser Stelle bedanken wir uns bei unseren Kunden und Förderern, bei unseren Kuratoren und allen FuE-Partnern für das uns entgegengebrachte Vertrauen und die zahlreichen fruchtbaren Kooperationen. Wir danken auch dem Vorstand, den Mitarbeitern der Zentrale der Fraunhofer-Gesellschaft und den Mitgliedern des Fraunhofer-Verbunds Werkstoffe/Bauteile für die gute Zusammenarbeit. Auch im Jahr der Chemie 2003 hatte unser Erfolg viele Väter.

Dr. Ulrich Buller, Golm im Mai 2004

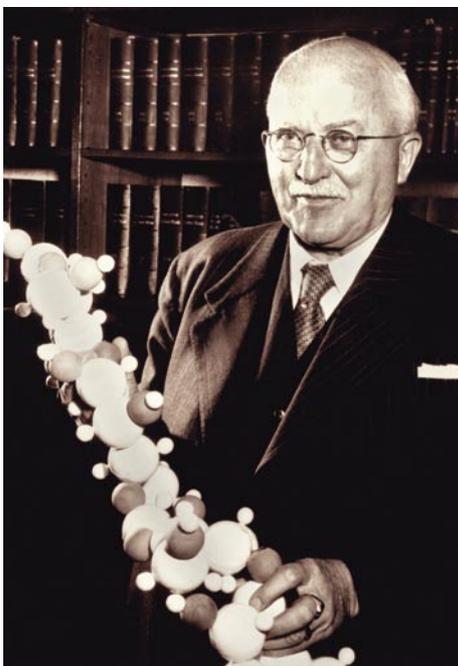


## Das Jahr der Chemie

### In Erinnerung an Hermann Staudinger (1881–1965)

Das vergangene Jahr der Chemie 2003 nehmen wir zum Anlass, an einen Wegbereiter der Polymerforschung zu erinnern.

Vor 50 Jahren, am 10. Dezember 1953, erhielt Professor Hermann Staudinger den Nobelpreis »for his discoveries in the field of macromolecular chemistry«.



Das Konzept – das Staudinger bereits 1920 in einer Arbeit veröffentlicht hatte – war einfach: kleine Moleküle werden wie Perlen in einer Perlenkette chemisch miteinander verknüpft und bilden Riesenmoleküle. Staudinger nannte sie Makromoleküle. Er trat damit gegen eine gängige Lehrmeinung an, welche große Moleküle als Kolloide und Aggregate von kleinen Molekülen für möglich hielt. Staudinger stiftete eine schöpferische Konfusion – und löste, allem Unverständnis und Unwillen zum Trotz, die Entwicklung einer neuen Wissenschaft aus. Mit enormen fachlichen Fähigkeiten, Hartnäckigkeit und Mut überzeugte er die Fachwelt von der Existenz der synthetischen Makromoleküle. Anfang der 30er Jahre war die Einsicht seiner Kollegen dann unausweichlich: in vielen Labors rund um die Welt nahm man die Forschung an Polymeren auf, das Kunststoffzeitalter war eingeläutet. Und die sich parallel entwickelnden Biowissenschaften, speziell die aufkommende Molekularbiologie nahmen Staudingers Makromoleküle als grundsätzlich an.

Hermann Staudinger hatte sein Leben lang die Vision und den Wunsch, Polymer- und Biowissenschaften zu vereinen. Heute haben synthetische Polymere als funktionelle Makromoleküle, als Composit- und Hybrid-Materialien, als Co- und Terpolymere im biologischen Bereich längst Interesse gefunden. Der nächste Schritt ist gegenwärtig sichtbar: polymere medizinische Wirkstoffe – synthetische Makromoleküle als Zellbestandteile und synthetische Polymere als Pharmaka.

Hermann Staudinger hat übrigens »Polymere« als Begriff nie anerkennen wollen. Wir – ein Fraunhofer-Institut, das explizit Polymerforschung betreibt – sehen uns dennoch in der Nachfolge dieses wissenschaftlichen Pioniers.





# Inhaltsverzeichnis



## ■ Das Institut

Vorwort	3
Das Jahr der Chemie	4
Fraunhofer-Forschung 2003	8
Kuratorium	9
Das Institut in Zahlen	10
Organigramm des Instituts	11
Laborausstattung	12



## ■ Native Polymere

Celluloseforschung im Fraunhofer IAP	14
Stärke – Biopolymer für die industrielle Nutzung	17
Anwendungen, Dienstleistungen	18
Wärmeformbeständige Commodity-Verbundwerkstoffe	20
Spunlaid Nonwovens aus Cellulose	21
Faseranteilsbestimmung an Cellulose-Polypropylen-Compositen	22
Celluloseaktivierung mit harnstoffhaltiger Natronlauge	24
Anti-Graffiti-Materialien	26
Phosphatgruppenhaltige Stärkepolyelektrolyte	27
Herstellung hydrophober Stärkeester	28
Einsatz von Stärke in der Papierindustrie	30



## ■ Funktionale Polymersysteme

Neuartige Polymersysteme für optische Technologien, Polymerelektronik und biologische Funktionen	32
Anwendungen, Dienstleistungen	37
Struktur und optische Filtereigenschaften von porösen Polytetrafluorethylen-Folien	38
Schichtabscheidung mit dem $\mu$ -Jet	40
Nematische Flüssigkristall-Gläser	42
Organische Solarzellen	44
Regulierung von Licht und Wärme	46
Diffraktive und refraktive optische Elemente durch holographische Bestrahlung	48

## ■ Synthese- und Polymertechnik

Verfahrenstechnik und Synthese	50
Anwendungen, Dienstleistungen	55
Polyamide	56
Mikrokapseln aus Chitosan	58
Resorbierbare Implantate für die Humanmedizin	60



## ■ Wasserbasierende Polymersysteme

Wasserbasierende Polymersysteme	62
Anwendungen, Dienstleistungen	65
Neue Aktivstoffe mit ungewöhnlichen Eigenschaften	66
Molekulare Analytik wasserlöslicher Polymere	68
Von Polymerkolloiden zu photonischen Materialien	70
Neue, umweltverträgliche polymere Flockungshilfsmittel	72
Nanotechnologie für Life-Science	74



## ■ Pilotanlagenzentrum

Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für Polymersynthesen und -verarbeitung	76
--	----



## ■ Namen, Daten, Ereignisse

»Windeln, Farben und Displays: Tag der offenen Türen«	80
Umzug in Adlershof	82
Der Fraunhofer-Verbund »Polymere Oberflächen – POLO«	83
Der Fraunhofer-Verbund Werkstoffe/Bauteile	84
Habilitationen	85
Promotionen	86
Wissenschaftliche Zusammenarbeit	89
Publikationen und Präsentationen	91
Messen	96
Patente	97
Impressum	98





## Fraunhofer-Forschung 2003

### Die Fraunhofer-Gesellschaft

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

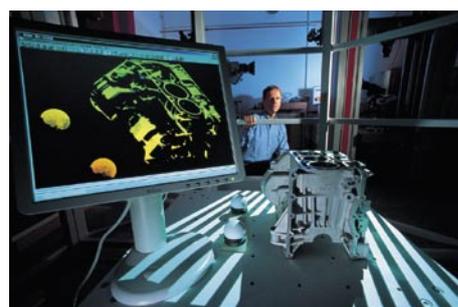
Mit technologie- und systemorientierten Innovationen für ihre Kunden tragen die Fraunhofer-Institute zur Wettbewerbsfähigkeit der Region, Deutschlands und Europas bei. Dabei zielen sie auf eine wirtschaftlich erfolgreiche, sozial gerechte und umweltverträgliche Entwicklung der Gesellschaft.

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

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

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

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



## Kuratorium



### Mitglieder des Kuratoriums

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

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

*Herr Prof. Dr. W. Arlt*  
Loxstedt

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

*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, Institut für Physik, Potsdam

*Herr Prof. Dr. G. M. Lindhauer*  
Bundesanstalt für Getreide, Kartoffel-  
und Fettforschung, Institut für Getreide-,  
Kartoffel- und Stärketechnologie,  
Detmold. Die BAGKF ist zum 1.1.2004  
in die Bundesforschungsanstalt für Er-  
nährung und Lebensmittel (BFEL) über-  
gegangen.

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

*Herr Prof. Dr. R. Mitzner*  
Potsdam

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

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

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

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

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

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

*Herr Prof. Dr. A.-D. Schlüter*  
Eidgenössische Technische Hochschule  
Zürich, Institut für Polymere

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

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

*Herr Dr. G. H. Vitzthum*  
Obernburg



# Das Institut in Zahlen

## Betriebshaushalt

Der Betriebshaushalt betrug im Jahr 2003 etwa 8,7 Mio Euro. Gegenüber dem Vorjahr stieg er um 0,2 Mio Euro.

## Ertragsstruktur

Die Wirtschaftserträge im Jahr 2003 betragen 2 853 T Euro. Das entspricht 32,6 % des Betriebshaushaltes.

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

Wirtschaftserträge	2 853
Forschungsförderung DFG	101
Vertragsforschung BMVEL/FNR	811
Vertragsforschung BMBF	1 247
Vertragsforschung BMWA	676
Vertragsforschung EU und andere öffentliche Auftraggeber	507
Sonstige Erträge	21
Grundfinanzierung	2 530

## Investitionshaushalt

Das Investitionsvolumen betrug insgesamt 4,2 Mio Euro, davon wurden 4,1 Mio Euro für das Pilotanlagenzentrum in Schkopau verwendet. Etwa 0,1 Mio Euro waren normale und strategische Investitionen.

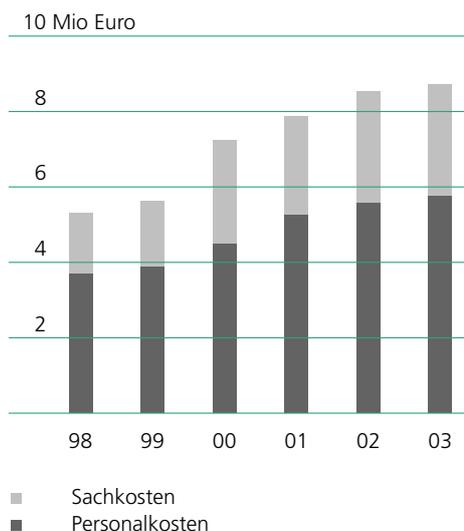
## Mitarbeiterentwicklung

Ende 2003 waren im Fraunhofer IAP insgesamt 158 Personen beschäftigt.

Stammpersonal	113
davon	
Wissenschaftliche Mitarbeiter	56
Technische Mitarbeiter	45
Verwaltung	12
Nachwuchs	45
davon Doktoranden	12
Auszubildende	14
Hilfskräfte	18
Praktikanten	1

## Betriebshaushalt 2003 (in Mio Euro)

Sachkosten	2 927
Personalkosten	5 819

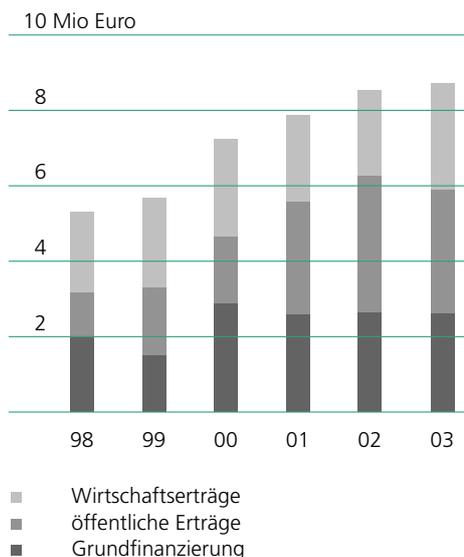


Betriebshaushalt 2003

## Kontakt



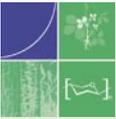
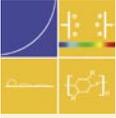
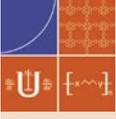
Verwaltungsleiter  
 Dipl.-Ing. Jürgen Koehler  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 11 14  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00  
 E-Mail: juergen.koehler@iap.fraunhofer.de



Ertragsstruktur 2003

# Organigramm

Stand 01.05.2004

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



## Laborausstattung

### Analytik

#### *Chemische Analyse*

- Geräte zur Elementaranalyse (C,H,N,S,O)
- Induktiv gekoppeltes Plasma optischer 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, Ultrazentrifuge, Feldflussfraktionierung-MALLS, statische Lichtstreuung
- Präparative Molmassenfraktionierung
- Membranosmometer, Dampfdruckosmometer, Partikelelektrophorese Partikelgrößenanalyse

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

### Strukturanalyse von Lösungen und Festkörpern

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

## Geräte zur physikalischen Charakterisierung

- Messplatz zur Piezoelektrizität
- Messplätze für nichtlineare optische Eigenschaften
- Elektrolumineszenz-Messplatz
- Spektroskopisches Ellipsometer
- Lasertechnik
- 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

## Mechanische Prüfung

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

## Polymersynthese und -derivatisierung

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

## 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)
- Ellipsometer

## Polymerverarbeitung

- Verarbeitung von Polymeren und Polymerlösungen
- Einrichtungen zur kleintechnischen Herstellung und Verformung thermoplastischer Kunststoffe
- Nassspintechnik 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
- 5-Schicht-Flachfolien-Extruderanlage
- Berghofzellen zur Latexreinigung (bis zu 2 l)



## Celluloseforschung im Fraunhofer IAP

### Cellulose, ein bedeutender natürlicher Rohstoff

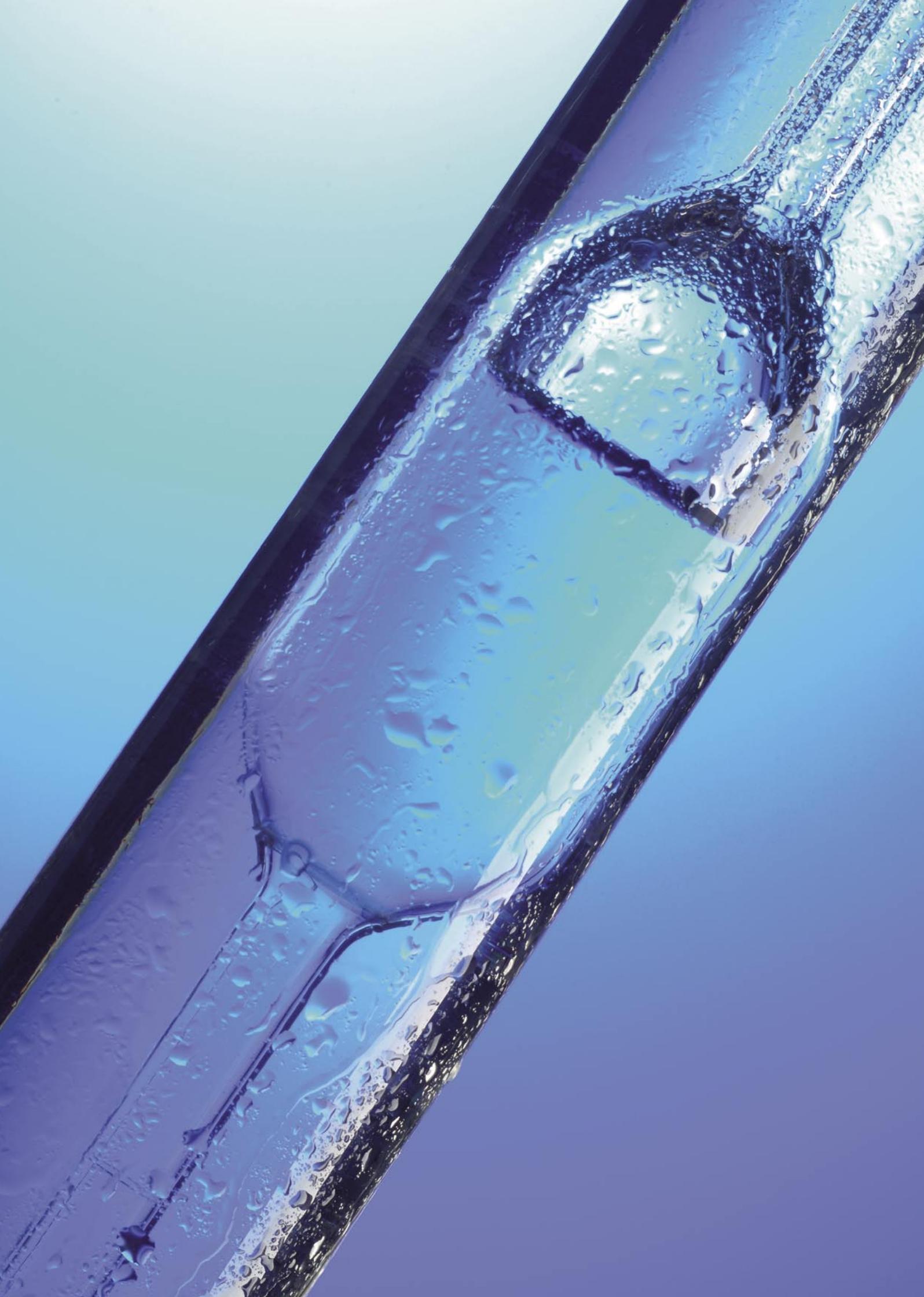
Cellulose ist das am häufigsten vorkommende Biopolymer auf der Erde und mit einer Bildungsrate von etwa 1,5 Billionen Tonnen jährlich der global bedeutendste nachwachsende Rohstoff. Cellulose als Hauptbestandteil der pflanzlichen Gerüstsubstanz weist hervorragende molekulare Eigenschaften auf und einen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

### Celluloseregenerattechnologien

Einen Schwerpunkt der Arbeiten des IAP stellen Celluloseregenerattechnologien dar, wobei neben dem Viskoseverfahren umweltfreundliche Alternativen wie die Lyocelltechnologie und das Carbamatverfahren zur Herstellung von Fasern, Folien und Vliesstoffen im Auftrag der Industrie weiterentwickelt werden. Da Celluloseregeneratfasern und Wursthüllen heute weltweit noch überwiegend nach der Viskosetechnologie hergestellt werden, ist das Fraunhofer IAP als Erfahrungsträger für Fragen des Rohstoffeinsatzes, nach Detailverbesserungen oder optimalen Chemikalieneinsatz weiterhin gefragt. Auf der Grundlage des umweltfreundlichen Lyocellverfahrens wurde im Fraunhofer IAP erstmals die Möglichkeit der Herstellung von Blasfolien aus Cellulose aufgezeigt und als eine neue Technologie zur Herstellung von Wursthüllen bis zur Überführungsreife vorangetrieben. Die Entwicklung weiterer Produkte wie Verpackungsfolien oder Membranen nach dem Lyocell-Blasextrusionsverfahren wird angeboten. In Kooperation mit der Industrie wurde das Cellulosecarbamatverfahren zum umweltfreundlichen »Revamping« bestehender Viskosefabriken entwickelt und im industriellen Maßstab erprobt.

### Spunbond Nonwovens

Cellulosefasern eignen sich aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften hervorragend für Vliesstoffe als einer überdurchschnittlich wachsenden Materialklasse. Auf der Basis des Carbamatverfahrens wurde im Fraunhofer IAP das Grundprinzip zur Herstellung von spunlaid/spunbond Nonwovens erarbeitet und zum Patent angemeldet (siehe Einzelbeitrag). Zusammen mit Industriepartnern wird gegenwärtig an einer umsetzbaren Lyocell-basierten meltblown Nonwovens-technologie gearbeitet.





## Cellulosefaserverstärkte Kunststoffe

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

## Salzhydratschmelzen als unkonventionelle Reaktionsmedien

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

## Spezialprodukte aus Cellulose und weiteren Polysacchariden

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

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

## Strukturcharakterisierung

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

## Stärke – Biopolymer für die industrielle Nutzung

### Die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten der Stärke

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

### Stärkeforschung am IAP

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

### Forschungsverbund II »Modifizierte Stärke«

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

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

## Forschungsbereich Native Polymere – Anwendungen, Dienstleistungen

### Celluloseprodukte

- Bioabbaubare Hochabsorber für Hygieneartikel und Kosmetik
- Blutverträgliche oder gerinnungsfördernde Additive und Beschichtungen für die Medizin
- Biokompatible Symplex-Kapseln für Biotechnologie und Pharmazie
- Symplex-Membranen für destillationsfreie Lösungsmitteltrennung in der chemischen Industrie und der Lebensmittelindustrie
- Fibride und Filterhilfsmittel
- Flockungsmittel für Papierindustrie, Wasser- und Abwasserreinigung, Schlammwässerung und -verdickung
- Viskositätsregulatoren und Dispersionsstabilisatoren für Kosmetik-, Lebensmittel-, Farb-, Baustoffindustrie sowie die chemische Industrie
- Klebemittel für Holzfaserverplatten
- Selektive Trägersysteme und Trennmaterialien, 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
- Modifizierung für Mikroverkapselung
- vernetzte Stärke
- Pharmaindustrie: Tablettierhilfsmittel, Mikroverkapselung
- Stärkederivate zur Folienherstellung

### Verfahrensentwicklung

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

### Verfahrenstechnik und Know-how zur Materialherstellung

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

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

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

- Filamentgarne und Stapelfasern

#### *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 / 568 - 18 15  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 38 15  
 E-Mail: fink@iap.fraunhofer.de

### Abteilungen:

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

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

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

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

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

# Wärmeformbeständige Commodity-Verbundwerkstoffe

## Reifencord statt Glas

Die Verwendung von hochfesten cellulosischen Spinnfasern (Reifencordfasern) als Verstärkungskomponente in thermoplastischen Spritzguss-Compounds, insbesondere in Verbindung mit Polypropylen, hat sich als vielversprechende Alternative zur Glasfaserverstärkung erwiesen [1]. Mit den im Fraunhofer IAP entwickelten Verbundwerkstoffen werden Nachteile der Glasverstärkung wie hohe Dichte (2,5 g/cm<sup>3</sup> gegenüber 1,5 g/cm<sup>3</sup>), hohe Abrasivität, sowie schlechte Recycelbarkeit überwunden, wobei Festigkeiten und Schlagzähigkeiten erreicht werden, die das Kurzglasfaser-Niveau übertreffen. Der »weichere« Charakter der Cellulose-Spinnfaser (Viskose-Typ) führt jedoch zu Einbußen in der Steifigkeit des Verbundes und zu einer geringeren Wärmeformbeständigkeitstemperatur (HDT), die für eine Reihe von Anwendungen (z.B. Automobilbau) über 100 °C liegen muss.

## HDT erhöhen – Drei Wege

Zur Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit wurden drei Wege eingeschlagen und Compounds nach dem Pultrusionsverfahren [1] hergestellt. Die mechanischen Eigenschaften wurden an Spritzguss-Normprüfkörpern ermittelt (Tabelle 1).

1. Änderung des cellulosischen Fasertyps von Viskose-Reifencord (Cordenka 700) zum höher-moduligen Lyocell-Typ (Tencel):

Gegenüber dem Ausgangsverbund mit Reifencord führt die Verwendung der Tencel-Faser zu einer Steigerung der Steifigkeit um 30 % und einer Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit auf 134 °C. Für diese Größen werden die besten Werte der ganzen Reihe erhalten. Jedoch sinkt die Schlagzähigkeit

(ungekerbt) auf die Hälfte, während die Festigkeit nur leicht abnimmt.

2. Verwendung von Fasermischungen aus Cordenka plus cellulosischen Naturfasern (z. B. Jute) oder Tencel: Fasermischungen mit Jute oder Tencel haben den gewünschten Effekt: die HDT-Werte liegen über 100 °C, die Steifigkeit erhöht sich leicht und die Einbußen an Schlagzähigkeit bleiben unter 10 %. Gegenüber reinem Tencel erweist sich die Cordenka-Faser wiederum als ausgezeichnete Schlagzäh-Modifikator.
3. Hinzufügen von anorganischen Füllstoffen (z. B. Talkum) zur Matrix: Auch gezielte Modifikationen der Matrix führen zu dem gewünschten Effekt. Nach dem Verbund mit reiner Tencel-Faser werden die besten Werte für Steifigkeit und HDT bei der Probe mit 10 % Talkum erreicht. Die Schlagzähigkeit nimmt um gut 15 % ab, bleibt aber mit 71 kJ/m<sup>2</sup> auf hohem Niveau.

## Fazit

Durch die Verwendung von cellulosischen Fasermischungen und die Modifikation der Matrix mit anorganischen Füllstoffen kann ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil erreicht werden. Mit den geschilderten Möglichkeiten hat man ein Instrumentarium an der Hand, das die gezielte Einstellung der erforderlichen Eigenschaften für die jeweilige Anwendung über Änderungen in der Rezeptur erlaubt.

Charakteristik	Festigkeit [MPa]	Modul [GPa]	Charpy (fU) [kJ/m <sup>2</sup> ]	HDT-A [°C]
25% Cordenka	72	2,7	85	80
25% Tencel	66	3,6	36	134
22% Cordenka+8% Jute	70	3,1	76	106
18% Cordenka+7% Tencel	65	2,8	80	105
25% Cordenka+10% Talkum	68	3,2	71	117

Tabelle 1 Mechanische Eigenschaften von Polypropylen Spritzguss-Compounds verschiedener Zusammensetzungen

## Kontakt



Dr. Johannes Ganster

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

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

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

Dr. habil. Hans-Peter Fink

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

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

E-Mail: fink@iap.fraunhofer.de

## Förderung

Forschungsmittel der Marktorientierten Strategischen Vorlaufforschung, MAVO der Fraunhofer Gesellschaft

## Kooperation

Faurecia SAI Automotive SAL GmbH

## Literatur

[1] P. Weigel, J. Ganster, H.-P. Fink, J. Gassan, K. Uihlein: Polypropylen-Cellulose-Compounds Hochfeste Cellulosefasern verstärken Spritzgussteile. Kunststoffe 92 (2002) S. 95–97

## Spunlaid Nonwovens aus Cellulose

### Neues, umweltfreundliches Spinnverfahren

Vliesstoffe oder Nonwovens sind aus vielen Bereichen des Lebens (Hygiene, Medizin, Haushalt, Industrie) heute nicht mehr wegzudenken. Cellulosefasern mit ihren ausgezeichneten Eigenschaften (Saugfähigkeit, Weichheit, Festigkeit etc.) spielen hierbei eine zunehmende Rolle. In Zusammenarbeit mit der Zimmer AG wurde im Fraunhofer IAP ein umweltfreundliches Spinnverfahren auf der Basis von Cellulosecarbamat entwickelt, mit dem Filamentgarne und Stapelfasern produziert werden können [1, 2]. Hier-von ausgehend wurden die Grundlagen für ein Spinnvliesverfahren geschaffen, das die Herstellung cellulosischer spunlaid/spunbond Nonwovens ermöglicht.

### Carbamatsynthese und Spinnlösung

Cellulosecarbamat wird durch die Reaktion von Cellulose mit Harnstoff erzeugt, wobei im geschützten CarbaCell®-Verfahren die Umsetzung bei Temperaturen um 140°C in einem inerten organischen Lösungsmittel erfolgt. Neben diesem inzwischen optimierten Verfahren wurden auch alternative Syntheseverfahren im Knetzer und im Extruder aufgezeigt. Bei allen Syntheseverfahren können Carbamate mit Stickstoffanteilen zwischen ca. 2,0 und 4,5 % hergestellt werden, die in Natronlauge aufgelöst werden und nach Filtration und Entgasung der Spinnlösung verarbeitet werden.

### Spinnvlies-technologie

Zur Herstellung von spunlaid Nonwovens aus Cellulosecarbamatlösung wurde eine Laboranlage aufgebaut, deren Prinzip in Abb. 1 dargestellt ist. Grundelemente der Anlage sind ein temperierbarer Spinnkessel, eine Spinnpumpe, eine Multi-Loch

Düse, das Fällbad, Abzugs- und Reckgalletten sowie Regenerierungs- und Wasch-stufen. Kernstück der Anlage ist eine Verwirbelungsdüse zur Ablage des aus einer großen Anzahl von Einzelfilamenten bestehenden Spinnkabels in Wirrlage auf einem Transportband. Das abgelegte Vlies wird durch Wasserbesprühung gewaschen und bei Bedarf mittels üblicher Verfahren für Nassvliese nachbehandelt. Die Zersetzung des Cellulosecarbamats (Regenerierungsstufe) kann grundsätzlich vor der Verwirbelungsdüse oder danach erfolgen. Natürlich können auch unzer-setzte Cellulosecarbamatliese mit hervor-ragenden Absorptionseigenschaften für spezielle Anwendungen erzeugt werden.

Zur Herstellung von Nonwovens aus Cellulosecarbamat mit unterschiedlichen Eigenschaften (Porosität, Feinheit, Flächenge-wicht, mech. Eigenschaften) wurden u. a. die Spinn-geschwindigkeit (10–30 m/min) und die Fällbadzusammensetzung variiert. Die Vliesbildung war unter allen ein-gestellten Varianten möglich, d. h. der Prozess ist stabil in einem weiten techno-logischen Parameterbereich. Es wurden Vliese mit Flächengewichten zwischen 100 und 200 g/m<sup>2</sup> und Festigkeiten zwischen 1 und 3 kN/m<sup>2</sup> erzeugt, die Einzel-filamente weisen dabei eine Feinheit von 1–3 dtex und Festigkeiten zwischen 10 und 20 cN/tex auf. Zur Verbesserung der Homogenität des Vlieses ist die Ablage nach der Verwirbelung noch weiter zu optimieren.

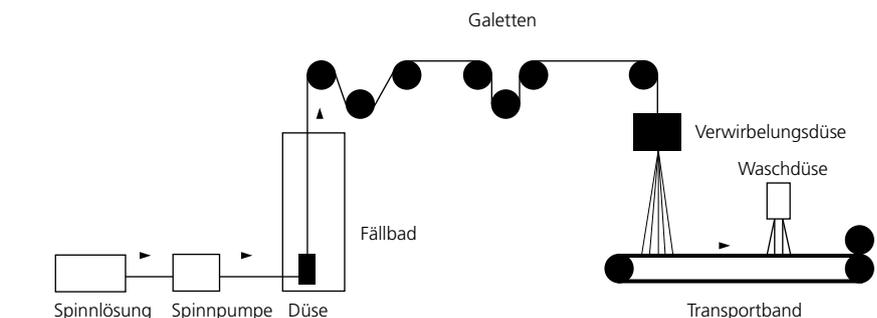


Abb. 1 Prinzipschema der Laboranlage

### Kontakt



Dr. habil. Hans-Peter Fink

Dr. Horst Ebeling

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

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

E-mail: fink@iap.fraunhofer.de

### Förderung

BMBF-Verbundvorhaben, FKZ 0330230  
FhG-internes MAVO-Programm »Neue Commodity-Materialien auf Polymerbasis«

### Patente

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

### Literatur

- [1] M. Voges, M. Brück, H.-P. Fink, J. Gensrich: The carbacell process – an environmentally friendly alternative for cellulose man-made fibre production. Proceedings of the Akzo-Nobel Cellulosic Man-made Fibre Seminar, Stenungsund, 2000  
[2] H.-P. Fink, J. Gensrich, E. Schaaf, R. Rihm: Schwefel- und schwermetallfreie Herstellung von Cellulose regeneratfasern nach dem Cellulosecarbamatverfahren. Teilaufgabe Prozess- und Produkt-optimierung. Abschlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt FKZ 0330230, Fraunhofer IAP, Nov. 2003

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



# Faseranteilsbestimmung an Cellulose-Polypropylen-Compositen

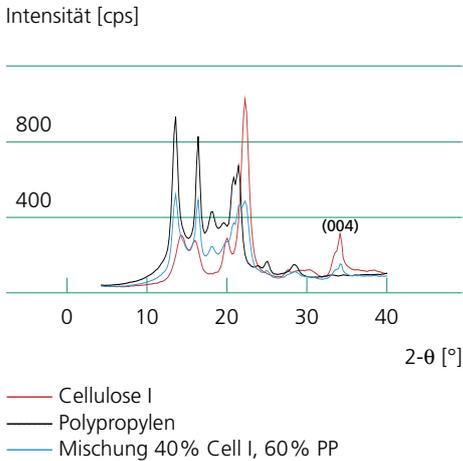


Abb. 1 Röntgenweitwinkelstreuksuren von Cellulose I und Polypropylen (Eckproben) sowie die Streukurve einer Modellmischung 40 % Cell-I, 60 % PP

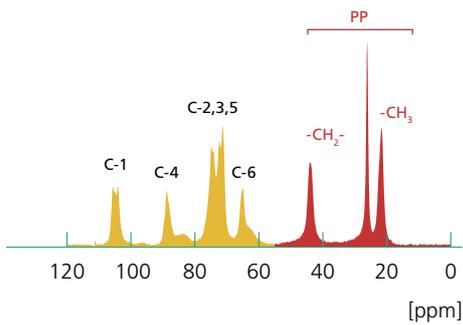


Abb. 2 Hochaufgelöstes <sup>13</sup>C-CP/MAS-NMR-Spektrum einer Cellulose/PP-Mischung (80 Masse-% Cellulose I)

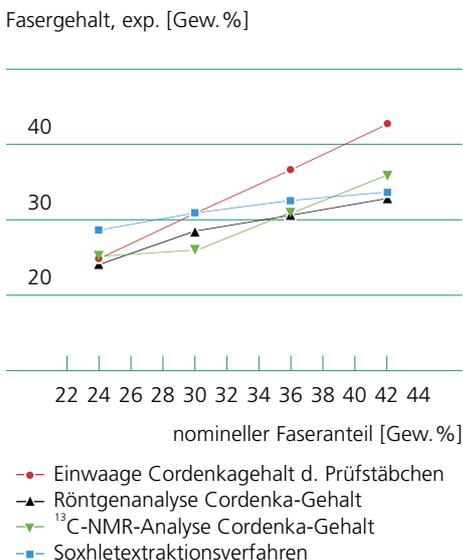


Abb. 3 Quantitative Bestimmung des Faseranteils von Verbundmaterialien mit unterschiedlichen Methoden

## Cellulosefasern zur Verstärkung von Kunststoff

Gegenwärtig wird intensiv nach Möglichkeiten gesucht, Glasfasern als Verstärkungsmaterial in Thermoplasten durch organische Fasern zu ersetzen. Besonders geeignet erscheinen hierbei Cellulosefasern, die als Naturfasern oder man-made Cellulosefasern (Rayon, Reifencord) zur Verfügung stehen. Von besonderer Bedeutung für die Eigenschaften faserverstärkter Kunststoffe sind neben den Fasergrundeigenschaften der Anteil der Fasern und die Faserlängenverteilung. Im Fall von Glasfasern kann der Faseranteil durch Veraschung des Kunststoffes ermittelt werden, ein Verfahren, das sich bei cellulosischen Fasern nicht anwenden lässt. Daher wurden neue Methoden entwickelt, die die Bestimmung von Faseranteil und Längenverteilung in Cellulosefaserverstärkten Kunststoffen, insbesondere Polypropylen, ermöglichen.

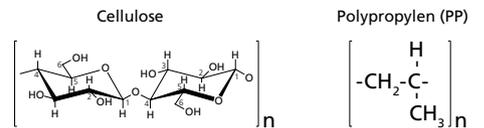
### Soxhletextraktionsverfahren

Mit dem Soxhletextraktionsverfahren ist es möglich, mit Hilfe eines geeigneten Lösemittels die Polypropylenmatrix des Verbundmaterials herauszulösen, ohne dass die Cellulosefasern angegriffen werden. Hierbei wird in der Soxhletapparatur das Polypropylen in dem Lösemittel Dekalin in einem mehrstufigen Prozess gelöst und das unlösliche Fasermaterial abfiltriert, getrocknet und gewogen. Zusätzlich zur Faseranteilsbestimmung kann die Verteilung der Faserlängen unter dem Mikroskop mit Hilfe einer Bildbearbeitungssoftware ermittelt werden.

### Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Mittels WAXS kann eine quantitative Phasenanalyse durchgeführt werden, wenn die in einer Mischung vorhande-

nen Komponenten unterschiedliche kristalline Strukturen und damit unterschiedliche Röntgenstreuksuren aufweisen. Bei Cellulosefasern ist zwischen den kristallinen Modifikationen Cellulose I (Naturfasern) und Cellulose II (CRF) zu unterscheiden. Die kristalline Struktur von Polypropylen hängt von den Verarbeitungsbedingungen ab, wobei im Rahmen von Compoundierung und Spritzguss im wesentlichen die  $\alpha$ -Modifikation auftritt.



### Superposition und Ausgleich der gesamten Streukurve

Voraussetzung dieser Auswertemethode ist, dass von der Probe mit unbekanntem Faseranteil  $x$  Faserart und Matrixmaterial bekannt sind und sie als reine Phasen vermessen werden können (Eckproben). Abbildung 1 zeigt als Beispiel die Streukurven von reiner Cellulose I und Polypropylen sowie die Streukurve einer Mischung dieser beiden Eckproben. Berechnet wird die Abweichung  $\sigma$  zwischen theoretischer und gemessener Intensität, die in einem Least-Squares-Verfahren mittels Software minimiert wird. Das Minimum von  $\sigma(x)$  liefert den gesuchten prozentualen Anteil  $x$  der Eckprobe  $a$  in der Probe.

### Peakhöhenauswertung

Die intensitätsstarken Hauptreflexe von Polymeren liegen meist in einem sehr engen  $2\theta$ -Winkelintervall, so dass es häufig zu Koinzidenzen kommt. Zeigt jedoch eine Phase eines Zweiphasensystems einen starken Reflex bei einem  $2\theta$ -Winkel, der nicht von einer Interferenz der anderen Komponente beim gleichen  $2\theta$ -Winkel überlagert wird, kann durch einen Peak-

höhenvergleich dieses Reflexes der unbekannt Probe und der reinen Eckprobe der gesuchte Anteil ermittelt werden. Im Fall des Modellsystems Cellulose I / PP eignet sich die gut aufgelöste (004)-Interferenz (keine Koinzidenz mit PP-Reflexen) dazu, den Cellulose I (Naturfaser)-Gehalt zu bestimmen (Abb. 1).

### <sup>13</sup>C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie

Aus einem NMR-Spektrum ist die Zusammensetzung einer unbekannt Probe über das molare Verhältnis der Komponenten bestimmbar, das sich z. B. aus dem Verhältnis der summierten jeweiligen Linienintensitäten der Komponenten ergibt. Vorausgesetzt wird, dass die Linienintensität der Häufigkeit des jeweiligen Kerns in der Probe proportional ist. In Abbildung 2 ist ein charakteristisches <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum von Cellulose und PP dargestellt, in dem die getrennten Linien für C-1, C-4 und C-6 der Anhydroglucoseeinheit der Cellulose und drei Linien für PP (-CH<sub>2</sub>-, =CH- und -CH<sub>3</sub>) erkennbar sind.

Das molare Verhältnis MV von PP zu Cellulose für die Ermittlung der Zusammensetzung der Probe kann über die Flächen einzelner Linien aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ermittelt werden. Aus dem molaren Verhältnis lässt sich der Masseanteil Cellulose gemäß folgender Gleichung ermitteln:

$$\text{Masse\%}_{\text{Cell.}} = \frac{100}{1 + \frac{M_{\text{PP}} * MV_{\text{PP/Cell.}}}{M_{\text{Cell.}}}}$$

### Ergebnisse und Methodenbewertung

Zur Entwicklung der Röntgen- und NMR-Auswertemethodik wurden Cellulose/PP-Modellmischungen mit steigendem Celluloseanteil in 10 % Schritten hergestellt. Hierzu wurde mikrokristalline Cellulose der Modifikationen I und II eingesetzt.

Als Ergebnis dieser Untersuchungsreihe gelang es nach methodischen Anpassungen, den Anteil mikrokristalliner Cellulose I in den Pulvermodellmischungen mit WAXS und NMR-Spektroskopie sehr genau zu bestimmen. Bei der Bestimmung des mikrokristallinen Cellulose II-Anteils wird mit beiden Methoden ein systematisch zu hoher Cellulose-Gehalt ermittelt. Die geglätteten Eichkurven liefern hier die Grundlage für eine Korrektur der an realen Systemen ermittelten Fasergehalte. Die an realen Verbundmaterialien (CRF/PP-Prüfstäbchen mit variiertem Faseranteil) gewonnenen Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Methoden der Röntgenwinkelstreuung, der NMR-Spektroskopie und das Soxhletextraktionsverfahren eine gute Übereinstimmung bei der Anteilsbestimmung der Cellulose regeneratfasern zeigen.

Systematische Abweichungen vom nominellen Fasergehalt lassen auf Abweichungen des Fasergehaltes der Prüflinge von der Einwaage schließen. Zu berücksichtigen ist weiterhin der unterschiedlich hohe Celluloseanteil des eingesetzten Fasermaterials (Naturfasern oder Cellulose regeneratfasern). Insgesamt können mit den hier vorgestellten Verfahren effektive Methoden zur Bestimmung von Cellulosefaseranteil und Längenverteilung angeboten werden.

### Kontakt



**Dr. Andreas Bohn**  
Dr. Manfred Pinnow  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 18 17  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 38 15  
E-mail: fink@iap.fraunhofer.de

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

### Förderung

MAVO-Vorhaben »Neue Commodity-Materialien«  
InnoRegio, Rio e.V. »Naturfaserverstärkte Spritzgussmaterialien«

## Celluloseaktivierung mit harnstoffhaltiger Natronlauge

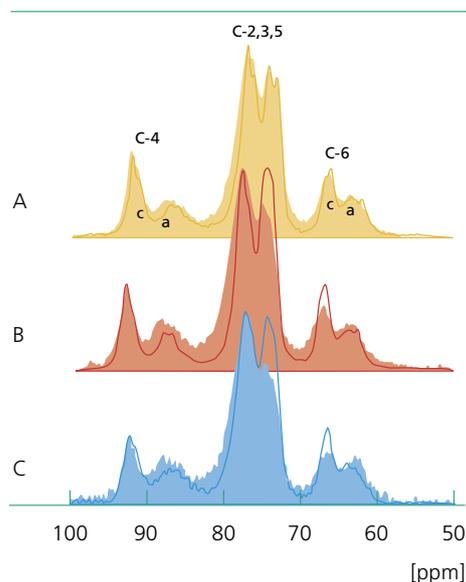


Abb. 1  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektren (Ausschnitt): Aktivierung von Zellstoffen durch harnstoffhaltige Natronlauge

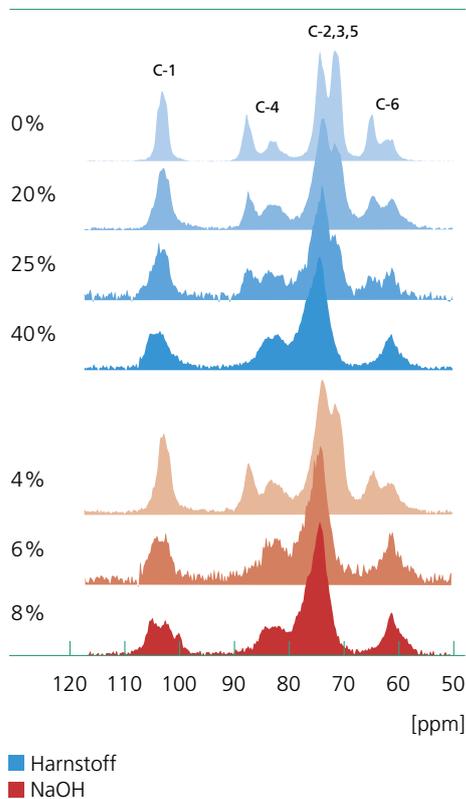


Abb. 2  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektren: Aktivierung des Zellstoffes Borregard mit harnstoffhaltigen Natronlauge

### Natronlauge differenziert Cellulosematerialien

Durch die Behandlung von Cellulose mit Natronlauge wird in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration der Ordnungsgrad verringert oder die Cellulosemodifikation verändert. Die dabei gebildete Alkalicellulose stellt eine aktivierte Form der Cellulose dar und wird als reaktive Vorstufe zur Derivatisierung industriell eingesetzt. Unterschiedliche Cellulosematerialien wie z. B. Zellstoff und Linters werden bei gleicher Konzentration der Natronlauge verschieden stark aktiviert. Das nutzt man u. a. zur Charakterisierung und Differenzierung der verschiedenen Cellulosematerialien. Natriumhydroxid ist relativ teuer und umweltbelastend. Die von uns gefundene Aktivierung mit einer weitgehenden Substitution des NaOH durch Harnstoff ist daher ökonomisch und ökologisch vorteilhaft.

### Harnstoffhaltige Natronlauge differenziert Cellulosematerialien besser

Wir fanden mittels  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-spektroskopischer Untersuchungen, dass eine wässrige Lösung aus 30 % Harnstoff und nur 4 % NaOH bei Zellstoffen eine Herabsetzung des Ordnungsgrades und eine partielle Umwandlung der Cellulosemodifikation bewirkt. Das Ausmaß dieser Veränderungen ist empfindlich abhängig von der Herkunft oder Vorbehandlung der Materialien. In Abbildung 1 sind drei Beispiele vorgestellt, wobei die NMR-Spektren der unbehandelten (dunkle Linie) bzw. mit einem Überschuss an Lösung behandelten Proben übereinander gezeichnet wurden. Die Kennzeichnungen c und a weisen auf die Anteile der Linien für C-4 und C-6 hin, die geordnete bzw. ungeordnete Strukturanteile repräsentieren. Durch den Vergleich der Intensitäten der Linien für C-2,3,5

und der schmalen Linie für C-6 kann man besonders leicht erkennen, dass die harnstoffhaltige Natronlauge bei Buckeye (A) wenig strukturelle Umwandlungen verursacht. Die Zellstoffe Borregard (B) und Modo Plus (C) werden dagegen erheblich und unterschiedlich stark verändert. Somit ist Buckeye VFC am schwersten und Modo MCD Plus am leichtesten für nachfolgende Derivatisierungen zu aktivieren.

### Komplexbildung durch Natriumhydroxid oder durch Harnstoff?

Die bei der Behandlung eines Zellstoffs mit harnstoffhaltiger Natronlauge NMR-spektroskopisch zu beobachtenden Strukturveränderungen sind folgendermaßen zu beschreiben: Bereits der Zusatz von kleinen Anteilen NaOH zu einer 30 %igen Harnstofflösung kann in Abhängigkeit vom verwendeten Zellstoff eine deutliche Verbreiterung einiger oder aller Linien hervorrufen (s. Abb. 1). Das bedeutet eine Abnahme des Ordnungsgrades. Bei weiterer Steigerung der NaOH-Konzentration setzt sich der Prozess der Ordnungsabnahmen fort. Oberhalb eines Anteils von 5 % NaOH der Harnstofflösung beginnt bei dem in Abb. 2 vorgestellten Zellstoff Borregard die partielle Auflösung. Das spiegelt sich im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum ausdrucksstark wider (s. Abb. 2), da infolge des verringerten Anteils von Cellulose mit Eigenschaften eines Festkörpers das Signal/Rausch-Verhältnis dramatisch schlechter wird. Das Profil des Spektrums ähnelt dem einer amorphen Cellulose. Erhöht man die NaOH-Konzentration über 6 % oder steigert bei konstanter NaOH-Konzentration die Harnstoffkonzentration (z. B. von 30 % auf 40 %), so bildet sich Material, das keinerlei Auflösungserscheinungen zeigt und dessen NMR-Spektrum auf eine Komplexbildung schließen lässt. Diese Vorgänge kann man anhand der Spektren in Abbildung 2 verfolgen, die

aus zwei Gruppen von NMR-Spektren besteht. Die obere Gruppe besteht aus Spektren, die durch Behandlung der Borregard-Proben mit Lösungen erhalten wurden, die konstant 6 % NaOH und von 20 % bis 40 % zunehmenden Anteil Harnstoff enthielten. Die Spektren im unteren Teil der Abbildung 2 resultieren dagegen aus Behandlungen der Proben mit Lösungen, die einen konstanten Anteil Harnstoff von 30 % enthielten und deren NaOH-Anteil bis 8 % gesteigert wurde. Durch Vergleich der Spektrengruppen der Abbildung 2 kann man feststellen: Sowohl die Erhöhung der NaOH-Konzentration als auch die Erhöhung der Harnstoffkonzentration führt zu einem sehr ähnlichen strukturellen Zustand, dessen NMR-Spektrum auf eine Cellulose/NaOH/Harnstoff-Komplexbildung schließen lässt.

### Harnstoffhaltige Natronlauge im Slurry-Prozess

Der Slurry-Prozess ist technologisch und hinsichtlich der resultierenden Derivateigenschaften sehr günstig. Um den Prozess zu optimieren, ist u. a. die Dosis an Aktivierungsreagenz zu minimieren. Die Zugabe zu geringer Mengen harnstoffhaltiger Natronlauge zu Cellulose (kein Überschuss), die in nichtwässrigem Medium suspendiert ist (Slurry-Verfahren), kann jedoch zu inhomogener Verteilung der Lauge innerhalb des Cellulosematerials oder zu nicht ausreichender Aktivierung führen, was nachteilig ist. Deshalb wurden diese Verhältnisse von uns untersucht, indem nach unterschiedlicher Beladung der Celluloseproben mit Lauge die  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektren gemessen wurden. Zur Beurteilung der Aktivierung wurden diese mit den Spektren der überschüssig mit Wasser und Lösung (7 % NaOH+30 % Harnstoff) beladenen Proben verglichen, d. h. mit den Spektren

von Cellulose I bzw. von dem Cellulosekomplex.

Obwohl die Probe mit 800g Lösung/mol Cellulose (AGU) nach visueller Beurteilung homogen benetzt ist, erkennt man im Spektrum noch erhebliche Anteile von Cellulose I. Diese sind erst nach einer Beladung mit ca. 1050g Lösung/mol Cellulose umgewandelt. Somit ist für eine vollständige Aktivierung nicht allein die homogene Benetzung der Cellulose entscheidend, sondern ebenfalls ein ausreichendes Angebot an Lösung.

Die Wirkungen von harnstoffhaltiger Natronlauge und ihre Anwendungsmöglichkeiten sind hiermit unvollständig beschrieben. Eine weitere praktisch wichtige Eigenschaft für Naturfasern ist die im Vergleich zu Natronlauge oder Harnstofflösung verstärkte und teilweise selektive Lösekraft.

### Kontakt



#### Dr. Jürgen Kunze

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

### Förderung

Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  
(FKZ 0330230) Cellulosecarbammatverfahren

## Anti-Graffiti-Materialien

### Wisch und weg für Wände

Jährlich werden Schäden in Millionenhöhe durch Graffitischmierereien an Häusern, Baudenkmälern, Brücken und öffentlichen Bauwerken registriert. Die Reinigung und/oder der Neuanstrich, wenn überhaupt möglich, verursachen riesige Kosten.

Gesamtziel unseres Projektes ist es, einen Beitrag zur Entwicklung eines umweltfreundlichen, temporären Anti-Graffiti-Schutzanstriches auf Basis von modifizierten Polysacchariden zu leisten. Hierdurch soll vor allem der sehr hohen Nachfrage nach geeigneten umweltfreundlichen Produkten zur Beseitigung von Graffitischmierereien Rechnung getragen werden.

### Sperr- und Schutzschichten ohne organischen Lösungsmittelleinsatz

Bereits vielfältige Versuche wurden unternommen, durch Sperr- und Schutzschichten Bauwerke gegen Graffiti-Verunstaltungen zu schützen bzw. ihre Reinigung ohne Schäden für das Mauerwerk und die Umwelt zu erleichtern. Die im Fraunhofer IAP in Entwicklung befindlichen Produkte basieren auf umweltfreundlichen, nachwachsenden Rohstoffen, die ohne organischen Lösungsmittelleinsatz auf das zu schützende Objekt aufgebracht werden können. Ein Polyelektrolytssystem auf der Basis von Cellulosederivaten und Chitosan wird in zwei bzw. drei Schichten auf den Untergrund aufgebracht. An der Berührungsfläche der beiden Schichten bildet sich eine semipermeable Membran, die den Erhalt der Luft- und Wasserdurchlässigkeit garantiert und sich positiv auf die Atmungsaktivität der Bauwerke auswirkt. Die unteren Schichten sind mit Wasser quellbar und dienen als Opferschichten bei der Graffitientfernung. Die obere

Schicht ist wasserabweisend und schützt die Quellschicht vor Feuchtigkeit und Regen. Die Entfernung der temporären Schutzschicht erfolgt mit Hilfe eines Hochdruckreinigers bei Wassertemperaturen von 60 °C unter Druck (40 bar).

### Für jeden Baugrund eine Beschichtung

Es wurden eine Vielzahl von Baugründen wie unglasierte Fliesen, Klinker, Sandstein, Eternit, Wärmedämmverbundsysteme und andere unter Einsatz der entwickelten Schutzschichten untersucht. Besonderes Augenmerk muss auf die Undurchlässigkeit für Graffiti-farben und Filzstifte gelegt werden, andererseits muss eine entsprechende Haltbarkeit der Schutzschichten gegenüber Witterungseinflüssen gewährleistet sein. Es gibt keine universelle Beschichtung für alle Baugründe, es muss mit einer ganzen Palette von Schutzmaterialien gearbeitet werden.

Durch Variation von Konzentration, Schichtdicke und Mischung wurden sehr positive Ergebnisse erreicht (siehe Abbildung). So kann Sandstein als ein – wegen seiner Porosität und hohen Saugfähigkeit – sehr diffiziles Material, nach Behandlung mit einem Schutzanstrich wieder völlig von Graffiti-Verunreinigungen gereinigt werden. Ähnlich verhält es sich mit Wärmedämmverbundsystemen (Abb. 1), die ebenfalls ein bei Graffiti-Verunreinigung sehr problematisches Material darstellen. Die Untersuchungen zur Langzeitwitterung sind noch nicht abgeschlossen.

### Kontakt



**Dr. Carola Fanter**

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

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

E-Mail: carola.fanter@iap.fraunhofer.de

### Förderung

Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL)

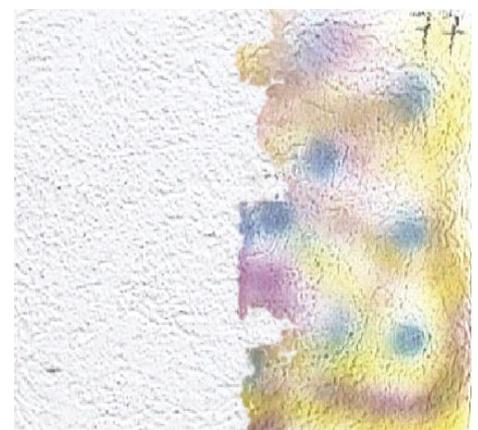
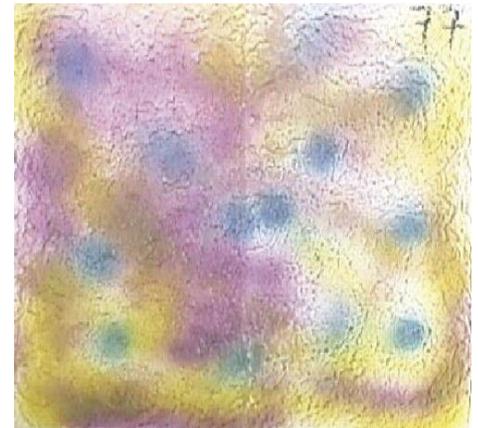


Abb. 1 (oben) – Wärmedämmplatte zur Hälfte mit Anti-Graffiti-Material behandelt und mit Graffiti-farbe bemalt

Abb. 2 (unten) – Wärmedämmplatte mit Hochdruckreiniger gereinigt (60 °C, 40 bar)

# Phosphatgruppenhaltige Stärkepolyelektrolyte

## Neue Stärkephosphate

Ziel der Untersuchungen ist die Synthese und Charakterisierung von phosphatgruppenhaltigen Stärkepolyelektrolyten mit optimiertem Eigenschaftsprofil, die sich bei angestrebten Substitutionsgraden von  $>0,5$  durch einen möglichst hohen Gehalt an unvernetzten Phosphatgruppen (**3**), eine hohe Viskosität und Klarlöslichkeit in kaltem Wasser auszeichnen. Solche Stärkephosphate lassen im Vergleich zu den bekannten, kommerziell erhältlichen Stärkederivaten mit niedrigem Phosphatgruppengehalt ( $DS < 0,02$ ) ein verändertes neuartiges Eigenschaftsprofil und damit auch neue Einsatz- und Verwertungsmöglichkeiten für den nachwachsenden Rohstoff Stärke erwarten. Neben dem Einsatz als biologisch abbaubare Wirkstoffträger im landwirtschaftlichen Bereich sowie als anionische Komponente für Polyelektrolytkomplexe werden vor allem Anwendungsmöglichkeiten im Baustoffsektor sowie im Bereich der Haushaltschemie, der Pharmazie und Kosmetik gesehen.

## Verfahren

Bei den bisherigen Arbeiten wurden die unterschiedlichen Varianten wie ein Trockenprozess (Temperierung im Trockenschrank), ein Wirbelschichtverfahren und Slurry-Verfahren miteinander verglichen. Dabei kam als Phosphatierungsmittel das System Phosphorsäure/Harnstoff zur Anwendung. Generell ist es wichtig, das bei der Reaktion entstehende Wasser (**4**) aus dem Reaktionssystem zu entfernen und somit das Gleichgewicht der Reaktion in Richtung der Produkte zu verschieben. Während beim Trockenprozess das Wasser durch einfaches Abdampfen bei Temperaturen zwischen 120 und 160 °C entfernt werden kann, wird beim Slurry-Prozess das Wasser durch eine azeotrope

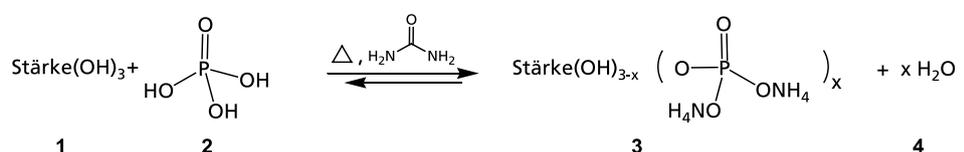
Destillation während der Reaktion herausgeschleppt. Alle hergestellten Derivate wurden durch Standardmethoden charakterisiert (Trockengehalt mit Hilfe eines Absoluttrockners, Substitutionsgrad mittels ICP-OES, CHN-Bestimmung durch Elementaranalyse, pH-Bestimmung einer 2 %igen Lösung); in ausgewählten Fällen wurden die Produkte zusätzlich mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht, in einigen Fällen wurden die Molmassen und die Molmassenverteilungen gemessen. Bei verdickenden Proben wurde von den 2 %igen Lösungen die Viskosität mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters bestimmt.

## Auswertung und Ergebnisse

Die Produkte sind je nach den vorab diskutierten Verfahren leicht bräunlich bis weiß. Bisher konnten Substitutionsgrade im Bereich von 0,1 bis 0,4 erzielt werden. In Abhängigkeit des verwendeten Verfahrens können Produkte mit Viskositäten einer zweiprozentigen, wässrigen Lösung bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 2,55 \text{ s}^{-1}$  von bis zu 20.000 mPa·s erhalten werden. Alle hergestellten Stärkephosphate mit einem  $DS > 0,1$  zeigen Polyelektrolyteigenschaften. Sie bilden als 2 %ige Lösung zusammen mit einer wässrigen Poly(dadmac)-Lösung einen weißen Niederschlag.

Abb. 1 (rechts) Scherviskositäten von exemplarischen Stärkephosphaten mit verschiedenen Substitutionsgraden aus unterschiedlichen Verfahren, gemessen bei 20 °C.

Abb. 2 (unten) Reaktion von Stärkephosphat



## Kontakt



### Dr. Bert Volkert

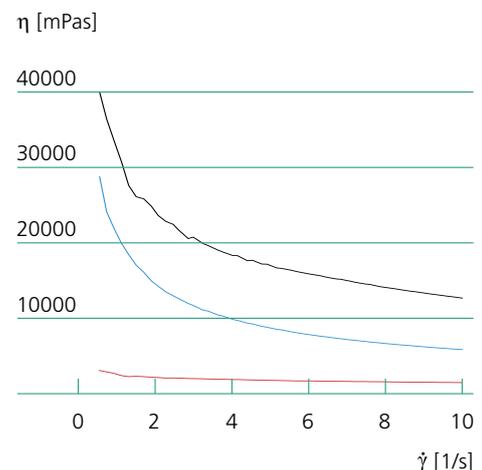
Dr. habil. Steffen Fischer  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 15 16  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 26 16  
 E-Mail: bert.volkert@iap.fraunhofer.de

## Förderung

Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft BMVEL Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Förderkennzahl 22006401)

## Kooperation

Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG



—  $\eta = f(\dot{\gamma})$ ;  $DS = 0,4$   
 —  $\eta = f(\dot{\gamma})$ ;  $DS = 0,3$   
 —  $\eta = f(\dot{\gamma})$ ;  $DS = 0,2$



# Herstellung hydrophober Stärkeester

## Ein Weg zu neuen Stärkeprodukten

Die Hydrophilie der Stärkepolysaccharide eröffnet eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten als Dickungs- und Bindemittel. In Abhängigkeit von der molekularen Zusammensetzung ist die Eigenschaft der Wasserbindung als auch der Gelbildung einstellbar. Eine Vielzahl technischer Anwendungen von Stärkederivaten, die spezifische Festigkeitseigenschaften im Festkörper oder an der Oberfläche aufweisen müssen, erfordern jedoch eine Stabilität gegenüber schwankender relativer Luftfeuchtigkeit und Benetzbarkeit mit Wasser. Bisher wird bei zahlreichen Applikationen die Wasserstabilität durch Zugabe von Melamin- oder Resorcin/Formaldehydharzen erreicht. Stärkederivate, die in der Anwendung eine deutliche Wasserstabilität aufweisen, sind bisher kommerziell nicht verfügbar. Den allgemeinen Begriff »wasserstabile Stärken« kann man je nach Anwendungsgebiet bzw. Funktionalität unterscheiden:

- Stärken, die zur nassfesten (NF) Ausrüstung von Fasermaterialien eingesetzt werden können und die Faser-Faser-Bindung verstärken
- Stärken, die zur wasserabweisenden (WA) Ausrüstung dienen und die Feuchtigkeitspenetration reduzieren.

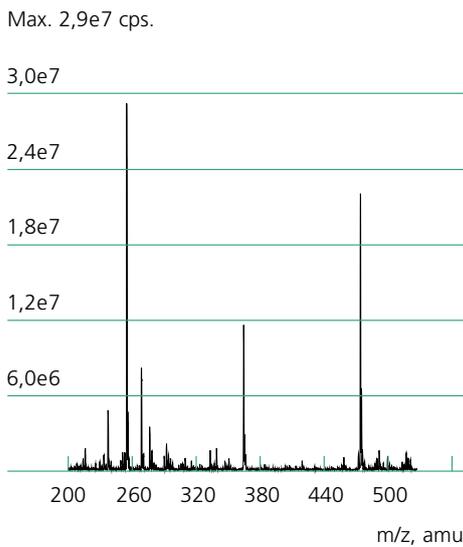
Das Forschungsvorhaben hat als Applikationsfelder die Oberflächenleimung in der Papierherstellung, Klebstoffe für

Papier, Wellpappe und Verpackungshüllen als auch die Textilschlichtung bzw. -veredlung zum Ziel. Als Reagenzien kamen bisher Alkenylbernsteinsäureanhydride mit verschiedenen Alkenylkettenlängen zur Anwendung. Die Testung der Produkte wird von der Emsland-Stärke GmbH durch Untersuchung des Wasseraufnahmevermögens nach Kartonbeschichtung durchgeführt.

## Durchführung der Laborsynthesen

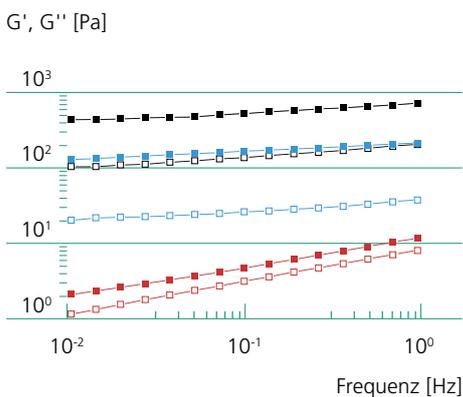
Die Reagenzien Octenyl (OSA)- und Dodecyl (DDSA)- als auch ein länger-kettiges Alkenylbernsteinsäureanhydrid ( $C_{16,18}$ ; LASAR) reagieren im alkalisch-wässrigen Milieu mit Stärke zu hydrophoben Estern (Abb.3). Als Substrate wurden Kartoffelstärke, destrukturierte und kationische Kartoffelstärke einbezogen. Die meisten Untersuchungen zur Umsetzung wurden im Slurry in der Weise durchgeführt, dass permanent NaOH oder  $Na_2CO_3$  mittels eines Titrierautomaten zur Konstanthaltung des pH nachdosiert worden ist. Als Versuchsparameter wurden folgende Parameter variiert:

- Verhältnis Stärke zu Wasser
- pH-Wert
- Lösungsmittel
- NaOH-Konzentration
- $Na_2CO_3$ -Konzentration
- Dauer der Reagenzzugabe
- Alkalisierung
- Temperatur



+Q1:20 MCA scans from Sample 6 (OSA Q1 DP80) of OSA LM.wiff

Abb. 1 Massenspektrum des Reagenzes OSA; ermittelt von Dr. Hendrik Wetzel, Fraunhofer IAP



Messtemperatur: 25°

- G', Kartoffelstärke
- G'', Kartoffelstärke
- G', OSA
- G'', OSA
- G', LASAR
- G'', LASAR

Abb. 2 Frequenz-Sweep von ASA-Stärke im Vergleich zur Ausgangsstärke

Alkenylbernsteinsäureanhydrid in wässriger Stärkesuspension

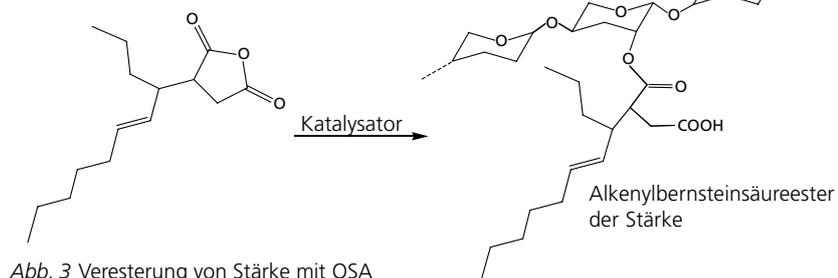


Abb. 3 Veresterung von Stärke mit OSA

Der Reaktionsverlauf konnte anhand des zeitabhängigen Verbrauchs von NaOH verfolgt werden. Unter vergleichbaren Synthesebedingungen nahm die Reaktionszeit bei Anwendung eines Bernsteinsäureanhydrides mit längerer Alkenylkette zu. Außerdem wurde das Reaktionsvermögen mit der Kettenlänge des Alkenylrestes vermindert. Die Qualität der eingesetzten Reagenzien wurde durch Aufnahme von Massenspektren geprüft. Aus den Untersuchungen wurde deutlich, dass die Reagenzien hauptsächlich aus Anhydriden bestanden, der Säure-Anteil lag schätzungsweise unter 2 %. LASAR war ein Gemisch aus hauptsächlich C<sub>16</sub>- und C<sub>18</sub>-Alkenylresten. OSA enthielt hauptsächlich C<sub>8</sub>-Alkenylreste (Abb. 1). Die Signale im Massenspektrum bezogen sich auf folgende molekulare Bausteine des OSA: BSA-C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>, BSA-C<sub>9</sub>H<sub>17</sub> und Kombinationen von BSA-C<sub>8</sub>H<sub>15</sub> mit H, Na und H<sub>2</sub>O + Na.

### Optimierung der Reaktionsbedingungen

Die DS-Werte der Syntheseprodukte wurden durch Säure-Base-Titration wässriger Dispersionen der ASA (Alkenyl-Säureanhydride)-Stärken vor und nach Verseifung mit NaOH bestimmt. Die hergestellten Produkte wiesen DS-Werte im Bereich von 0,01 bis 0,1 auf. Bei Durchführung der Reaktion im pH-Bereich zwischen pH 8 und 9 bestand unter den erhaltenen Produkten kein signifikanter Unterschied im Substitutionsgrad. Das höchstmögliche Stärke-Wasser-Verhältnis von 1:1,5 führte in der Derivatisierung nativer Kartoffelstärke zu einem etwas höherem DS-Wert. Mit einer im Druckreaktor aufgeschlossenen oder in DMSO gelösten Kartoffelstärke wurde ein höherer Umsetzungsgrad als im Slurry erzielt. Es stellte sich bei dem Vergleich von NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Alkalisierungsmittel heraus, dass die Umsetzung in NaOH zu etwas höherer Ausbeute führte. Eine zeitlich ausge-

dehnte Alkalisierung beeinflusste nicht den Reaktionsumsatz. Bei Anwendung von Reaktionstemperaturen zwischen 20 und 70 °C wurde keine Tendenz im DS-Wert erhalten. Eine Reagenzausbeute zwischen 50 und 60 % wurde unter folgenden Bedingungen erreicht:

- möglichst hohes Stärke-Wasser-Verhältnis im Falle nativer Stärke
- guter Lösungszustand des Stärkeproduktes vor der Reaktion
- Konstanthalten des pH-Wertes durch permanente Nachdosierung der Lauge
- Bevorzugung von NaOH gegenüber Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

### Produkteigenschaften

Die Untersuchung der Molmassenverteilung ergab, dass auch bei relativ langen Reaktionszeiten und bei pH-Werten zwischen 8 und 10 kein molekularer Abbau verursacht wurde. Wässrige Lösungen mit einer Konzentration von 5 % wurden bei 95 °C hergestellt. Die rheologischen Eigenschaften wurden bei 80 °C und bei 25 °C gemessen. Das Fließverhalten der Syntheseprodukte war der Ausgangskartoffelstärke sehr ähnlich. Im Frequenzsweep (Abb. 2) wurde jedoch sichtbar, dass es im Lösungszustand größere Unterschiede gab. Die Werte des Speichermoduls G' der OSA-Stärke waren um zwei Größenordnungen höher als jene der Ausgangsstärke. Die Dispersionen von OSA- und LASAR-Stärke zeigten bei vergleichbarer Konzentration wesentlich höhere viskose als auch elastische Anteile im untersuchten Frequenzbereich; ein höherer Anteil gequollener Überstrukturen könnte hierfür die Ursache sein. Vermutet wurde eine während der Synthese einhergehende Vernetzung. Bei der Herstellung von Filmen aus wässriger Dispersion wurde festgestellt, dass Alkenylbernsteinsäureester der Stärke ein gutes Vermögen zur Schichtbildung geben.

### Kontakt



#### Dr. Waltraud Vorweg

Dr. Sylvia Radosta  
Kay Hettrich  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 16 09  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00  
E-Mail: vorweg@iap.fraunhofer.de

### Förderung

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

### Kooperation

Emsland-Stärke GmbH

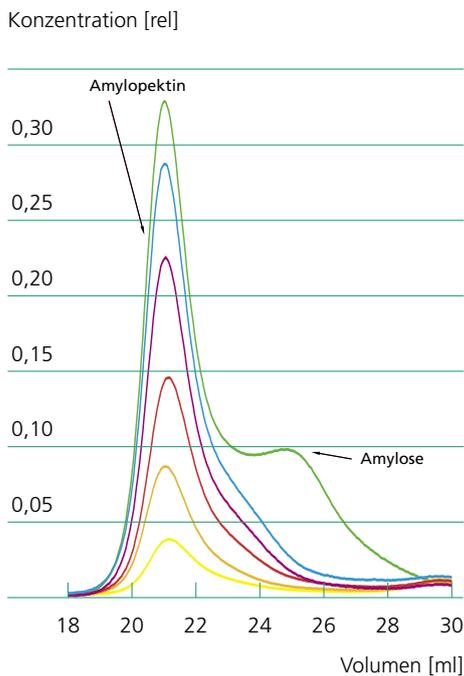


# Einsatz von Stärke in der Papierindustrie

## Potentiale für den Stärkeeinsatz

Stärke ist neben den verschiedenen Faserstoffen und den Pigmenten ein bedeutender Rohstoff für die Herstellung und Veredelung von Papier. In der Nasspartie, dem sogenannten »wet end«, dient die Stärke der Masseleimung. Sprühstärke ist eine Suspension granulärer Stärke, die zur Festigkeitssteigerung auf die Papierbahn gesprüht wird. Bei der Oberflächenleimung wird eine Lösung abgebauter Stärke auf die Bahn aufgetragen und in der Streicherei wird eine hochkonzentrierte Lösung abgebauter Stärke als Binder für die Pigmente eingesetzt [1]. Knapp 90 % der eingesetzten Stärke werden über die Papieroberfläche durch Leim- oder Filmpresse, Sprühaggregat und mit dem Papierstrich appliziert und nur etwas mehr als 10 % durch Zusatz in der Stoffmasse, dem wet end. Die

Anwendung im wet end ist gegenüber der Oberflächenapplikation aus technologischen und wirtschaftlichen Gründen vorzuziehen [2], so dass hier das größte Potential für eine Erhöhung des Stärkeeinsatzes im Papier gesehen wird. Die Verwendung von vorzugsweise kationischen Stärken in der Masse bringt Vorteile für die Erhöhung der mechanischen Festigkeitswerte, für eine bessere Retention von Feinfasern und Füllstoffen sowie für eine schnellere Entwässerung und Reduktion der Abwasserbelastung [3]. Durch die aus Kosten- und Umweltschutzgründen vorgeschriebene Schließung der Wasserkreisläufe in der Papierherstellung und die damit verbundene Anreicherung von anionischen Schmutzstoffen und gelösten Salzen sind neue Herausforderungen an die eingesetzten Stärkerohstoffe entstanden. Die Stärkehersteller optimieren ihre Produkte, um die Forderungen der Papierhersteller nach Massestärken mit verbesserten Anwendungseigenschaften zu erfüllen.



$C_{\text{Stärke}}$ [% bez. Cell.]	$M_w$ [ $\cdot 10^6 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	Adsorb. Menge [mg St./g Cell.]
Blind	50	
5,0	57	$8,81 \pm 0,34$
4,0	59	$8,64 \pm 1,00$
3,0	59	$6,97 \pm 0,40$
2,0	65	$6,30 \pm 0,34$
1,0	73	$4,55 \pm 0,50$

Abb. 1 Chromatogramme von kationischer Maisstärke nach Adsorption an Avicell; Adsorption: 4% Avicell Reinstwasser, Aufschluss der Stärke im Rührautoklav

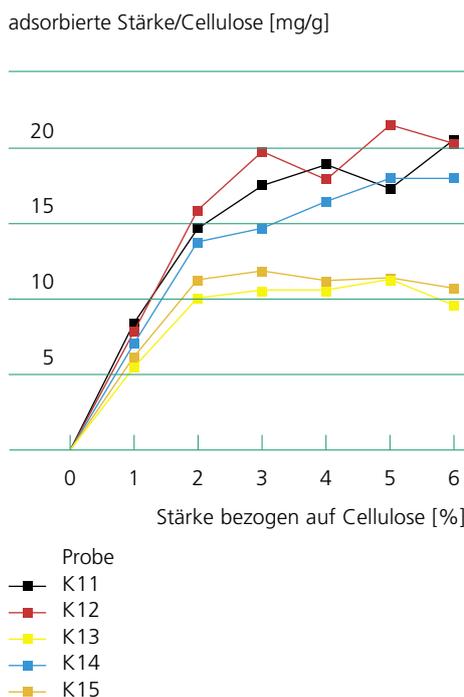


Abb. 2 Adsorptionsisothermen von verschiedenen Mustern kationischer Stärke

## Stärke in der wet end Anwendung

Bisher ist relativ wenig darüber bekannt, wie die optimale molekulare Zusammensetzung einer Massestärke für verschiedene Anwendungen aussehen sollte. Für die Anwendung in der Masse wird die Stärke in einem Jetkocher aufgeschlossen. Dieser Prozess muss so optimiert werden, dass keine Stärkekornfragmente mehr vorhanden sind, die eine homogene Blattbildung stören würden. Andererseits darf die Aufschlusstemperatur nicht zu hoch gewählt werden, um einen molekularen Abbau zu verhindern. Grundsätzlich wurde festgestellt, dass sich die Bindekraft der Stärke mit abnehmender Molmasse verminderte und geringere Papierfestigkeiten erzeugt wurden [4].

Innerhalb des Projektes »Entwicklung von Papierhilfsmitteln für geschlossene

Wasserkreisläufe« bearbeitet das Fraunhofer IAP die Aufgabe, in der Industrie entwickelte, neue kationische Stärkederivate hinsichtlich ihrer molekularen Zusammensetzung und ihrer Wirksamkeit zu untersuchen. Auf der Basis der Kenntnis der molekularen Parameter werden die Bedingungen zum Aufschluss der Derivate im Jetkocher optimiert. Die Stärkelösungen aus dem Jetkocher werden rheologisch charakterisiert, um Aussagen bezüglich ihrer Verarbeitbarkeit und Lagerstabilität zu treffen. Die Wechselwirkung zwischen dem Stärkederivat und den Cellulosefasern wird anhand von Adsorptionsmessungen in einem Modellsystem bewertet. In der PTS Heidenau werden unter praxisnahen Bedingungen Modellblätter hergestellt, um Korrelationen zwischen den molekularen Eigenschaften der Stärkederivate und den Eigenschaften des Papiers abzuleiten. Auf Basis dieser Analysen werden Stärkederivate für Versuche zur industriellen Herstellung ausgewählt.

### Verarbeitung kationischer Stärkederivate

Bei der Jetkochung wird die Stärke unter Verwendung von Direkt Dampf bei Temperaturen zwischen 120 und 160 °C kontinuierlich aufgeschlossen. Unter optimalen Bedingungen wird dabei die Stärkekornstruktur aufgelöst und die Stärkepolysaccharide vollständig hydratisiert. Der Einfluss der Kochbedingungen wie Temperatur und Konzentration wurde an zwei Serien aus kationischer Kartoffel- und Maisstärke mit drei abgestuften DS-Werten untersucht. Grundsätzlich konnte festgestellt werden, dass für einen optimalen Aufschluss von Maisstärke höhere Temperaturen erforderlich waren, als für den Aufschluss von Kartoffelstärke. Bei konstanter Aufschlussstemperatur und konstanter Verweilzeit im Jetkocher wurde eine Erhö-

hung der Viskosität und eine Zunahme der übermolekularen Strukturen mit ansteigendem DS-Wert zwischen 0,042 und 0,070 gefunden. Gleichzeitig nahm die Molmasse des molekulardispers gelösten Anteils graduell zu. Das bedeutet, dass für Proben mit höheren DS-Werten höhere Aufschlussstemperaturen angewendet werden müssen, wenn der gleiche Aufschlussgrad erreicht werden soll.

### Adsorption von kationischer Stärke an der Cellulosefaser

In der Herstellung von Papier ist die Adsorption der kationischen Stärke an der Cellulosefaser von entscheidender Bedeutung. Die adsorbierte Menge Stärke wurde bestimmt, indem die Konzentration der Stärke vor und nach Adsorption an der Faser aus einem GPC-Chromatogramm ermittelt wurde (Abb. 1). Anhand der Chromatogramme konnte man ableiten, dass bei Zugabe von 1 bis 5% Stärke bezogen auf Cellulose zunächst überwiegend die Amylose an der Cellulose adsorbiert wurde. Die Molmasse der nichtadsorbierten Stärke war dadurch bei den niedrigsten Stärkekonzentrationen bezogen auf Cellulose am größten. Der Vergleich verschiedener Muster kationischer Stärke erfolgte auf der Basis der Bestimmung von Adsorptionsisothermen (Abb. 2). Je höher die adsorbierte Menge an Stärke und je kleiner die Gleichgewichtskonzentration, bei der dieser Wert erreicht wird, desto günstiger sollte die Retention der Stärke im Papier sein. Der Einfluss der Zusammensetzung der kationischen Stärke sowie ihrer Lösungsstruktur nach Jetkochung sollen im laufenden Projekt mit den Adsorptions- und Papiereigenschaften korreliert werden.

### Kontakt



**Dr. Sylvia Radosta**  
Dr. Waltraud Vorwerg  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 16 08  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00  
E-Mail: sylvia.radosta@iap.fraunhofer.de

### Förderung

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

### Kooperation

Papiertechnische Stiftung (PTS) Heidenau  
Cerestar Europe, Krefeld  
Smurfit Europa Carton Papierfabriken Hoya  
Papierfabrik Hainsberg GmbH

### Literatur

- [1] D. Glittenberg, Stärke – Ein wandlungsfähiger, nachwachsender Rohstoff für die Papierindustrie, Wochenblatt für Papierfabrikation, 2001, 22, 1508–1517
- [2] W.J. Auhorn: Stärke am Beispiel Verpackungspapiere, IPW 2003, 11, 40–46
- [3] Nachtergale: The benefits of Cationic Starches for the Paper Industry, Starch/Stärke, 1989, 41, 27–31
- [4] P.H. Brouwer: Anionische Massestärke rein – Oberflächenstärke raus?, Wochenblatt für Papierfabrikation, 1997, 19, 928–937



## Neuartige Polymersysteme für optische Technologien, Polymerelektronik und biologische Funktionen

### **Polymere als elektrische und optische Bauelemente**

Als Isolationsschichten, Verpackungsmaterialien, Systemträger, Kapselmaterialien oder Klebstoffe sind Polymere schon lange nicht mehr wegzudenken. Jetzt erobern sie auch die Domänen der elektrischen und optischen Bauelemente. Displays, Solarzellen, integrierte Schaltkreise, Sensoren und Wandler auf Basis halbleitender und polymerer Elektrete ermöglichen Mikrosensoren in der Bekleidung, Einweg-Schaltkreise auf Papier, Ultraschallsensoren in der Medizin 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 Device-Technologien ermöglichen extrem flache und flexible Bauformen.

Neue Polymermaterialien für optische Speichermedien, Laser und neuartige Lichtquellen, optische Gitter und Lichtmodulatoren, intelligente Fenster und optische Filter revolutionieren die optischen Technologien, schaffen Innovationen für Erleichterungen im täglichen Leben und bestimmen den Fortschritt zukünftiger Sensor-, Informations- und Kommunikationstechniken. Dafür werden von uns Polymermaterialien entwickelt, die sich durch Licht mikrostrukturieren lassen, durch lichtinduzierte Dynamik reversible Strukturen in dünnen Filmen ausbilden und optische Daten reversibel und irreversibel speichern können. Das Anpassen der Oberflächeneigenschaften von Polymeren eröffnet den Materialien viele neue Einsatzbereiche. Oberflächenaktivierung ist lange bekannt

und in die industrielle Produktion eingeführt. Sie dient der besseren Bedruckung oder Beklebung von Polymerfolien. Die chemische Zusammensetzung einer nur wenige Nanometer dicken Oberflächenschicht ist für diese Eigenschaften verantwortlich. Nanoskalige Funktionsschichten wirken als Diffusionsbarriere, sind effiziente antimikrobielle Ausrüstung oder robuster Träger weiterer Funktionen auf nahezu beliebigen Substraten. Mikrometer dicke Funktionsschichten schalten Ihre Eigenschaften unter Einfluss von Licht. Mikrostrukturierte Oberflächen können vielfältige optische und mechanische Funktionen ausüben.

Die Vorteile der von uns angebotenen funktionalen Polymersysteme gegenüber herkömmlichen Bauelementen und Komponenten aus Halbleitern, Einkristallen und anderen anorganischen Materialien liegen in der Variationsvielfalt und einfachen Herstellbarkeit (Synthese) der Grundmaterialien, der auf ihnen basierenden kostengünstigen Bauelementetechnologien (Verarbeitung aus Lösungen, Anwendbarkeit von Drucktechniken etc.) und ihres umfassenden Innovationspotentials. Wir bieten komplexe Lösungen wie die Synthese in hoher Reinheit, die Analytik der Materialien und der Device-Technologie sowie Applikationserprobungen an.

### **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 bio-



BISTABIL  
NS/DIN  
29/32

100 ml  
Made in Germany



logisch-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 Massenanwendung dieser Techniken erfordert die billige Produktion strukturierter, oberflächenchemisch ausgerüsteter Substrate wie Platten, Fluidik-Chips, Membranen oder Sinterkörpern. Die Anforderungen an Preis, Menge und Qualität können praktisch nur mit Kunststoffen erfüllt werden. Für die Anwendung als Träger für Biomoleküle (DNS, Proteine wie z. B. Enzyme, Antikörper) haben wir ein Baukastensystem der Oberflächenchemie zur Verfügung. Es beinhaltet die Aktivierung der Oberfläche, die Ankergruppen für eine weitere Funktionalisierung erzeugt. Daran werden Spacer gebunden, die Funktionalgruppen für Kopplung tragen und noch weitere Funktionen erfüllen können. An dieser Struktur wird dann die Biokomponente immobilisiert, welche z. B. für das analytische System benötigt wird.

### Polymere Leuchtdioden und Displays

Vor etwa zehn Jahren wurden die ersten Polymere entdeckt, die unter Stromzufuhr leuchten. Seitdem wird 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 Ma-

terialien 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 dieser Materialien ist oft nicht zufriedenstellend. 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 jedes Staubpartikel stören und zum Ausfall des Bauelementes führen kann. Solche Displays liegen in verschiedenen Farben (rot, grün, blau und weiß) vor und besitzen neben einer ausreichenden Helligkeit vor allen Dingen eine ausgezeichnete Abstrahlcharakteristik. Das bedeutet, dass im Gegensatz zu konventionellen Flüssigkristallanzeigen (LCD)s diese neuen organischen Displays ihren Farbeindruck ohne zusätzlichen Aufwand bis zu Blickwinkeln von nahezu 180° beibehalten.

### Polytronik – 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 aus-

zeichnen. Diese aufgezählten technologischen Eigenschaften lassen sich durch den Einsatz von polymeren Werkstoffen realisieren. Damit führt die Entwicklung von polymeren Dioden und Transistoren zu einer neuen Generation von Bauteilen, der sogenannten »Polytronik«, wodurch sich neue Märkte für den Einsatz solcher Bauteile wie z. B. in »smart cards« erschließen lassen. Die Poly(3-alkylthiophene) gehören zu den aussichtsreichsten Kandidaten für den Aufbau von organischen Feldeffekttransistoren (Organic Field Effect Transistor OFETs), wobei durch entsprechende Syntheseoptimierungen und Aufreinigungen die Qualität der Polymere dem verlangten Eigenschaftsprofil angepasst wurde. Die Qualität der kommerziell verfügbaren Materialien reicht nicht aus, um reproduzierbare Ergebnisse hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften zu erzielen. Mit der Entwicklung von Reinigungsoperationen steht ein Verfahren zur Verfügung, welches zu qualitativ hochwertigem Material führt.

### Polymerphotovoltaik

Für den Aufbau photovoltaischer Zellen werden derzeit vor allem anorganische Materialien genutzt, die Effizienzen von 30 % erreichen können. Diese Solarzellen basieren auf Silizium (einkristallin, multikristallin), Cadmium-Tellurit oder III/V-Halbleitern. Daneben befinden sich auch erste organohaltige Zellen an der Grenze industrieller Umsetzung. In der Grätzel-Zelle werden organische Farbstoffe zur Dotierung bzw. Sensibilisierung von nanokristallinem  $\text{TiO}_2$  verwendet. Im Labor werden Wirkungsgrade von ca. 11 % erreicht. Demgegenüber weisen rein organische Solarzellen, auch auf Polymerbasis, noch bescheidene Effizienzen auf. Derzeit werden Effizienzen von bis zu 3 % erreicht. Vergleicht man jedoch den Umfang der bisherigen Entwicklungsarbeiten auf dem anorgani-

schen und organischen Materialsektor miteinander und betrachtet dabei die in jüngster Zeit auch mit organischen Zellen vollzogenen Entwicklungssprünge (bis zu 5 %) sind hier noch deutliche Verbesserungen absehbar. Zudem hat eine zielgerichtete Materialentwicklung bei Polymeren für photovoltaische Anwendungen bisher nicht im nennenswerten Umfang stattgefunden. Vielmehr sind polymere Materialien eher zufällig hinsichtlich ihrer photovoltaischen Eigenschaften getestet worden, deren Eigenschaftsprofil auf andere Anwendungen, beispielsweise in OLEDs, OFETs oder allgemein in der Polymerelektronik, fokussiert war. Durch eine zielgerichtete Materialentwicklung für polymere Solarzellen sollte ein deutlicher Schritt nach vorn möglich sein. Die Arbeiten des Fraunhofer IAP konzentrieren sich auf die Synthese und Charakterisierung neuer elektronenaffiner und hochabsorbierender Polymermaterialien für photovoltaische Anwendungen. Weiterhin werden auf der Basis der neuen Materialien erste Solarzellen hergestellt und deren Wirkungsgrade bestimmt.

### Optische Komponenten für Displays

Etwa 50 Prozent der Herstellungskosten von Flüssigkristalldisplays entfallen auf integrierte optische Komponenten. Von uns entwickelte optische und photosensitive Materialien und Verfahren, z. B. zur Photoorientierung, sind für die Herstellung derartiger Polarisatoren, Farbfilter, Diffuser, Retarder, Aligning-Layer und für das Lichtmanagement z. B. in Backlight-Systemen geeignet.

### 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 Potential für Anwendungsgebiete in der Optik, Sensorik oder der Telekommunikation z. B. als Strahlteiler, Wellenleiter, Ein- bzw. Auskopplungselemente. Oberflächenreliefgitter bilden sich in einem neuen, ausschließlich optischen Verfahren durch resonante Laser-Bestrahlung speziell funktionalisierter dünner photochromer Polymerfilme. Das resultierende sinusoidale Oberflächenpotential mit Amplituden von einigen Nanometern bis zu 3 Mikrometern und Gitterkonstanten bis zu 10 Mikrometern lässt sich reversibel generieren, optisch und thermisch auslöschen sowie durch mehrfaches Einschreiben in komplexere Gittergeometrien überführen. Diffraktive und refraktive optische Elemente mit hoher Effizienz lassen sich weiterhin durch laserinduzierte Phasenseparation in Polymerkomposit-Systemen erzeugen.

### Nanostäbchen und Nanoscheiben – Lichtmodulierende Funktionskomponenten für Displays

Ob Multimedia, Beamer, Informations- oder Werbeflächen, Computer, Camcorder, Digitalkameras oder Handhelds, optische Anzeigesysteme und Monitore sind im Zeitalter der digitalen Datenverarbeitung, Informationsübermittlung und audiovisuellen Unterhaltung zu einem unverzichtbaren Bestandteil der Kommunikationsgesellschaft geworden. Wesentliche Baugruppen in der Display-Technologie oder Technologiefeldern wie Sensorik oder optische Messtechnik sind doppelbrechende Filmkomponenten mit lichtmodulierenden Eigenschaften. Wesentliche Funktionen der Filme sind die Erzeugung und Wandlung von po-

larisiertem Licht, die Erzeugung von (polarisiertem) Licht definierter Farbe durch Reflektion, Absorption und Emission. Am Fraunhofer IAP werden neue flüssigkristalline formtreue Nanostäbchen und Nanoscheiben entwickelt, die durch Selbstorganisation anisotrop strukturierte Aggregate bilden (bottom-up). Das Ziel sind ultradünne, lichtmodulierende strukturierte Funktionsschichten als Schlüsselkomponenten im Bereich optischer Technologien. Dabei erfolgt die Implementierung zusätzlicher optischer Funktionen. Fluoreszierende chromophore Gruppen führen zur Emission von polarisiertem Licht, durch chirale Gruppen können helicale Schichtarchitekturen mit selektiver Lichtreflektion aufgebaut werden. Die Arbeiten beinhalten die Entwicklung geeigneter Synthesen, die Analyse der thermischen Eigenschaften, die Untersuchung der makroskopischen Orientierung und Mikrostrukturierung sowie die permanente Fixierung der inneren Filmstruktur.

### Thermochrome Polymere

Durch Einbettung geeigneter Farbstoffkomposite in polymere Materialien lassen sich Polymerfolien, Spritzguss, Duromere und Hydrogele zu thermochromen Werkstoffen modifizieren. Die Farbschaltung erfolgt in Abhängigkeit der Temperatur und kann sowohl reversibel als auch irreversibel gestaltet werden. Entsprechend der Schichtdicke und Materialauswahl lassen sich die thermochromen Polymere im reflektierenden oder transparenten Zustand herstellen. 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 Überhitzung warnen oder



Schichtsysteme in optischen Speichern, wodurch die Speicherdichte erhöht wird.

### **Intelligente Licht- und Wärmeregulierung**

Der Einsatz von intelligenten Polymerschichten 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 komfortablen Reduzierung der Wärmestrahlung, wodurch das Aufheizen der Räume vermieden wird. Zugleich kann die Lichtregulierung vorteilhaft gestaltet werden.

### **Polymere Elektrete und piezoelektrische Polymere**

Polymere Elektrete sind dielektrische Materialien, die stabile elektrische Ladungen und Polarisationen 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. 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 als applikationsspezifische Sensoren.

### **UV-Antennen und Laserstäbe**

Der Einsatz von Farbstofflasern ist durch die Handhabung der Farbstofflösungen technologisch aufwendig. Die Anwendung von Festkörpern mit Farbstoffdotierung vereinfacht den Lasereinsatz. Wir stellen dotierte Polymerfestkörper in unterschiedlichen Geometrien für Laser und Funktionsstrahler her. Der effiziente Nachweis von UV-Strahlung zeigt für einen breiten Anwendungsbereich eine zunehmende Bedeutung. Für den Nachweis diffuser und gerichteter UV-Strahlung ist ein Modul als UV-Antenne entwickelt worden, das durch einen optimierten Fluoreszenzwandler den selektiven Nachweis von UV-Strahlung ermöglicht. Die Optimierung erfolgt durch eine Modifizierung des Wandler-elementes hinsichtlich der Lichtleitung zum elektronischen Sensor und der spektralen Spezialisierung des Farbstoff-Polymersystems. Die Anordnung des Fluoreszenzwandlers an einem elektronischen Sensor (Photodiode) wurde gemeinsam mit einem Industriepartner realisiert.

### **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 können durch Licht elektronisch angeregt werden und dabei Singulett-Sauerstoff erzeugen, der eine biocidale 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 biocidalen Molekül-Spezies in die Umgebung findet nicht statt. Die antimikrobielle Wirkung dieser photodynamischen Farbstoffe wurde in Zusammenarbeit mit dem Eurovir-Institut in Luckenwalde am Beispiel von holzschädigenden Pilzen nachgewiesen.

### **Analytik**

Die Entwicklung von Technologien zur Funktionalisierung von Oberflächen und zur Herstellung von Funktionsschichten erfordert geeignete Analysemethoden, die es erlauben, die Veränderungen im Detail zu erfassen. Diese Techniken bieten wir auch als Serviceleistung unseren Kunden an. Damit ist es z. B. möglich, Art und Menge von Kontaminationen zu bestimmen, die das Bedrucken einer Polymerfolie verhindern, die Konzentration von Koppelgruppen auf Biochips zu ermitteln, die Topographie oder die optischen Eigenschaften aufzuzeichnen.

## Forschungsbereich Funktionale Polymersysteme – Anwendungen, Dienstleistungen

### Polymere Bauelemente

#### *Materialsynthese und Verarbeitung Funktionaler Polymersysteme*

- halbleitende Polymere
- elektrolumineszierende Polymere
- photolumineszierende Polymere
- photochrome Polymere
- piezoelektrische Polymere
- flüssigkristalline Polymere

#### *Polymerphotochemie*

- Laserphotochemie
- Grenzflächenphotochemie
- Supramolekulare Photochemie
- Lichtinduzierte Orientierung
- Photoalignment
- holographisch erzeugte Oberflächenreliefgitter

### Optische Bauelemente

- Leuchtdioden
- Displays
- Laserstäbe für die Messtechnik
- spektrale Lichtwandler
- Lichtsender und -empfänger
- holographische Bauelemente
- anisotrope Bauelemente
- optische Datenspeicher

#### *Elektronische Bauteile*

- 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 Abstandssensorik

### 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

#### *Oberflächen- und Dünnschichtanalytik*

- Charakterisierung der chemischen Struktur, der Topographie und makroskopischer Eigenschaften

### Kontakt



#### Forschungsbereichsleiter Funktionale Polymersysteme Dr. Ulrich Buller

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 11 12  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 31 10  
E-Mail: ulrich.buller@iap.fraunhofer.de

#### Abteilung:

#### Physikalisch aktive Polymere Dr. habil. Rudi Danz

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

#### Arbeitsgruppen:

#### Polymere und Elektronik

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

#### Oberflächen

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

#### Polymerphotochemie

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

#### Chromogene Polymere

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

#### Optische Funktionsmaterialien

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

# Struktur und optische Filtereigenschaften von porösen Polytetrafluorethylen-Folien

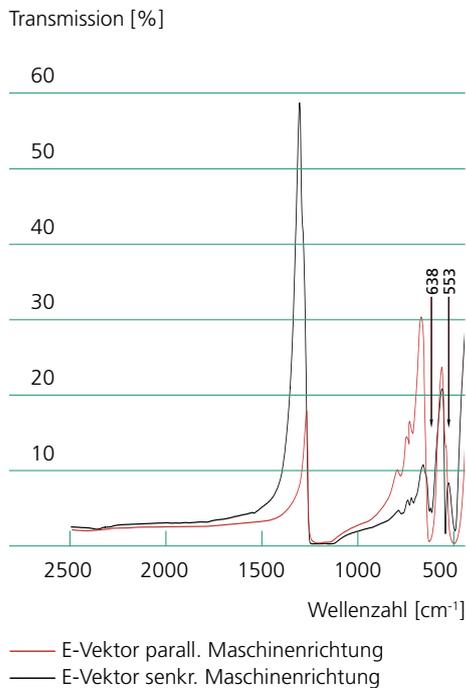


Abb. 1 Infrarotspektren einer 80 µm dicken porösen PTFE-Folie (Transmission, polarisierte Strahlung, 128 Scans, 4 cm<sup>-1</sup>)

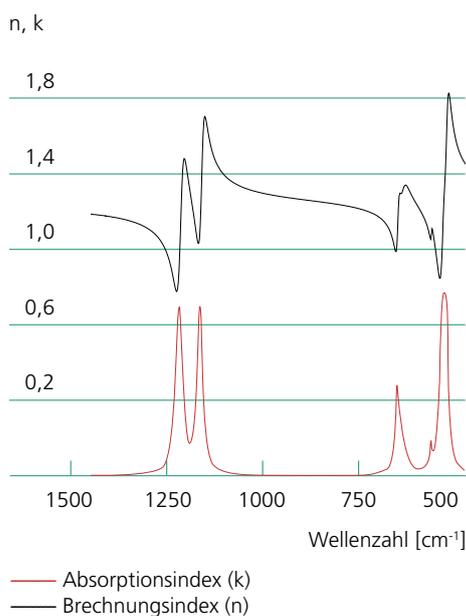


Abb. 2 Ellipsometrisch ermittelte Brechungs- und Absorptionsindices von PTFE in Abhängigkeit von der Wellenzahl

## Poröse Polytetrafluorethylen (PTFE)-Folien

Hochporöse PTFE-Folien mit Porositäten von 60 bis 90 % werden vor allem wegen ihrer hervorragenden thermischen Isolationseigenschaften in isolierenden Bekleidungen angewendet. Daneben werden sie in der klinischen Medizin zur Förderung der Wundheilung oder auch, aufgrund ihrer geringen dielektrischen Verluste und kleinen dielektrischen Konstanten, als elektrische Isolationsmaterialien in Kabeln genutzt. Poröse PTFE-Folien zeichnen sich durch eine sehr hohe Ladungsstabilität insbesondere bei erhöhten Temperaturen aus [1,2]. Das macht sie für Elektretanwendungen geeignet. Neben den positiven Ladungsspeichereigenschaften weisen poröse PTFE-Folien in Schichtsystemen auch interessante piezoelektrische Aktivitäten auf [3,4]. Die in den Folien enthaltene Luft trägt zu den exzellenten thermischen und elektrischen Eigenschaften bei. Im folgenden wird ein optischer Filtereffekt an porösen PTFE-Folien vorgestellt, der ebenfalls mit der Struktur der Materialien in Verbindung steht [5].

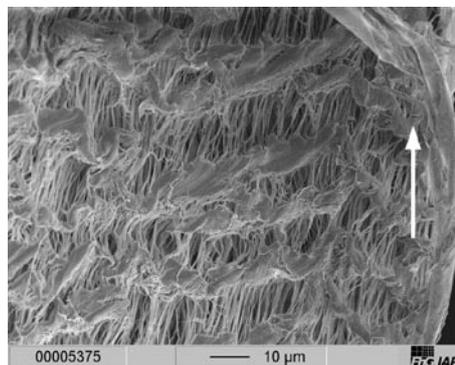


Abb. 3 REM-Aufnahme eines Querschnitts durch eine poröse PTFE-Folie (Schnittrichtung: parallel zur Maschinenrichtung (Pfeil), senkrecht zur Folienoberfläche)

## Optische Eigenschaften poröser PTFE-Folien im infraroten Spektralbereich

80µm und 160 µm dicke poröse PTFE-Folien (Shanghai Plastics Institute) wurden infrarotspektroskopisch in Transmission untersucht. Die Spektrenmessung (128 Scans, Auflösung 4 cm<sup>-1</sup>) erfolgte mit polarisierter Strahlung (elektrischer Vektor parallel bzw. senkrecht zur Maschinenrichtung). Abbildung 1 zeigt die Transmissionsspektren der 80 µm dicken Folien. Die Spektren unterscheiden sich stark von denen konventioneller PTFE-Folien, die durch wenige Banden bei sonst großen Transmissionsgraden charakterisiert sind [6]. Bei den Spektren der porösen PTFE-Folien ist die Transmission dagegen bei Wellenzahlen größer als 1800 cm<sup>-1</sup> sehr klein und nahezu konstant. Ursache hierfür ist die sehr starke Streuung an den Poren. Bei Wellenzahlen kleiner als ca.1800 cm<sup>-1</sup> treten große Änderungen der Transmission auf. Die stärksten Banden des konventionellen PTFE konnten bei den porösen PTFE-Folien wegen der Totalabsorption bei 1240 cm<sup>-1</sup>–1140 cm<sup>-1</sup> nicht identifiziert werden. Die Banden bei kleineren Wellenzahlen sind vom konventionellen PTFE bekannt. Eine bemerkenswerte Besonderheit des IR-Spektrums der porösen PTFE-Folien ist das filterartige schmale Gebiet hoher Transmission (max. 60 %) um 1310 cm<sup>-1</sup> (7,6 µm), das für parallel zur molekularen Kettenachse polarisierte Strahlung gemessen wird. Die Halbwertsbreite des hochdurchlässigen Bereichs beträgt etwa 5 % der Zentralwellenlänge und ist damit vergleichbar mit Filtern für die Detektion von Gasen.

## Poröse Struktur und Christiansen-Effekt

Dieses optische Verhalten kann zumindest partiell durch die poröse Struktur und den Christiansen-Effekt erklärt werden.

Dieser Effekt beschreibt die Minimierung von Intensitätsverlusten an inhomogenen Objekten bei Wellenlängen, bei denen die Brechungsindizes von Matrix und Inhomogenitäten (z. B. Partikeln) übereinstimmen. Eine poröse PTFE-Folie stellt eine Matrix mit darin dispergierten Poren als Inhomogenitäten dar. Spektrenbereiche mit besonders großer Transmission können durch den Christiansen-Effekt erklärt werden, wenn dort der Brechungsindex der PTFE-Matrix mit dem der Luft ( $n=1$ ) als Porenfüllung übereinstimmt. Der Brechungsindexverlauf von PTFE wurde im Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (Dr. Korte, Dr. Röseler) durch ellipsometrische Messungen bestimmt. Zur Ausschaltung von Störeinflüssen erfolgten die Messungen an 1 cm dickem, kompaktem PTFE. Abbildung 2 zeigt die für die isotrope Probe erhaltenen Brechungs- und Absorptionsindizes in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der Brechungsindex erreicht in schmalen Bereichen Werte von  $n \leq 1$ ; d. h. der Christiansen-Effekt ist wirksam [7]. Wegen der Vorzugsorientierung der porösen PTFE-Folien kann die Auswertung der ellipsometrischen Messungen mit einem isotropen Modell allerdings keine Daten liefern, aus denen die gemessenen Spektren exakt berechnet werden können.

### Orientierung

Die molekulare Orientierung innerhalb des porösen PTFE wurde infrarotspektroskopisch aus den Intensitäten der Banden bei  $638 \text{ cm}^{-1}$  und  $553 \text{ cm}^{-1}$  hergeleitet. Die Übergangsmomente der Banden sind parallel zur Kettenachse ( $638 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. senkrecht dazu ( $553 \text{ cm}^{-1}$ ) gerichtet. Daraus lässt sich ableiten, dass (bei Polarisation parallel zur Reckrichtung) die molekularen Kettenachsen und der elektrische Feldvektor parallel zueinander orientiert sind. Die Kettenachsen der

porösen PTFE-Folien sind also parallel zur Maschinenrichtung orientiert.

### Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

PTFE – Folien von  $160 \mu\text{m}$  Dicke wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (JEOL JSM 6330 F) bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV untersucht. Die Proben wurden mit einer Platinschicht (4 nm) besputtert. Durch Schneiden und Brechen wurden Querschnitte hergestellt. Die Schnitte wurden mit einem schwingenden Messer (Leica VT 1000E) bei Raumtemperatur angefertigt. Zum Vergleich wurden Probenquerschnitte als Kryo-Brüche präpariert. Dadurch wird die Bildung von Artefakten beim Schneiden vermieden; allerdings ist dann der Verlauf des Sprödbruches nicht exakt auf die Maschinenrichtung auszurichten. Aus den Kryo-Brüchen ergibt sich, dass die Proben aus Poren und kompakten Bereichen bestehen, aus denen parallel zur Oberfläche der Folien verlaufende »Faserbündel« herausragen. In Abbildung 3 ist ein Querschnitt parallel zur Maschinenrichtung dargestellt. Die Aufnahme zeigt alternierende Schichten von kompaktem und faserartigem Material, wobei die Fasern parallel zum Querschnitt verlaufen. Die Fasern in den Poren sind in Maschinenrichtung der PTFE-Folien ausgerichtet. Sie sind etwa  $10 \mu\text{m}$  lang, durchspannen die gesamte Pore und sind an das kompakte Material angebunden. Dieser Befund und die Vorzugsorientierung der Fasern lassen den Schluss zu, dass sie während des Reckprozesses aus dem kompakten Material in Maschinenrichtung herausgezogen wurden.

### Kontakt



**Dr. Andreas Büchtemann**  
 Dr. Manfred Pinnow  
 Dr. habil. Rudi Danz  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 19 18  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 39 15  
 E-Mail: buechte@iap.fraunhofer.de

### Förderung

Bundesministerium für Wirtschaft (BMWi),  
 INNONET Projekt  
 Förderkennzeichen 16 IN0002

### Kooperation

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS), Institutsteil Berlin-Adlershof  
 Universität Potsdam, Lehrstuhl für Physik

### Literatur

- [1] Z. Xia, R. Gerhard-Multhaupt, W. Künstler, A. Wedel, and R. Danz, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.32, pp.L83–L85, 1999
- [2] Z. Xia, A. Wedel and R. Danz, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol.10, No.1, pp.102–108, 2003.
- [3] G.S. Neugschwandtner, R. Schwödiauer, S. Bauer-Gogonea, and S. Bauer, *Applied Physics A*, Vol. 70, pp.1–4, 2000
- [4] A. Mellinger, M. Wegener, W. Wirges, and R. Gerhard-Multhaupt, *Applied Physics Letters*, Vol.79, pp.1852–1854, 2001
- [5] R. Danz, B. Elling, A. Büchtemann, M. Pinnow, E.-H. Korte, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 11, 2004 pp. 286–292
- [6] M.J. Hannon, F.J. Boerio, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, Vol.50, pp.2829–2836, 1969
- [7] E.-H. Korte, A. Röseler, *J. Mol. Struct.*, Vol. 661/662, pp.579–585, 2003



## Schichtabscheidung mit dem $\mu$ -Jet

### Funktionalbeschichtungen schreiben

Die Technik der Gasphasenbeschichtung (CVD = chemical vapour deposition) wird vorteilhaft eingesetzt, um Funktionalschichten mit Dicken im Nanometerbereich zu erzeugen. Dabei wird einem Gas Energie z. B. mit einer elektrischen Entladung (Plasma-CVD) zugeführt und so zur Reaktion angeregt. So wird eine Korrosionsschutzschicht auf das Aluminium eines Lampenreflektors aufgebracht oder die Schicht verbessert als Permeationsbarriere die Eigenschaften eines Kunststoff-Verpackungsmaterials. Gewöhnlich ist man bestrebt, solche Schichten auf eine große Fläche möglichst gleichmäßig aufzubringen. Es scheint aber auch sinnvoll zu sein, nur lokal begrenzt abzuscheiden. Man kann sich vorstellen, auf diese Weise die Lagerstellen von mikromechanischen Geräten mit reibungsmindernden Schichten zu versehen. Es könnten die Kanalwände eines Mikrofluidikelements funktionalisiert werden, um in diesem Kanal chromatographische Trennungen betreiben zu können. Es ist auch vorstellbar, so optische Wellenleiter auf 3-dimensionale Objekte zu »schreiben«, die verschiedene elektronische oder optische Komponenten eines Gerätes miteinander verbinden.

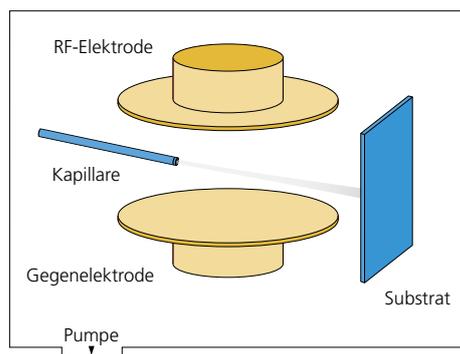


Abb. 1 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für eine  $\mu$ -Jet-Abscheidung. In einer Vakuumkammer wird über eine Kapillare das Prozessgas zugeführt. Dieses wird in einer elektrischen Entladung angeregt und bildet einen Feststoff auf dem Substrat.

### $\mu$ -Jet CVD

Wird das Prozessgas durch eine Kapillare als dünner Strahl in die Reaktionskammer eingeführt, angeregt und richtet man den Gasstrom dann auf eine Oberfläche, bildet sich dort eine Feststoffabscheidung. Die Form und die Größe dieser Abscheidung sowie deren chemische und physikalischen Eigenschaften werden sowohl von den chemischen Eigenschaften des Gases und den Anregungsbedingungen als auch von den mechanischen Charakteristika des Gasstroms bestimmt. (Abb. 1)

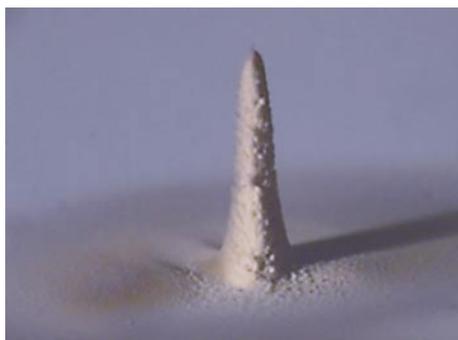


Abb. 2 Kohlenwasserstoffabscheidung

In einer Kooperation mit der Technischen Universität Berlin, wo versucht wird, die Mechanik der Strömung im  $\mu$ -Jet besser zu verstehen, werden die Möglichkeiten und Grenzen dieser Technik erkundet.

### Mikronadeln aus Kohlenwasserstoff

Acetylen ist bekannt dafür, dass in CVD-Prozessen mit hoher Rate (bis einige 10 nm/s) Kohlenwasserstoffschichten erzeugt werden können. Aus diesem Grund wurde es für erste Experimente benutzt.

Dabei zeigte sich, dass innerhalb weniger Sekunden eine sichtbare Abscheidung erzeugt werden kann. Eine nadelartige Abscheidung von 2,36 mm Höhe wurde in 10 s erzeugt (Abb. 2). Ein Ausmessen der Nadel erlaubt eine Reihe von Berechnungen, die zu ausgesprochen bemerkenswerten Abschätzungen führen. Die Abscheiderate (Wachstumsgeschwindigkeit) aus dem  $\mu$ -Jet und auch die Stoffkonversion aus der Gasphase in den Feststoff liegen um einige Größenordnungen über den Werten für flächige Abscheidungen. Die Breite der nadelartigen Abscheidung als FWHM (full width at half maximum) liegt bei günstigen Bedingungen bei etwa dem 1,7fachen der lichten Weite der Kapillare.

#### Nadel

Höhe	2.36 mm
Bildungsgeschwindigkeit	236 $\mu\text{m/s}$
FWHM	0.44 mm
Volumen	0.39 mm <sup>3</sup>
Masse bei 1.8 g/cm <sup>3</sup>	0.71 mg

#### Gasstrom

Menge in 10 s	60mmol
Menge als (C-H) <sub>2</sub>	1.55 mg

#### Gas in der Kammer

Aufenthaltsdauer	19s
Masse als (C-H) <sub>2</sub>	3.27 mg

#### Abscheidungseffizienz (nur Nadel)

Gesamt	20%
Nur aus Strahl	46%

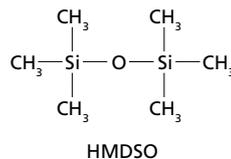
Berechnungen zu einer nadelartigen Abscheidung aus Acetylen

Der Bereich der optimalen Bedingungen für die Bildung einer eng begrenzten Abscheidung ist schmal. Schon kleine Variationen können drastische Effekte haben. Während bei einem Kammerdruck von  $p_c = 0,6$  mbar eine nadelförmige Abscheidung erhalten wird, ist das Ergebnis bei  $p_c = 1$  mbar weniger definiert. Die Expansion des Strahls und dessen Geschwindigkeit müssen offensichtlich genau auf eine optimale Zeit für die Anregung der Moleküle des Prozessgases abgestimmt sein.

### Linien aus Quarz

Während Acetylen angeregt durch eine elektrische Entladung direkt einen Feststoff bilden kann, ist die Situation beim Erzeugen quarzartiger Schichten komplizierter. Als Prekursor wird Hexamethyldisiloxan (HMDSO) eingesetzt. Mittels Sauerstoff wird der Kohlenstoff als  $\text{CO}_2$

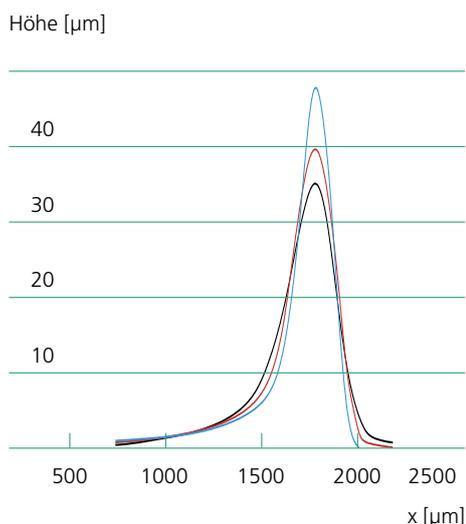
entfernt und Silizium oxidiert. Im Experiment wird HMDSO als Dampf zusammen mit Sauerstoff über die Kapillare injiziert.



Trotz dieser komplexeren Bedingungen gelang es, auch in diesem System lokal begrenzte Abscheidungen zu erzeugen. Die Abscheiderate ist in diesem System etwa so groß wie beim Einsatz von Acetylen (mehrere  $100 \mu\text{m/s}$ ). Der Bereich des Kammerdruckes, bei dem eine eng begrenzte Abscheidung erhalten wird, ist ähnlich schmal wie bei der Acetylen-Abscheidung. Wird die Kapillare nun relativ zum Substrat bewegt, erzeugt man eine linienförmige Abscheidung (Abb. 3). In Abhängigkeit von den Bedingungen der Abscheidung haben die Linien ein unterschiedliches Profil. Mit zunehmender Abweichung von den optimalen Bedingungen wird die Linie breiter.

### Ausblick

Die Ergebnisse eines  $\mu$ -Jet CVD-Experiments werden von relativ vielen Parametern beeinflusst. Die Verfahrensgrundlagen sind daher ausgesprochen komplex. Die strömungsmechanische Modellierung des Strahls und weitere Experimente sollen zeigen, ob dieser vielversprechende Ansatz zu einer nutzbringenden Technologie entwickelt werden kann.



Abstand Kapillare-Substrat

- 7,95 mm
- 8,74 mm
- 9,54 mm

Abb. 3 Profile einer linienförmigen Abscheidung mit sich stetig verringendem Abstand Kapillare-Substrat (Gasfluss (HMDSO/ $\text{O}_2$ ): 50 sccm, Plasmaleistung: 50 W; Kammerdruck: 1.03 mbar; bias = 293 V; Schreibgeschwindigkeit: 0,79 mm/s)

### Kontakt



**Dr. Andreas Holländer**

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

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

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

**M. Sc. Kamel Silmy**

Telefon: + 49 (0) 331 / 568 - 12 34

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

E-Mail: kamel.silmy@iap.fraunhofer.de

### Förderung

DFG HO 1473/4

### Kooperation

Herman-Föttinger-Institut für Strömungsmechanik der TU Berlin



## Nematische Flüssigkristall-Gläser

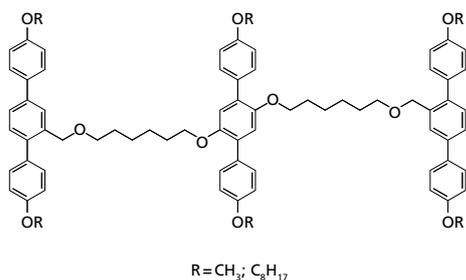


Abb. 1 Lateral verknüpfte Dreiblock-Flüssigkristalle mit kalamitischen Terphenylgruppen

### Flüssigkristalle – The Fourth State of Matter

Als Geburtsstunde der Flüssigkristallforschung gilt das Jahr 1888, als Reinitzer für Cholesterylbenzoat ein ungewöhnliches Schmelzverhalten beschrieb. Er stellte fest, dass »die Substanz ... zwei Schmelzpunkte (zeigt)«. Bereits im darauf folgenden Jahr erkannte Lehmann, dass es sich um einen neuen Aggregatzustand handeln muss. Zunächst ohne praktische Anwendung gerieten Flüssigkristalle jedoch schnell in Vergessenheit. Erst in den 60er Jahren gelang der Durchbruch als elektrooptische Segmentanzeigen für Armbanduhren, Taschenrechner und andere Applikationen, dokumentiert in einer nunmehr seit fast 100 Jahren nach ihrer Entdeckung stürmischen Entwicklung neuer flüssigkristalliner Materialien, die mittlerweile in modernen Flachbildschirmen, in Displays für Mobiltelefone oder Notebook-PC's industrielle Anwendung finden. Thermotrope Flüssigkristalle durchlaufen beim Schmelzen eine oder mehrere Phasen (Mesophasen), die durch die Kombination der Eigenschaften eines Kristalls mit denen einer Flüssigkeit gekennzeichnet sind. Neben der noch vorhandenen Orientierungsfernordnung der Moleküle ist die dreidimensionale Positionsfernordnung, wie sie in Kristallen existiert, in mindestens einer Richtung aufgehoben. Die Mesophasen besitzen anisotrope, d. h. richtungsabhängige physikalische Eigenschaften, wie sie in Kristallen vorkommen, lassen sich aber zugleich wie gewöhnliche isotrope Flüssigkeiten bewegen.

### Anisotrop strukturierte Filme

Doppelbrechende Filmkomponenten mit lichtmodulierenden Funktionen sind wesentliche Bestandteile diverser optischer, opto-optischer und optoelektronischer

Baugruppen mit Anwendungen z. B. in der optischen Datenspeicherung, -verarbeitung und -übertragung, der Display-Technologie, Sensorik oder optischen Messtechnik. Genannt seien Linear- und Zirkularpolarisatoren, Retarder, dichroitische Farbfilter. Allein im Bereich von Flüssigkristall-Anzeigen beträgt der Anteil optischer Komponenten etwa 30 %. Die am Markt befindlichen optischen Filmkomponenten auf Basis herkömmlicher veresteter Polymere sind hinsichtlich der Anwenderforderungen nach immer kompakterer Bauweise, geringerem Energieverbrauch, besserer Farbbrillanz und Helligkeit qualitativ nicht befriedigend und/oder zu kostenaufwendig. Am Fraunhofer IAP werden neue flüssigkristalline Materialien entwickelt, die zur Herstellung diverser ultradünner anisotrop strukturierter Filmkomponenten mit komplexen optischen Eigenschaften geeignet sind.

### Kalamitische Dreiblock-Mesogene

Entwickelt wurden neue thermotrope Flüssigkristalle, die durch die kovalente Verknüpfung von drei kalamitisch formanisotropen Molekülgruppen (Nanostäbchen) über flexible Spacersequenzen gekennzeichnet sind. Die Verknüpfung erfolgte über die terminalen Enden sowie über laterale Positionen der Mesogenblöcke. Variiert wurden die chemische Struktur der starren kalamitischen Einheiten, die flexiblen Spacer und Endgruppen. Abbildung 1 zeigt stellvertretend von uns entwickelte Dreiblock-Lateralverbindungen mit drei rigiden Terphenylgruppen. Erforderlich war die Erarbeitung mehrstufiger Synthesesequenzen. Ausgangsmaterial für die Herstellung der Tripel-Terphenyle war Hydrochinon, welches im ersten Reaktionsschritt in Dibromhydrochinon überführt wurde. Alkylierung des Dibromhydrochinons mit 6-Chlorhexanol lieferte 2,5-Bis(6-

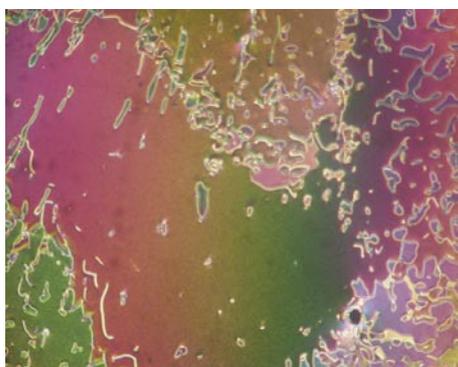


Abb. 2 Optische Textur der nematischen Flüssigkristallphase

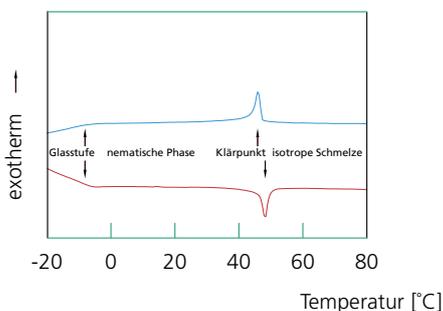


Abb. 3 Differentialthermogramm des octylsubstituierten Dreiblockmesogens: die nematische LC-Phase wird im Glaszustand eingefroren

hydroxyhexyloxy)-1,4-dibrombenzol, welches mit 2,5-Dibrombenzylbromid umgesetzt wurde. Sechsfache Palladium-katalysierte Suzuki-Kupplung mit den entsprechenden 4-Alkoxyphenylboronsäuren lieferte die Terphenyle.

### Analyse der thermischen Eigenschaften

Die Untersuchung des Schmelzverhaltens und glasbildender Eigenschaften sowie die Analyse flüssigkristalliner Phasen der neuen Verbindungen erfolgte mittels temperaturabhängiger Polarisationsmikroskopie und Differentialthermoanalyse (DSC). Das sechsfach methylsubstituierte Tris-Terphenyl zeigt differentialthermoanalytisch eine Glasstufe, jedoch keine Kristallisation. Flüssigkristalline Eigenschaften werden nicht beobachtet. Eine Verlängerung der sechs Alkoxyketten führt zur Ausbildung einer enantiotropen Mesophase im Fall des octyloxysubstituierten Homologen sowie auch im Fall neuer gemischter Lateraltrimere mit zentraler Terphenylgruppe und zwei endständigen kalamitischen Benzoatbausteinen. Die polarisationsmikroskopisch beobachteten Schlieren- und Marmorstrukturen (Abb. 2) sind charakteristisch für eine nematische Mesophase. Die LC-Phase kann in einem Glaszustand eingefroren werden (Abb. 3). Auffallend ist, dass hier, im Gegensatz zu anderen niedermolekularen LC-Gläsern, aufheizend keine thermisch induzierte Rekristallisation erfolgt. Offensichtlich wirken die Alkylspacer als Störfunktionen, durch die sowohl eine Aggregation der kalamitischen Mittel- und Endgruppen unter Bildung einer höher geordneten lamellaren (smektischen) LC-Phase als auch eine für niedermolekulare Flüssigkristalle typische Rekristallisation verhindert werden. Die von uns entwickelten neuen Dreiblock-Mesogene kombinieren somit eine nematische Flüssigkristallphase mit

niedriger Viskosität, letzteres typisch für niedermolekulare Flüssigkristalle, mit der Fähigkeit von LC-Polymeren zur Bildung anisotroper Gläser. Das sind die für anisotrop strukturierte Filme notwendigen Voraussetzungen.

### Kontakt



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

### Förderung

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

### Kooperation

Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik e.V., Teltow  
 SYNTHON Chemicals GmbH & Co. KG Wolfen

### Literatur

- [1] M. Horn, J. Buchs, D. Janietz, 30. Juni–5. Juli 2002, 32. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Halle, 24.–26.03.2004, Novel Triplet-Shaped Liquid Crystals  
 [2] M. Horn, J. Buchs, D. Janietz, 20<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, Ljubljana, Slovenia, 04.–09.07.2004, Molecular Architectures of Novel Three-Block Calamitic Liquid Crystals

# Organische Solarzellen

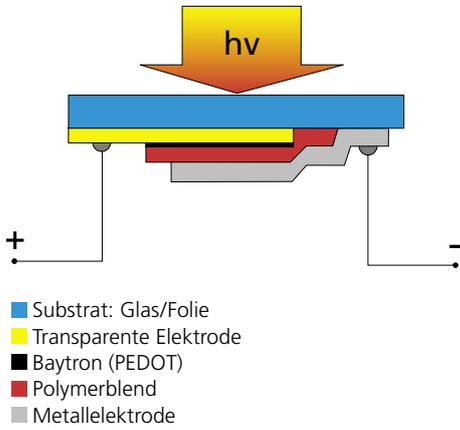


Abb. 1 Prinzipieller Aufbau einer organischen Solarzelle

## Neue Anwendungsgebiete, neue Aufgaben

Konjugierte, halbleitende Polymere stehen heute an der Schwelle ihrer industriellen Verwertung als aktives Material in der Displaytechnik. Hierbei steht der Prozess der Umwandlung elektrischer Energie in sichtbares Licht, der sich im halbleitenden Polymer abspielt, im Mittelpunkt des Interesses. Daneben ist seit einigen Jahren bekannt, dass man mit diesen halbleitenden Polymermaterialien auch den umgekehrten Prozess – die Umwandlung von solarer Energie in elektrische Energie – realisieren kann. Während der Hochleistungssolarzellenmarkt vorwiegend von einkristallinem Silizium bestimmt wird, werden den organischen Solarzellen vor allem auf dem

Low cost-Sektor wegen ihrer einfacheren Verarbeitungstechnologie für die Zukunft günstige Chancen eingeräumt. Halbleitende Polymere können aus der Lösung durch Drucktechniken wie Screen-printing oder Inkjet-printing aufgetragen werden. Zudem bietet die Verwendung von Polymersubstraten für organische Solarzellen auch die Möglichkeit, flexible Zellsysteme herzustellen. Damit lassen sich zusätzliche Anwendungsgebiete erschließen. Im Vergleich zu den Si-Modulen weisen organische Solarzellen momentan noch vergleichsweise geringe Effizienzen auf. Gegenwärtig werden für organische Solarzellen Effizienzen von ca. 3 % erreicht, Spitzenwerte haben bereits die 5 %-Marke überschritten. Einen Vergleich zum erreichten Stand bei verschiedenen Materialien für Solarzellen gibt Abbildung 3.

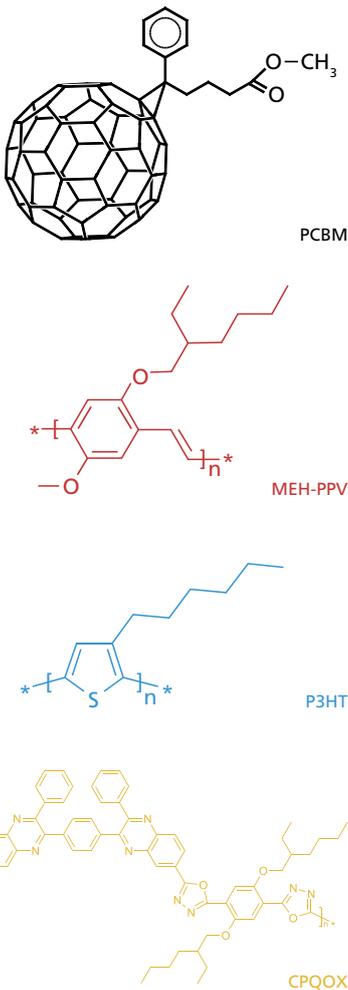


Abb. 2 Übersicht zu gebräuchlichen Materialien für organische Solarzellen

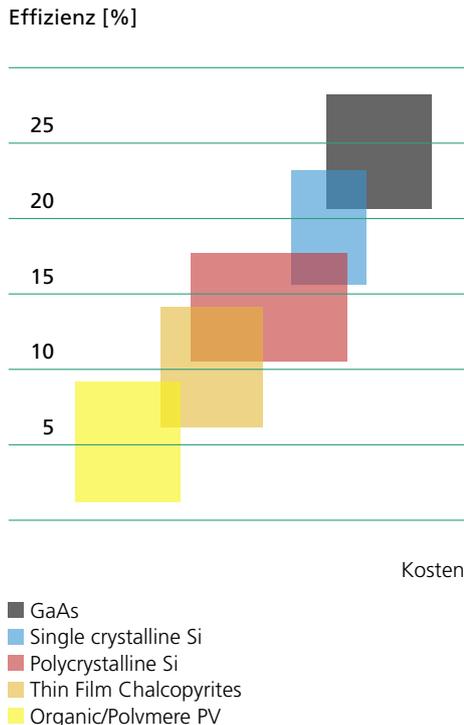


Abb. 3 Effizienz/Kosten-Vergleich für die verschiedenen Photovoltaikmaterialien

## Einfachere Technologie und preiswerter

Die Positionierung der organischen Photovoltaik im unteren Kostensegment ermöglicht deren Anwendung für billige Bauelemente, für die bisher eine Anwendung der teureren anorganischen Solarzellen nicht möglich war. Zudem ist gerade für die organische Photovoltaik durch eine zielgerichtete Materialforschung, die speziell an die Erfordernisse der Anwendung halbleitender Polymermaterialien für organische Solarzellen angepasst ist, ein deutlicher Zuwachs an Effizienz zu erwarten. Bisher wurde eine angepasste Materialentwicklung nicht im erforderlichen Umfang getätigt, sondern war eher Abfallprodukt einer Ausrichtung dieser Materialien für die Displaytechnik.

Als erfolgreichste Materialklasse haben sich bisher Blends aus einem konjugierten, halbleitenden Polymer und organolöslichen Fulleren-Derivaten herausgestellt. Fullerene sind kugelförmige Moleküle,

die z. B. aus 60 Kohlenstoffatomen bestehen (Abb. 2). Die Polymere fungieren in den Blends dabei als Lichtabsorber. Durch die Aufnahme von Lichtenergie kommt es zur Ausbildung eines angeregten Zustands im Polymer, bei dem ein Elektron vom Grundzustand (HOMO-Niveau) in das LUMO-Niveau angehoben wird. In Gegenwart von geeigneten Akzeptormolekülen – in diesem Fall das Fulleren-Derivat – wird das angeregte Elektron auf das Akzeptormolekül übertragen (Elektronentransfer). Die entstandenen Ladungen werden an entsprechend angepassten Elektroden abgeleitet (Abb. 1).

### Anpassung an das solare Spektrum

Ziel aktueller Forschungsprojekte weltweit ist neben einer weiteren Erhöhung der Effizienz durch verbesserte Phasenmorphologien der Blends die Anpassung des Absorptionsverhaltens der halbleitenden Polymere an das solare Spektrum. Die gegenwärtig eingesetzten PPV-Derivate bzw. Polythiophene haben Absorptionsmaxima von 480 und 550 nm. Damit können sie nur den kurzwelligen Bereich des Sonnenspektrums absorbieren und für die Umwandlung in elektrische Energie nutzen. Sogenannte »low band gap-Polymere« absorbieren demgegenüber bis in den NIR-Bereich hinein, so dass wesentlich mehr Lichtenergie genutzt werden könnte. Solche Polymere mit hoher Organolöslichkeit und guter Stabilität herzustellen, ist eine aktuelle Aufgabe. Weiterhin ist es von Interesse, die Akzeptorfunktion in solchen Solarzellen ebenfalls durch ein entsprechend n-halbleitendes Polymer zu realisieren. Dieses hätte den Vorteil, dass beide Polymere zur Lichtabsorption beitragen könnten und das unter bestimmten Voraussetzungen wesentlich höhere Leerlaufspannungen ( $V_{oc}$ ) in den Zellen im Vergleich zu Fulleren-haltigen Materialblends realisiert werden könnten. Am

Fraunhofer IAP werden sowohl neue »low band gap-Polymere« als auch n-halbleitende Polymere entwickelt und charakterisiert sowie verbesserte Devicetechnologien getestet.

### Resultate und Ausblick

Es sind eine Reihe n-halbleitender Polymermaterialien synthetisiert und charakterisiert worden. Dabei handelt es sich vorzugsweise um N-heterocyclische Hauptkettenpolymere. Neben organolöslichen Polychinolin (PQs) erwiesen sich insbesondere Copolychinoxaline (CPQOX) als aussichtsreiche Kandidaten. Durch cyclovoltammetrische Untersuchungen wurden die Reduktions- und Oxidationspotentiale der Polymere abgeschätzt. Aus den zur Verfügung stehenden Materialien wurden Blendkombinationen aus Copolychinoxalin (CPQOX) und entsprechenden Absorberpolymeren (MEH-PPV oder P3HT) ausgewählt. Untersuchungen zur externen Quanteneffizienz (EQE) an den Solarzellen belegen, dass beide Polymere zur Lichtabsorption beitragen. Allerdings sind die Energieeffizienzen in den Absorptionsmaxima der Polymere bisher auf ca. 6 % beschränkt. Die Ursachen hierfür sind in den noch unzureichenden Ladungstransporteigenschaften der Blends insbesondere für Elektronen und wie PIA-Untersuchungen zeigten, am ungenügend ausgeprägten Ladungstransfer der Elektronen zum Akzeptorpolymer (CPQOX) zu sehen. Positiv für die Polymersolarzellen ist die erreichte hohe Zellspannung mit ca. 1,3 V im Vergleich zu entsprechenden Fullerenzellen mit max. 0,8 V. Durch geordnetere Strukturen im Polymerblend, insbesondere durch die Verwendung von Blockcopolymeren, sollen die Ladungstransporteigenschaften der Polymerblends verbessert und damit die Energieeffizienzen der Polymersolarzellen erhöht werden.

### Kontakt



Dr. Hartmut Krüger

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 19 20

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

E-Mail: hartmut.krueger@iap.fraunhofer.de

### Förderung

Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF, Förderkennzeichen 03N2023B, Federführung Siemens AG  
BMBF-gefördertes Netzwerkprojekt »Polymere Solarzellen, Studie zur seriellen Fertigung«

### Kooperation

Siemens AG  
Firma Covion  
Universität Erlangen  
Universität Köln  
Universität Oldenburg

### Literatur

- [1] H. Krüger, S. Janietz, D. Sainova, A. Wedel, New Organo-Soluble Conjugated Polyquinolines, *Macromol.Chem.Phys.* 2003, 204, 1607–1615  
[2] H. Krüger, S. Janietz, D. Sainova, A. Wedel, B. Fischer, Some new electron-affine polymers for organic photovoltaics, *Proceedings SPIE* 2003, 4800, 238

## Regulierung von Licht und Wärme

### Thermochrome Polymere

Der Begriff »thermochrom« bezeichnet Materialien, die als Reaktion auf eine Temperaturänderung ihre Farbe und/oder ihre Transparenz ändern. Farbeffekte können dabei sowohl auf einer temperaturabhängigen Änderung der Lichtreflexion als auch der Lichtabsorption der Materialien beruhen. Transparenzänderungen hingegen werden durch Lichtstreuung bewirkt. Auf molekularer bzw. struktureller Ebene sind die Ursachen der Thermochromie mannigfaltig. Konformationsänderungen konjugierter Polymere, Veränderungen der Helixganghöhe flüssigkristalliner Polymere, Verschiebungen der Gleichgewichte von Indikatorfarbstoffen in einer Hydrogelmatrix und Volumenänderungen von Gelnetzwerken in denen kolloidale kristalline Gitter eingebettet sind, sind nur einige Beispiele aus dem Polymerbereich. Darüber hinaus können thermochrome Polymerwerkstoffe auch durch Dispersion von thermochromen Pigmenten in einer Polymermatrix hergestellt werden. Auf diese Art und Weise lässt sich prinzipiell jedes Polymer in einen thermochromen Werkstoff überführen.



Abb. 1 Irreversible thermochrome Schaltung durch die Körperwärme einer aufgelegten Hand

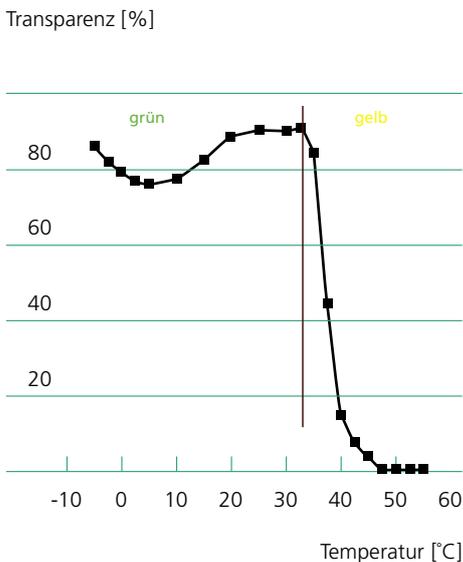


Abb. 2 Temperaturabhängige Transparenz- und Farbänderung eines Hydrogels mit hybriden thermotropen/thermochromen Eigenschaften

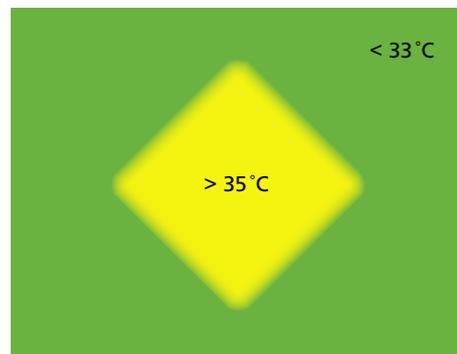


Abb. 3 Doppelglasfenster gefüllt mit einem hybriden thermotropen/thermochromen Hydrogel, bei dem ein quadratischer Bereich um 2°C erwärmt wurde

In der Arbeitsgruppe Chromogene Polymere werden thermo- und duroplastische Kunststoffe sowie Hydrogele mit reversiblen oder irreversiblen Farb- und/oder Transparenzänderungen entwickelt und charakterisiert. Die Überführung dieser Materialien in Anwendungen, wie z. B. thermochrome Polymerfolien, licht- und wärmeregulierende Sonnenschutzverglasungen oder thermochrome Kunststoffe für den Maschinenbau, die der Anzeige von örtlichen Überhitzungen dienen können, ist ein weiterer Schwerpunkt der Forschungsarbeiten.

### Thermochrome Folien und Spritzgussteile

Thermoplastische Kunststoffe sind unvernetzte Polymere. Ihr wesentliches Merkmal ist, dass sie formbar sind. Zu dieser Klasse von Kunststoffen gehören vor allem Polyolefine, Polyester, Polyamide, Polyacrylate und Polyvinylchlorid. Die meisten thermoplastischen Kunststoffe lassen sich zersetzungsfrei schmelzen und können daher mittels Extrudertechnologie unter anderem zu Folien und Spritzgussteilen verarbeitet werden. Bei der Verarbeitung tritt neben der thermischen vor allem eine hohe mechanische Belastung der Rohstoffe auf. Von uns entwickelte thermochrome Pigmente können dem Polymerrohstoff vor der Extrusion zugesetzt werden und erlauben so erstmals eine technologiekompatible Herstellung von thermochromen Polyolefinfolien und Spritzgussteilen, in denen der thermochrome Farbstoff über das gesamte Polymervolumen homogen verteilt ist. Schalttemperaturen im Bereich von 0–70°C und eine Palette verschiedenster Farbschaltungen lassen sich zur Zeit realisieren, wobei die Farbschaltung sowohl reversibel als auch irreversibel erfolgen kann. Eine durch die Körperwärme einer aufgelegten Hand irreversibel geschaltete Folie ist in Abbildung 1 gezeigt.

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

### Thermochrome Duroplaste

Duroplastische Kunststoffe sind quervernetzte Polymere. Im Gegensatz zu den Thermoplasten sind sie weder schmelzbar noch formbar. Die Formung der Duroplaste erfolgt daher bereits während Ihrer Herstellung. Um thermochrome Duroplaste zu erhalten, muss das thermochrome Pigment folgerichtig bereits während der Herstellung des Duroplasts zugesetzt werden. Dies stellt hohe Ansprüche an die chemische Stabilität der eingesetzten Pigmente, da es sich bei den Grundstoffen zur Duroplastherstellung zumeist um hochreaktive Komponenten handelt. Die für diese Anwendung speziell entwickelten thermochromen Pigmente ermöglichen derzeit die Realisierung von ein- und mehrstufigen Farbschaltungen im Temperaturbereich zwischen 0 und 60 °C.

### Thermochrome Hydrogele

In Hydrogelen lassen sich sowohl Transparenz- als auch Farbänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur erzeugen. Grundlage der Transparenzänderungen (Thermotropie) sind dabei entweder sich ausbildende lyotrope flüssigkristalline Phasen oder Phasenseparationsprozesse, deren Schalttemperatur sich über die Hydrophobie-Hydrophilie-Balance einstellen lässt. Thermotrope Hydrogele zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe Transparenz im ungeschalteten Zustand aus. Durch Zusatz von geeigneten pH-sensitiven Indikatorfarbstoffen in

Kombination mit Tensiden können in Hydrogelen reversible Farbschaltungen bei gleichzeitig hoher Transparenz realisiert werden. Das thermochrome Verhalten basiert dabei auf der Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle mit der Mikroumgebung des Hydrogels. Beide Effekte können in einem Material und mit voneinander unabhängigen Schalttemperaturen kombiniert werden. Unsere jahrelange Erfahrung auf diesem Gebiet ermöglicht es, Hydrogele mit maßgeschneiderten thermotropen und/oder thermochromen Eigenschaften herzustellen. Abbildung 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Farbe und Transparenz eines solchen Hydrogels, das bei Raumtemperatur transparent grün, von 33–35 °C transparent gelb und oberhalb von 35 °C gelb und lichtstreuend ist. Aufgrund des engen Schaltbereiches können, wie in Abbildung 3 gezeigt, mit diesem Hydrogel bereits durch eine Temperaturerhöhung um 2 °C hohe Farbkontraste erzeugt werden. Neben der Schaltung zwischen zwei Farben lassen sich auch Mehrfachschaltungen und farblosfarbig-Schaltungen erzeugen. Hydrogele eignen sich von ihren optischen Eigenschaften her, wie kein anderes Material, für den Einsatz in hybriden licht- und wärmeregulierenden Sonnenschutzverglasungen. Entsprechende Demonstrationsfenster mit einer Größe von bis zu 1 m<sup>2</sup> werden derzeit unter Praxisbedingungen getestet.

### Kontakt



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

### Förderung

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

### Patente

»Thermochrome Polymerfolie und Verfahren zu deren Herstellung«, Patentanmeldung, AZ 103 39 442.7, A. Seeboth, J. Kriwanek, D. Löttsch 25.08.2003

### Literatur

- [1] A. Seeboth und D. Löttsch: Thermochromic Polymers, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, 2003 (online), Printversion im Druck
- [2] J. Kriwanek, D. Löttsch, R. Vetter und A. Seeboth: Influence of a Zwitterionic Surfactant on the Chromogenic Behavior of a Dye-containing Aqueous PVA-polyether Gel Network, Polym. Adv. Technology, 14 (2003) 79



## Diffraktive und refraktive optische Elemente durch holographische Bestrahlung

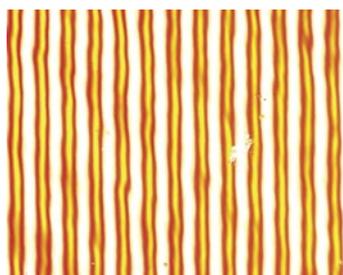


Abb. 1 Doppelbrechungsgitter im Polarisationsmikroskop

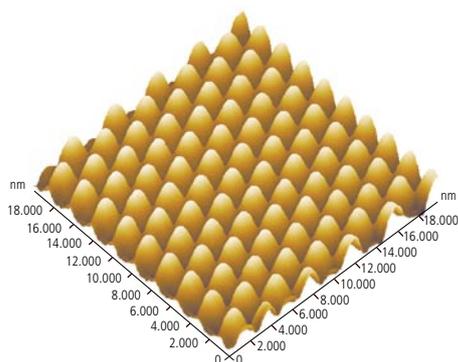


Abb. 2 AFM-Bild einer hexagonalen Reliefstruktur, generiert durch Mehrfacheinschreiben in einen Film eines Azobenzen enthaltenden Polymers

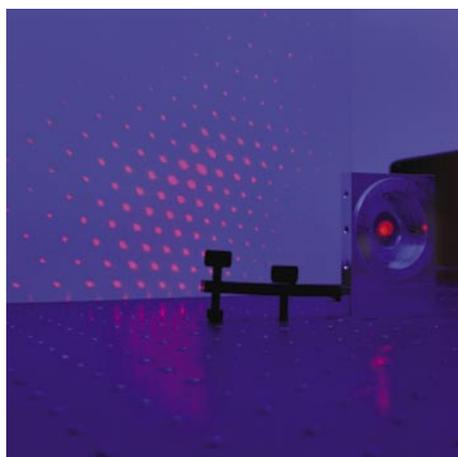


Abb. 3 Oberflächenreliefgitter als Strahlmultiplixer

### Das Potenzial der Holographie

Die rasante Entwicklung optischer Technologien stellt neue Anforderungen an Materialien und Bauteile, die in der Lage sind, Licht zu emittieren, zu leiten, zu modulieren, optische Daten zu speichern und zu verarbeiten. Dafür sind neue photosensitive Polymere und Verfahren, mit denen man Mikro- und Nanostrukturen in einem Schritt ausschließlich optisch erzeugen kann, von großer Bedeutung. Holographische Verfahren stellen eine Alternative zu herkömmlichen Strukturierungsmethoden dar. Durch Interferenz zweier oder mehrerer kohärenter Laserstrahlen wird eine Modulation des Lichtfeldes gezielt eingestellt. Vorteile dieser Methode sind z. B. die großflächige Erzeugung von Strukturmerkmalen bis zur Größe der halben Bestrahlungswellenlänge, das Einschreiben von Graustufenstrukturen und die Möglichkeit des Einschreibens im Materialvolumen. Holographisch erzeugte Volumen- und Oberflächenreliefgitter besitzen ein hohes Potenzial für Anwendungen in der Optik, Sensorik, Telekommunikation oder Displaytechnik, so z. B. als Strahlteiler, Wellenleiter, Ein- bzw. Auskopplungselemente, Antireflexions-, Retarder- oder Diffuserschichten.

Unser Ziel ist es, neue holographische Materialien und Verfahren zu entwickeln und darauf aufbauend eine Vielfalt optischer Elemente zu ermöglichen. Die Art der Strukturen und ihre optischen Eigenschaften werden durch die Wahl der Materialien, der lichtinduzierten Prozesse und Bestrahlungsbedingungen bestimmt. So wurden Oberflächenreliefgitter, Transmission- und Reflexion-Brechzahlgitter, Transmission- und Reflexion-Doppelbrechungsindexgitter als auch Oberflächenreliefgitter mit gleichzeitiger Modulation des Doppelbrechungsindex erzeugt.

### Oberflächenreliefgitter

Mikro- und nanoskalige Oberflächenreliefstrukturen haben ein großes Anwendungspotenzial nicht nur in der Optik, sondern auch in der Biologie, Sensorik, Mikromechanik und anderen Gebieten z. B. als diffraktive optische Elemente, Mikrolinsen, Orientierungsschichten für Flüssigkristalle oder nicht benetzbare Oberflächen. In bestimmten Polymermaterialien lassen sich derartige Strukturen durch holographische Bestrahlung in einem Schritt ausschließlich optisch und ohne Vor- oder Nachbehandlung generieren. Besonders vielversprechend sind Azobenzen funktionalisierte Polymere, bei denen E/Z-Photoisomerisierungszyklen eine lichtinduzierte Materialdiffusion und damit die Ausbildung einer Reliefstruktur bewirken. Durch Optimierung der Polymere und der Einschreibbedingungen wurden Gitterstrukturen mit einer Periode von  $0.3 \mu\text{m}$  bis  $15 \mu\text{m}$  und Reliefhöhen bis zu  $1.2 \mu\text{m}$  erreicht [1]. Die Gitter verfügen über eine Beugungseffizienz von ca. 40 %, sind unterhalb der Glasübergangstemperatur langzeitstabil und können optisch oder thermisch gelöscht werden. Sowohl der Einschreib- wie auch der optische Lösprozess sind von der Polarisation abhängig, wodurch die Möglichkeit besteht, optische Elemente mit kombinierten Polarisations- und Beugungseigenschaften wie auch Reflexionshologramme zu erzeugen, die auf der induzierten Doppelbrechung basieren (Abb. 1). Die Gitter können bei veränderten Bestrahlungsbedingungen überschrieben werden, wodurch man komplexere überlagerte 2D Gitterstrukturen erhält (Abb. 2). Durch Nutzung der Fourier-Synthese besteht weiterhin die Möglichkeit, asymmetrische Profile mit einer höheren Effizienz in einer Beugungsordnung zu erzeugen. Irreversible langzeitstabile Reliefs wurden in photo-

und thermisch vernetzbaren Polymeren generiert. Derartige Oberflächenreliefgitter besitzen ein hohes Anwendungspotential als diffraktive und refraktive optische Elemente, z. B. als Multiplexer (Abb. 3) oder Wellenkoppler. Alle eingeschriebenen Oberflächenreliefs lassen sich durch Replikationstechniken in andere Materialien mit den gewünschten optischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften übertragen. Weitere Möglichkeiten ergeben sich durch eine chemische Modifizierung der strukturierten Oberflächen.

### Optische Volumen-Elemente

Holographische Volumen-Komponenten weisen eine Blickwinkel- und Wellenlängen-abhängige Beugungseffizienz bis zu 100 % auf. Weiterhin lassen sich mehrere optische Funktionen in einer Funktionsschicht kombinieren. Das Design optischer Volumen-Elemente erlaubt spezielle Lösungen für das Lichtmanagement in Reflexion oder Transmission. So sind solche Elemente besonders geeignet für Anwendungen in Flüssigkristalldisplays, z. B. als Reflektoren, Diffuser, Kompensatoren oder Farbfilter. Photopolymer-Mischungen werden erfolgreich für die holographische Herstellung optischer Komponenten vom Volumentyp eingesetzt, wobei durch die Photopolymerisation eine Änderung der optischen Eigenschaften des Materials,

besonders des Brechungsindex, induziert wird. Die in den Hell- und Dunkelbereichen des Interferenzbildes nichtthomogen ablaufende Photopolymerisation verbunden mit einer Phasenseparation führt zu Unterschieden in der Dichte und stofflichen Zusammensetzung und damit zur Brechzahlmodulation. Elektrisch schaltbare Transmissionsgitter mit hoher Beugungseffizienz, bei denen stufenlos zwischen diffraktiven und nicht diffraktiven Zuständen geschaltet werden kann, lassen sich auf diese Weise in LC/Monomer-Mischungen einschreiben. Diese Polymer/LC-holographischen optischen Elemente können in Telekommunikationsnetzwerken z. B. als elektrooptische Multiplexer genutzt werden. Volumen-holographische Diffuser (VDH) in Reflexion und Transmission erhält man durch holographische Belichtung in Filmen aus speziell entwickelten reaktiven Mischungen (Monomer/Oligomer bzw. Polymerbinder/Monomer). Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass das spektrale und winkelselektive Eigenschaftsprofil derartiger Diffuser über die holographischen Belichtungsbedingungen sowie die Filmdicke kontrollierbar ist und den kundenspezifischen Erfordernissen entsprechend eingestellt werden kann (Abb. 4). VHDs erhöhen den Kontrast und die Helligkeit in LC-Displays durch Verbesserung der Back-Light-Systeme und erlauben die gezielte Einstellung des Blickwinkels.

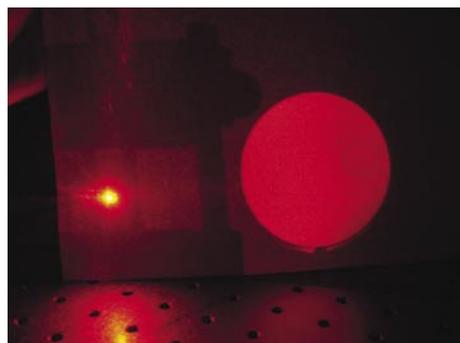


Abb. 4 Volumengitter als Diffuser

### Kontakt



PD Dr. habil. Joachim Stumpe

Dr. Olga Kulikovska

Dr. Oksana Sakhno

Dr. Jürgen Wagner

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

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

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

### Literatur

[1] Polymer surface relief structures caused by light-driven diffusion, O. Kulikovska, K. Gharagozloo-Hubmann, J. Stumpe, Proc. SPIE, 2002, 4802, p.85–93.

## Verfahrenstechnik und Synthese

### Polyethylenterephthalat – Verfahrens- und Produktoptimierungen

Der Markt für Polyester und ihre Blends mit geeigneten Polymeren wächst im Vergleich zu anderen Massenkunststoffen überdurchschnittlich, und er wird mittel- bis langfristig auch mit hohem Wachstum prognostiziert. Diese positiven Entwicklungsprognosen werden vor allem von den nichttextilen Marktsegmenten getragen. So wies Polyethylenterephthalat (PET) am Kunststoffmarkt in den letzten 10 Jahren ein jährliches Wachstum von ca. 17% auf, wobei dieses Wachstum vorrangig auf 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. Technologie-orientierten 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
- Materialtailoring durch reaktive Compoundierung
- Ausweitung des Einsatzpotenzials am Kunststoffmarkt und
- Recyclatverwertung erkennen.

Prozessoptimierung und Nebenproduktreduzierung erfolgen auch bei Polyesterprozessen im wesentlichen über Katalysator-, Stabilisator- und Prozessparameterauswahl. Letztere sind durch die thermischen Eigenschaften des Materials und der Polymerschmelze weitestgehend festgelegt, so dass Variabilität vor allem bei den Katalysatoren und Stabilisatoren gegeben ist. Gegenwärtig erfolgt die technische Herstellung von PET nahezu ausschließlich in Gegenwart antimonhaltiger Katalysatoren ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}(\text{ac})_3$ ). 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 Titanchelate mit verschiedenen Liganden sowie Alkylzinn-carboxylate bei sehr niedrigen Katalysatorkonzentrationen von 5–20 ppm bei Titan bzw. 15–30 ppm bei Zinn (im Vergleich Antimongehalt: 200–300 ppm) zur Aktivierung der PET-Synthese eingesetzt werden können. Mit diesen Katalysatoren können Polyethylenterephthalate mit  $M_n > 30.000 \text{ g/mol}$  (entsprechend  $[\eta] > 0,85 \text{ dl/g}$ ) in schmelzflüssiger Phase problemlos hergestellt werden. Diese Molmassen sind mit antimonbasierten Katalysatoren nur durch Nachpolykon-



densation 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.

Durch Beladung nanometrischer Kieselgele (Aerosile der Degussa AG) mit Titan- oder Zinnalkoxiden konnten im Fraunhofer IAP partikuläre Katalysatoren für PET entwickelt werden, die ohne Aktivitätseinbußen gegenüber glykollöslichen Katalysatoren signifikante Stabilitäts- und Handlingsvorteile aufweisen. Auch die bekannten unerwünschten Prozess- bzw. Produktbeeinträchtigungen (Katalysatorhydrolyse in Veresterungsstufe, Bildung chromophorer Nebenprodukte, etc.) bei Titan- oder Zinnkatalysatoren werden durch Partikelfixierung minimiert. Neben Katalysatorentwicklung und Katalysatoroptimierung werden im Fraunhofer IAP auch die Wirkung spezieller Additive auf den Verlauf von Veresterung, Schmelze- und Festphasenpolykondensation sowie die Eigenschaften des Endprodukts untersucht. Dabei wurden sowohl hinsichtlich Prozessaktivierung als auch Nebenproduktinhibierung signifikante Wirkdifferenzierungen bei kommerziellen Additiven für PET bottle grade in Abhängigkeit von der Substratreaktivität (Polymer/Katalysator) und der Ethylenglykol- bzw. Endgruppenkonzentration des Systems (Prozessstufe) festgestellt.

### Polyamide – neue Applikationen bei innovativen Fertigungstechniken

Für eine effiziente Produktentwicklung wurden in den letzten Jahren die konventionellen Techniken zur Herstellung von Modellen, Kleinserien und teilweise auch Werkzeugen durch neue Strategien, wie Rapid Prototyping, Rapid Tooling und reaktive Formgebungsverfahren (Reactive Injection Moulding RIM) substituiert. Diese generativen bzw. reaktiven Fertigungstechniken benötigen entsprechend angepasste Materialien, wobei der Einsatz von Polymeren diese Techniken teilweise erst ermöglicht. Reaktives Verhalten bzw. verfahrensspezifische Materialeigenschaften sind essenzielle Voraussetzung für den Einsatz von Polyamiden in diesen neuen Fertigungstechniken. In Abhängigkeit der zu verarbeitenden Materialien und dem Einsatzgebiet der Formkörper haben sich auf der Grundlage von Polyamiden das selektive Lasersintern sowie die Anwendung der Gusspolyamidtechnik in breitem Umfang in der technischen Anwendung durchgesetzt.

Im Hinblick auf eine Verbreiterung der Einsatzmöglichkeiten für RIM-Polyamid sowie einer Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Lasersinterns werden im Fraunhofer IAP verfahrenstechnisch und materialwissenschaftlich orientierte Untersuchungen zu PA 6 sowie PA 11 und 12 durchgeführt. Die verfahrenstechnischen Arbeiten zur anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zielen auf die Erzeugung teilvernetzter Strukturen im Gusspolyamid. Auf diesem Weg sollen Formkörper mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere erhöhter Steifigkeit und Festigkeit, hergestellt werden. Aber auch Verbesserungen des Brandverhaltens durch Reduzierung des Abtropfverhaltens sowie eine Verringerung der Feuchtigkeitsaufnahme werden durch diese in situ Partialvernet-

zung angestrebt. Weitere, vorzugsweise mechanische Materialoptimierungen für den Einsatz in hochbeanspruchten Produkten erfolgen durch Additivierung mit Verstärkungsfasern und nanoskaligen Füllstoffen. So gelang durch Einsatz von Kohlenstoff-Kurzfasern (bei 15 Masse-%) nahezu eine Verdoppelung der Zugfestigkeit von 60 MPa für das unverstärkte PA 6 auf 115 MPa. Der Modul wurde von 2,1 GPa auf 6,3 GPa erhöht. Nanoskalige sphärische Partikel in geringer Konzentration werden vorzugsweise zur Adaption rheologischer Eigenschaften der Monomerschmelze (Erhöhung der Schmelzviskosität) bei der Herstellung von Kompositen mit Verstärkungs- oder Füllstoffen höherer Dichte angewandt. 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. Im Fraunhofer IAP wurde gefunden, dass die technische Sicherheit des Lasersinterverfahrens und die Qualität der hergestellten Bauteile darüber hinaus entscheidend von den Partikelparametern des Polymerpulvers beeinflusst werden. Die Polymerpulver müssen rieselfähig sein und über ein definiertes Partikelspektrum verfügen. Zur Herstellung kompakter Sinterteile mit hoher mechanischer Festigkeit ist PA-11-Pulver mit sphärischer Partikelgeometrie und zumindest bimodaler Partikelverteilung einzusetzen. Die Arbeiten zu den generativen bzw. reaktiven Fertigungstechniken werden gemeinsam mit einem mittelständischen Unternehmen im Rahmen des Programms ProInno durchgeführt.

## Polylactid – Maßgeschneiderte Materialeigenschaften

Im Fraunhofer IAP wurde in Zusammenarbeit mit kompetenten Partnern aus den Bereichen Fermentation und chemische Anlagentechnik mit Unterstützung des Bundesministeriums für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft das Basic Engineering für eine Pilotanlage zur kontinuierlichen Herstellung von Poly-L-milchsäure erarbeitet. Dieses Verfahren orientiert auf ein Standardprodukt, hergestellt in konventioneller Apparatechnik. Gegenwärtige FuE-Aktivitäten des Fraunhofer IAP betreffen die Flexibilisierung des Verfahrens durch Integration eines Reaktivextrusionsprozesses in das Verfahren. Auf diese Weise sind wesentliche molekulare Parameter des Polymers (Molmasse, Molmassenverteilung) effizient variierbar, und das Polymer kann ohne größere technologische oder apparatetechnische Veränderungen an unterschiedliche verarbeitungstechnische oder applikative Materialanforderungen adaptiert werden. Neben den technologisch orientierten Arbeiten zur Herstellung von Poly-L-milchsäure werden seit mehreren Jahren spezielle Materialentwicklungen zu resorbierbaren High-Tech-Biomaterialien für die Weichteil- und Knochenchirurgie sowie pharmazeutische Hilfsstoffe für parenterale Arzneistoffabgabesysteme, einschließlich ihrer Verarbeitung aus Schmelze oder Lösung, auf Basis von Poly-L-milchsäure durchgeführt. Statistische Copolyester der Poly-L- und Poly-D,L-milchsäure werden dabei durch Copolymerisation mit geeigneten Comonomeren, nicht-statistische durch intermolekularen Zwischenkettenaustausch der Homopolyester synthetisiert. Insbesondere die nicht-statistischen resorbierbaren Copolyester sind infolge ihrer morphologischen Unterschiede und daraus folgend ihrer unterschiedlichen

Material- und Abbaueigenschaften im Vergleich zu den statistischen Copolymeren gleicher Zusammensetzung für spezielle Produktentwicklungen im Bereich der Traumatologie von hohem Interesse. Auch diese Polymermaterialien sind über Reaktivcompoundierprozesse herstellbar, und sie können damit über Komponentenstruktur, Comonomerverteilung und Molmasse an die verschiedenartigen applikationsspezifischen Anforderungen optimal angepasst werden.

## Werkstoffe mit verminderter Brennbarkeit

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

- Reduzierung der Brandlast (Einsatz von höherwertigerem Kunststoff, Compoundierung mit anorganischen Füll- oder Verstärkungsmaterialien)
- Einsatz von selbstverlöschenden oder schwerentflammenden Polymeren
- FlammSchutzausrüstung an die sicherheits- und brandschutztechnischen Anforderungen anpassen. Zur Minderung des Gefahrenpotenzials von Polymerwerkstoffen im Schadensfall werden im 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 kön-

nen. Melaminharze sind nicht brennbar. Melamin selbst ist als Blähmittel Bestandteil von Intumeszenz-Flammschutzmitteln. Für die Herstellung dieser schmelzbaren Melaminharze wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem aus methylveretherten Melamin-Formaldehyd-Produkten durch Reaktivextrusion in einem Doppelschneckenextruder die schmelzbaren Prepolymere synthetisiert werden. In Kompositwerkstoffen aus Melaminharzen und Polypropylen kombiniert man Brandlastreduzierung durch Verdünnung des brennbaren Polyolefins mit dem Selbstverlöschungsverhalten der Melaminharze. Diese Werkstoffe mit Melaminharzgehalten bis 60 % werden durch reaktive Compoundierung von Polypropylen mit schmelzbaren Melaminharzen erhalten. Dazu werden die Melaminharze in Gegenwart von geeigneten Kompatibilisatoren in der Thermoplastmatrix in einem Zweischneckenextruder vernetzend kondensiert. Mit speziell angepasstem Schneckendesign für die Erzeugung hochscherender Bedingungen, entsprechenden Compoundierbedingungen und organophilen Melaminharzen werden sehr kleine Aminoharzpartikel bis in den Nanometerbereich hinein gebildet. Intensive FuE-Aktivitäten des Fraunhofer IAP betreffen die Mikroverkapselung von halogenhaltigen, aber vor allem von halogenfreien Flammschutzmitteln. Durch Mikroverkapselung werden vor allem

- verbesserte Matrixkompatibilität bei phosphor-basierten Flammschutzmitteln
- höhere Hydrolysestabilität phosphor-basierter Flammschutzmittel
- Verminderung der Permeabilität von halogenierten und halogenfreien Flammschutzmitteln
- Vermeidung von unerwünschten Beeinflussungen weiterer Additive bei halogenierten und halogenfreien Flammschutzmitteln

erreicht. Darüber hinaus trennt das polymere Wandmaterial die beiden Phasen

und schützt auf diese Weise die Polymermatrix vor dem Flammschutzmittel und das Flammschutzmittel vor Medieneinflüssen. Vom FuE-Markt werden mikroverkapselte Flammschutzmittel (FSM) mit Melaminharz als Wandmaterial am häufigsten nachgefragt, da diese Wandmaterialien selbst nicht brennbar sowie mechanisch und thermisch äußerst stabil sind. Mikroverkapselte FSM können mit thermoplastischen Kunststoffen compoundingiert, mit Reaktivharzsystemen ohne Beeinflussung der Härtungsreaktion kombiniert oder auch in Textilausrüstungsdispersionen eingesetzt werden.

### Nanokomposite – neue Polymermaterialien

Der technische Fortschritt einerseits und die Bestrebungen zur Markterweiterung andererseits führen zu immer höheren Anforderungen an die mechanischen, thermischen oder elektrischen Eigenschaften von Polymerwerkstoffen. Diese Adaption der Werkstoffeigenschaften an die spezifischen Anforderungen der Nutzer erfolgt gegenwärtig sowohl durch Modifizierung der Primärstruktur, als auch vorzugsweise durch eine breite Palette von Additivierungs- bzw. Kombiniierungsmöglichkeiten mit anderen Kunststoffen, Füll- und Verstärkungsmaterialien, Stabilisatoren, etc. Selbst unter Berücksichtigung der relativ seltenen Markteinführung prinzipiell neuer Polymere sind mit den bekannten »klassischen« Technologien der Eigenschaftsoptimierung von Polymermaterialien die ständig wachsenden Anforderungen nicht in jedem Fall zu realisieren. Nanokomposite stellen eine neue Materialklasse im Kunststoffsektor dar, und sie können Materialadaption und Materialoptimierung in Zukunft entscheidend beeinflussen. Neue Eigenschaften und Funktionalitäten werden dabei v. a. aus der Nanoskaligkeit der bzw. einer der

Materialkomponenten generiert. Der hohe Oberflächenanteil nanometrischer Strukturen im Vergleich zum Bulkanteil bedingt bei Nanokompositwerkstoffen signifikante Effekte häufig bereits bei geringen Konzentrationen. Dies gilt für sphärische Nanopartikel (beispielsweise pyrogene Metall- oder Nichtmetalloxide), aber vor allem für die geometrisch stark anisotropen, nanoskaligen Füllstoffe (Schichtsilikate, Schichthydroxide). Für die Herstellung polymerbasierter Nanokomposite werden sowohl nichtreaktive Compoundierprozesse, als auch Verfahren mit Integration von Polymermatrix- bzw. Nanopartikelbildung (in situ Prozesse) Anwendung finden, wobei die nichtreaktiven Verfahren vorzugsweise bei mittelständischen Compoundierunternehmen und die Reaktivprozesse direkt beim Polymerhersteller durchgeführt werden. Nanometrische Polymeradditive bieten dabei dem Compoundierer noch mehr Möglichkeiten zur applikationsspezifischen Materialadaption im Vergleich zu den mikrometrischen Füll- und Verstärkungsmaterialien. Aber auch für die Polymerhersteller ergeben sich mit den in situ Prozessen zur Herstellung von Nanokompositen neue Märkte für hochwertige Materialien. Im Fraunhofer IAP werden gegenwärtig vorzugsweise in situ Prozesse bearbeitet, wobei sowohl organische Nanopartikel in einer Thermoplastmatrix, als auch in einer Polymermatrix in situ generiert werden. So konnten hochgefüllte Polypropylen/Melaminharz-Verbundmaterialien entwickelt werden, bei denen sphärische Aminoharzpartikel mit  $d < 100$  nm in einer Polypropylenmatrix unter hochscherenden Bedingungen im Doppelschneckenextruder gebildet werden. Die Kondensation des netzwerkbildenden Polymers mit Bildung kompakter Partikel erfolgt unter Separierung des Aminoharzes aus der Thermoplastphase. Die Größe der Melaminharzpartikel resultiert

aus technologischen (Verweilzeit, Temperaturprofil, Scherung), apparatetechnischen (Schneckendesign) und materialspezifischen Parametern. Insbesondere die Struktur des schmelzbaren Präkondensates bietet über Netzwerkdicke (Komponentenverhältnis Melamin/Formaldehyd), Kompatibilität zu der Thermoplastkomponente (Acetalisierung der Methylolgruppen mit Alkoholen, Cokondensation mit hydrophoben Melaminderivaten) und Reaktivität des Harzes (Verhältnis Methylol- zu Alkoxy-methylgruppen) zahlreiche Möglichkeiten zur Adaption der Verbundeigenschaften an spezielle Materialanforderungen. Die Materialien sind durch Moduli von 2–3 GPa bei Zugfestigkeiten von 35 MPa und Bruchdehnungen von 2–8 % selbst bei Partikelkonzentrationen über 50 Masse-% gekennzeichnet. Bei Gusspolyamid, hergestellt durch anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam, werden durch Zugabe von  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln (Aerosil der Degussa AG) nicht nur ausgewählte Materialeigenschaften des Polymers angehoben, sondern auch die Viskosität der Monomerschmelze lässt sich bereits durch geringe Partikelkonzentrationen so erhöhen, dass unerwünschte Sedimentationen zugesetzter Additive vermieden bzw. stark verzögert werden. Damit wurden im Fraunhofer IAP wesentliche Voraussetzungen für die Herstellung von Verbundwerkstoffen auf Basis von Gusspolyamid erarbeitet, die neue Applikationen für das in situ Verfahren sowie die damit hergestellten Materialien eröffnen.

## Forschungsbereich Synthese- und Polymertechnik – Anwendungen, Dienstleistungen

### Polymere Werkstoffe und Verarbeitungstechniken

#### *Thermoplastische Verformung und Verarbeitungstechniken*

- Compoundieren von Kompositmaterialien
- Faserverstärkte Thermoplaste
- Biokomposite

#### *Polymersynthesen*

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

#### *Reaktive und nichtreaktive Compoundierung*

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

#### *Verformung*

- Extrusion
- Spritzguss
- Pressen
- Folienherstellung
- Faserherstellung

### Mikroverkapselung von Wirkstoffen und Additiven

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

- Medikamente und Futterstoffe im sauren Magen

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

- Flammenschutzmittel

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

- in galvanische Schichten
- in Thermoplaste
- in Gummi

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

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

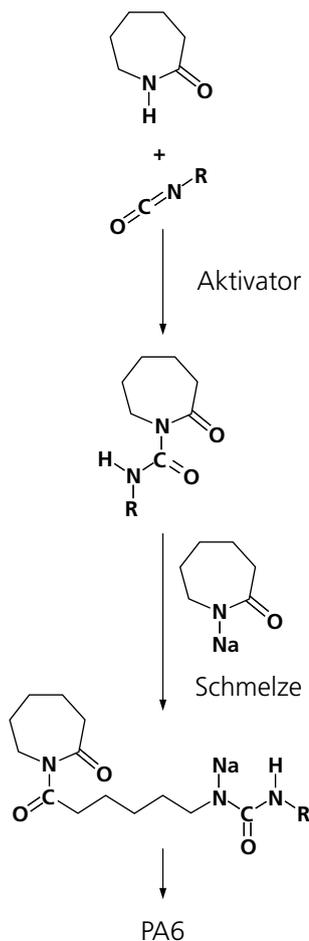
### Kontakt



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

# Polyamide

## Neue Applikationen bei innovativen Fertigungstechniken



Schema 1 Bildung von PA6 durch anionische Ringöffnungspolymerisation

Die mittels anionischer Ringöffnungspolymerisation hergestellten Gusspolyamide weisen wesentlich bessere Strukturparameter und attraktivere Materialeigenschaften auf als herkömmlich produzierte Polyamide. Dieser Vorteil lässt sich meist nicht auf die Produkte übertragen, wenn dem verwendeten Fertigungsverfahren das Aufschmelzen von Polyamid zugrunde liegt. Eine elegante Alternative ist die Befüllung von Formen mit Monomerschmelzen, die im Anschluss zum gewünschten Fertigteil polymerisieren. Aufgrund des vorhandenen Know-hows im Formenbau besteht ein wesentlicher Vorteil dieser Technologie in der Vielfalt an möglichen Produkten, die unter Nutzung anderer Verfahren nicht oder nur mit großem Aufwand realisiert werden können. Im Gegensatz zur Massenproduktion ist dieses Verfahren für kleinere Stückzahlen prädestiniert, die damit verbundenen höheren Herstellungskosten trägt der Markt aufgrund besonderer Gebrauchseigenschaften der Gusskörper. Das Leistungspotenzial dieser Technologie wird neben der Diversifikation in der Formenherstellung insbesondere durch Verbesserungen in den Materialeigenschaften des Polyamids bestimmt. Von besonderem Interesse dabei ist die Erhöhung der Steifigkeit und Festigkeit, der Wärmeformbeständigkeit sowie ein vermindertes Wasseraufnahmevermögen. Der Wunsch nach höherer Resistenz ge-

genüber Feuchtigkeit geht mit den zu erwartenden Verbesserungen in der Formbeständigkeit der Produkte einher.

Die chemische Modifizierung unter den Randbedingungen der in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam stellt zwei Strategien in Aussicht, die zur Lösung dieser Problematik geeignet sind. Die hydrophoben Eigenschaften des PA6 lassen sich durch die Vergrößerung der Zahl an Methylengruppen im Monomer bzw. Polymer verbessern. Die zweite Konzeption beinhaltet partielle Vernetzung mit geeigneten Reagenzien.

Ein weiteres Ziel der Bestrebungen ist es, den Einsatz von Füllstoffen zu den Caprolactamschmelzen an die Gegebenheiten der Polymerisationsbedingungen anzupassen. Als Füllstoffe sind sowohl Pulver als auch Fasern von Interesse. Neben der chemischen Struktur kann durch die geometrischen Dimensionen selektiv Einfluss auf die Art der Eigenschaftsveränderung genommen werden. Für Partikelsysteme orientiert die mittlere Teilchengröße auf den nanoskaligen Bereich, um die Vorteile dieser zukunftsweisenden Technologie voll nutzen zu können. Besondere Synergieeffekte lassen sich dann erwarten, wenn die positive Überlagerung aller drei Teilstrategien wie Hydrophobierung durch geeignet erscheinende Monomergemische, partielle Vernetzung und Befüllung mit submikro- bzw. besser nanoskaligen Partikeln gelingt.

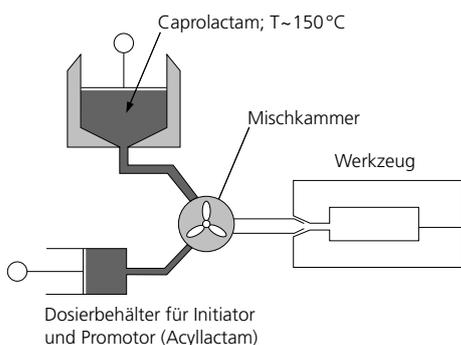


Abb. 1 Schematische Darstellung eines RIM-Prozesses

Faseranteil [%]	$\sigma$ [MPa]	$E_{max}$ [MPa]	$\epsilon$ [%]	$a_{qu}$ [KJ/m <sup>2</sup> ]	SHORE (D [%])
0	60,3	2106	33,9	22,1	74
5	73,3	3331	5,1	7,2	68
10	85,4	4248	3,3	7,4	80
15	115,3	6345	2,8	7,4	74

Tabelle 1 Mechanische Kenndaten von PA6, verstärkt mit Kohlefasern

## Synthese von PA6 unter RIM-analogen Bedingungen

Die Synthese von Gusspolyamid basiert auf einer Ringöffnungspolymerisation ausgehend von  $\epsilon$ -Caprolactam (s. Schema 1). Durch die gleichzeitige Zugabe von Aktivator und Katalysatoren beginnt die Polymerisation sofort. Dieses Reaktionssystem macht es erforderlich, zwei Schmelzen, die entweder Aktivator oder Katalysator enthalten, getrennt zu führen und erst direkt vor der Befüllung der Gießform zu vermischen (s. Abb. 1). Ein wesentliches Problem der Reaktionsführung ist die Sensitivität und der zeitliche Verlauf der Umsetzung. Es besteht die Möglichkeit, durch Variation von Reaktionsparametern wie Schmelz- oder Reaktortemperatur Schwankungen auszugleichen.

PA6 lässt sich durch eine Vergrößerung in der Anzahl der Methylengruppen im Monomer hydrophobieren. Für die Umsetzung dieses Konzeptes sind Monomergemische aus  $\epsilon$ -Caprolactam und Laurinlactam untersucht worden. Es stellte sich heraus, dass durch einen Monomeranteil über 5 % die Schmelztemperatur des resultierenden Polyamids nicht mehr den Anforderungen entspricht.

Bisherige Studien zur partiellen Vernetzung konzentrierten sich auf den Einsatz trifunktionaler Isocyanate, bis ca. 5 %, die gleichzeitig die Aufgaben des Aktivators übernehmen. Durch diese Strukturveränderung ist sowohl mit einer Verringerung der Wasseraufnahme durch ein herabgesetztes Quellvermögen des Gusspolyamids als auch mit einer Erhöhung von Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit der Formkörper zu rechnen.

Durch das Zumischen von Füllstoffen gilt es, ein möglichst breites Spektrum an Eigenschaftsverbesserungen abzudecken. Neben verschiedenen partikulären Materialien wie beispielsweise Hohlkugeln aus Glas oder Melaminharz bzw. kom-

pakten Teilchen steht insbesondere auch die Testung von Fasern verschiedener Grundstrukturen im Mittelpunkt der Studien. Nanoskalige Füllstoffe sind durch ihr ausgeprägtes Wechselwirkungspotenzial befähigt, vergleichsweise große Eigenschaftsveränderungen bei geringeren Masseanteilen zu ermöglichen. Die Nutzung dieses Vorteils ist für die im Mittelpunkt stehenden Formkörper besonders erstrebenswert. Bisher gelten Kohlefasern (s. Tabelle 1) bzw. oberflächenmodifizierte Nanopartikel auf Silikat-Basis als vielversprechende Alternativen. So gelang durch Einsatz von Kohlenstoff-Kurzfasern (bei 15 Masse-%) nahezu eine Verdoppelung der Zugfestigkeit von 60 MPa für das unverstärkte PA 6 auf 115 MPa. Der Modul wurde von 2,1 GPa auf 6,3 GPa erhöht. Nanoskalige sphärische Partikel in geringer Konzentration werden bisher vorzugsweise zur Adaption rheologischer Eigenschaften der Monomerschmelze bei der Herstellung von Kompositen mit Verstärkungs- oder Füllstoffen höherer Dichte angewandt. Die Arbeiten zu den generativen bzw. reaktiven Fertigungstechniken werden gemeinsam mit einem mittelständischen Unternehmen im Rahmen des Programms Prolnno durchgeführt.

## Kontakt



**Dr. Gunnar Engelmann**

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 10

Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 13

E-Mail: [gunnar.engelmann@iap.fraunhofer.de](mailto:gunnar.engelmann@iap.fraunhofer.de)

## Förderung

BMWT Programm »Innovationskompetenz mittelständischer Unternehmen« (Prolnno)

# Mikrokapseln aus Chitosan

## Das »liquid curing coating«-Verfahren

Chitosan, ein aus natürlichen Rohstoffen zu gewinnendes Polysaccharid mit guten Filmbildungseigenschaften, eignet sich aufgrund seiner chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften ausgezeichnet für aktuelle Anwendungen von Mikrokapseln im Bereich Kosmetik, Nahrungsmittel und Textilien. Vernetztes Chitosan zeichnet sich durch hohe mechanische Festigkeiten, gut adaptierbare Membraneigenschaften und eine exzellente Biokompatibilität aus. Ziel der hier vorgestellten Arbeit war die Etablierung des sogenannten »liquid curing coating« – Verfahrens zur Herstellung von Mikrokapseln aus Chitosan. Dabei werden die Mikrokapseln durch Vernetzung des Chitosan mit Glutaraldehyd generiert. Das Verfahren wird in drei Schritten durchgeführt (vgl. Abb. 1):

(a) Herstellung einer w/o – Emulsion 1, die die hydrophile Chitosanlösung und das zu kapselnde, wasserlösliche oder wasserunlösliche Kernmaterial enthält und einer w/o – Emulsion 2, die den wasserlöslichen Vernetzer Glutaraldehyd und den Katalysator Schwefelsäure enthält,

(b) Herstellung der Mikrokapseln durch Mischen der beiden Emulsionen und (c) Waschen und Isolierung der resultierenden Mikrokapseln.

Das Verfahren wurde hinsichtlich Partikelgröße und –größenverteilung, Partikelform und Isolierbarkeit bzw. Redispergierbarkeit der erhaltenen Mikrokapseln optimiert. Ähnlich wie bei Verfahren der Grenzflächenpolymerisation, in denen die Kapselwand in Richtung der Phase wächst, die die besseren Löslichkeitseigenschaften für die wachsenden Polymerketten hat, bildet sich auch die hydrophile Chitosanwand in Richtung der wässrigen Phase aus. Stabile und sphärische Mikrokapseln entstehen, wenn die mit hoher Geschwindigkeit stattfindenden Vernetzungsreaktionen an der Oberfläche der Chitosantröpfchen in der Emulsion effektiv erfolgen können. Deshalb sollte insbesondere die Größe der Mikrokapseln hauptsächlich von den Scherkräften in der w/o-Emulsion in Schritt (b) abhängen.

Vernetzungsparameter, die die Scherintensität beeinflussen können, sind die Viskositäten (z. B. über Chitosankonzentration, Gehalt an Emulgator und Vernetzer/Katalysator-System) und Dispergiertgeschwindigkeit. Es wurde gefunden, dass Chitosanlösungen mit einer Konzentration größer als 4 Gew.% wegen der hohen Lösungsviskosität ebenso problematisch sind wie Konzentrationen kleiner als 0,5 Gew.%, bei denen nur dünne, instabile Kapselwände erhalten wurden. Eine Erhöhung des Volumenanteils der Chitosanlösung in der Emulsion resultiert sowohl in größeren Kapseln als auch in einer breiteren Partikelgrößenverteilung. Der Gehalt an Emulgator hat nur insofern einen Einfluss, als dass genügend Emulgator vorhanden sein muss, um alle Polymertröpfchen vollständig zu umhüllen.

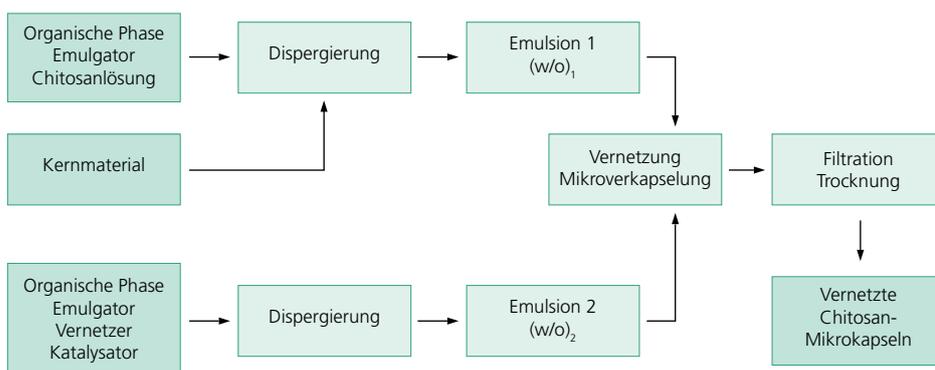


Abb. 1 Verfahrensschema – Herstellung von Chitosanmikrokapseln im »liquid coating curing«-Verfahren

### Vorteilhafte, glatte Mikrokapseln

Der Gehalt an Vernetzer hat einen großen Einfluss auf die Partikelmorphologie. Glutaraldehyd kann sowohl mit den Hydroxylgruppen (acetalische Bindungen) als auch mit den Aminogruppen (Bildung Schiff'scher Basen) des Chitosanmoleküls reagieren. Ein höherer Gehalt an Glutaraldehyd führt demzufolge zu dichteren Wänden. Ist der Anteil an Vernetzer jedoch zu hoch, kann es zum Zerbrechen der Wände aufgrund von zu geringer Flexibilität kommen. Der optimale Gehalt an Vernetzer wurde zu ca. 5 Vol.% bestimmt. Weiterhin wurde insbesondere der Einfluss der kontinuierlichen organischen Phase der Emulsionen sowie des einzusetzenden Lösungsmittels zum Waschen der Mikrokapseln deutlich. Als besonders geeignet als kontinuierliche organische Phase erwiesen sich n-Hexan und Isooctan. Probleme beim Isolieren der Mikrokapseln und bei der Redispergierung der Kapseln konnten durch Einsatz von Aceton zum Waschen der Mikrokapseln vermieden werden. Die gute Wassermischbarkeit verbunden mit einem relativ niedrigen Verdampfungspunkt ermöglichen eine gute Isolierbarkeit der Mikrokapseln, ohne dass die Wandstrukturen der Kapselwand negativ beeinflusst wird. Unter optimierten Bedingungen können so sphärische,

gut redispergierbare Mikrokapseln mit glatter Oberfläche ohne Fehlstellen in einem Größenbereich von ca. 0,5 bis 2  $\mu\text{m}$  erhalten werden (Abb. 2). Zur Charakterisierung der Membraneigenschaften der Chitosanwand wurden sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche, für die o. g. Applikationsbereiche relevante Materialien wie Farbstoffe und Ascorbinsäure mikroverkapselt. Untersucht wurde der Einfluss des Beladungsgrades, des Releasemediums sowie der pH-Wert der zur Wandbildung eingesetzten Chitosanlösung. Durch Variation dieser Versuchsbedingungen kann das Releaseverhalten gesteuert werden.

### Kontakt



**Dipl.-Ing. Monika Jobmann**

M.Sc. Chen Yun (Freie Universität Berlin)

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 13

Fax: +49 (0) 331 / 568 - 25 13

E-Mail: [monika.jobmann@iap.fraunhofer.de](mailto:monika.jobmann@iap.fraunhofer.de)

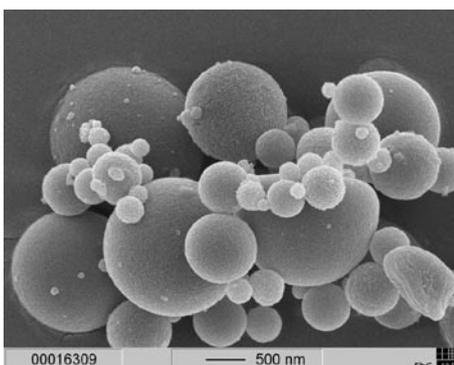


Abb. 2 Chitosan-Mikrokapseln

# Resorbierbare Implantate für die Humanmedizin

## Gesunder und preiswerter Ersatz für Metallimplantate

Der Einsatz biodegradierbarer Werkstoffe hat die Entwicklung der Chirurgie, insbesondere der Traumatologie in den letzten vier Jahrzehnten entscheidend geprägt. Auch bei parenteralen Arzneistoffformulierungen hochaktiver Pharmaka in Form von Mikro- und Nanopartikeln sind diese Polymere essentielle Innovationsträger. Während bei Applikation von Metallimplantaten vom Patienten nicht unerhebliche Nachteile, wie Wachstumsrestriktionen beim Knochenaufbau, Beeinflussungen durch elektrische Felder, Zweitoperation zur Explantation, etc. in Kauf genommen werden müssen, weisen resorbierbare Implantate eindeutige Vorteile hinsichtlich Patientencompliance, Biokompatibilität und Kostenersparnis auf.

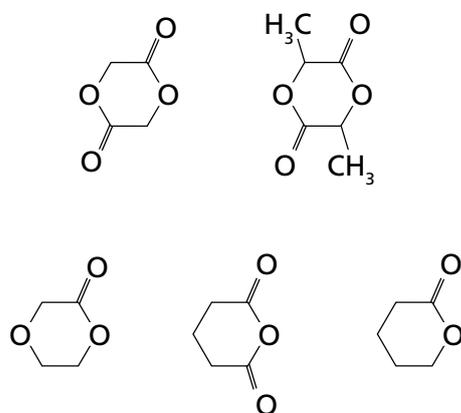


Abb. 1 Monomere für die Herstellung von resorbierbaren Polyestern bzw. Polycarbonaten  
Polymersynthese: Ringöffnungspolymerisation

## Weitgehende Adaption möglich

Gegenwärtig finden Homo- und Copolyester der L- und D,L-Milchsäure in Form von chirurgischen Nähfäden, Pins, Folien, Schrauben, Schrauben-Platten- und Netzsystemen ihren Einsatz. Das Verarbeitungsverhalten sowie die Gebrauchseigenschaften dieser Biomaterialien werden von der chemischen Struktur der Komponenten, der Zusammensetzung sowie der Molmasse determiniert. Mit den in Abbildung 1 dargestellten, beliebig kombinierbaren zyklischen Monomeren ist eine sehr weitgehende Adaption der Material- und Abbaueigenschaften an die einsatzspezifischen Anforderungen möglich. Resorbierbare Polyester und Polycarbonate sind thermoplastisch verarbeitbar, wobei chirurgische Implantate durch Spritzgießen oder Thermopressen und resorbierbare Nähfäden durch Schmelzspinnen hergestellt werden. Infolge des Ring-Ketten-Gleichgewichts bei aliphatischen Polyestern der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Hy-

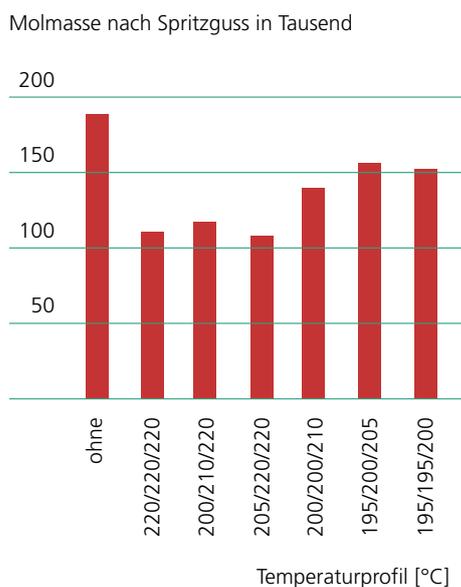


Abb. 2 Molmassen in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur  
Polymer: Poly(L-co-D,L-lactid)

droxycarbonsäuren ist bei der thermoplastischen Verformung in Abhängigkeit von Verarbeitungstemperatur und Verweilzeit mit Depolymerisation und damit Molmassenreduktion zu rechnen (Abb. 2). Dieser Abbau erfolgt unabhängig von der für Heterokettenpolymere zu berücksichtigenden Hydrolyse durch Wasser bei nicht ausreichender Trocknung der zu verarbeitenden Polymergranulate.

## Herstellung spezieller Implantatformen

Implantate aus unverstärkten bzw. ungefüllten resorbierbaren Polymeren werden gegenwärtig vor allem in nicht lasttragenden Bereichen des menschlichen Körpers (z. B. Kopf) verwendet. Der ständig wachsende Einsatz der resorbierbaren Polymeren in der chirurgischen Praxis ist jedoch nicht allein eine Folge der spezifischen Materialeigenschaften und ihrer temporären Stabilität im Organismus, sondern auch der problemlosen Fertigung spezieller Implantatformen, die es dem Chirurgen erlauben, eine indikationsabhängige optimale Form aus einem breiten Implantatform-Portfolio auszuwählen. In den Abbildungen 3 und 4 sind marktgängige Ausführungsformen von resorbierbaren Schrauben sowie Lochplatten für die Fixierung von Knochen abgebildet. In Abhängigkeit von der angezeigten Indikation (Ausdehnung und Form eines Knochenbruchs oder Knochendefekts, Belastung, Dauer des Heilungsprozesses, etc.) sind entsprechende mechanische Initialeigenschaften des Implantats, Dauer ihrer Unveränderlichkeit sowie Zeitpunkt der vollständigen Resorption des Materials gefordert. Bei gegebener Materialzusammensetzung sind Dauer der mechanischen Stabilität des Implantats, Kinetik des Abfalls der mechanischen Eigenschaften sowie Zeitpunkt der vollständigen Resorption vor allem eine Funktion der Molmasse und der Implantatgeometrie.

In Abbildung 5 ist beispielhaft für einen Polylactid-Probekörper die Änderung des Moduls unter *in vitro* Abbaubedingungen dargestellt.

Der Restmonomergehalt kommerzieller Polyestermaterialien beeinflusst die thermoplastische Verarbeitung, die Strahlensterilisierung sowie die Lagerung der aus ihnen gefertigten Implantate. Unkontrollierte Abbauvorgänge können durch den Monomergehalt des Ausgangsmaterials sowie durch Nachbildung bei Fertigung und Nachbehandlung der Implantate in unerwünschter Weise aktiviert werden. *In vitro* Abbau-Versuche an einem Poly-D,L-lactid in Abhängigkeit vom Monomergehalt zeigten, dass sich die Molmasse des Polymeren in Gegenwart von 0,4

Masse-% D,L-Dilactid nach 100 d um 60 % reduziert. Bei 4,3 Masse-%, dieser Gehalt entspricht in etwa dem Gleichgewichtsmonomergehalt der Ringöffnungspolymerisation, ist das Polymer nach dieser Zeit praktisch vollständig hydrolysiert. Im Gegensatz dazu wird die Molmasse bei einem monomeren Ausgangsmaterial in der gleichen Zeit nur auf die Hälfte reduziert.

Ursachen dieser Abhängigkeit des Degradationsverhaltens vom Monomergehalt sind vor allem Katalyse durch aus dem Monomer gebildete Lactoylmilch- und Milchsäure sowie die höhere Hydrophilie monomerhaltiger Implantate, die den Wasserzugang erleichtert.

**Kontakt**



**Dr. habil. Gerald Rafler**

Dr. Jutta Rafler  
 Ancon GmbH, Potsdam  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 22  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 13  
 E-Mail: gerald.rafler@iap.fraunhofer.de



Abb. 3 Schrauben aus einem Poly(L-co-D,L-lactid) für die Befestigung von Knochenimplantaten

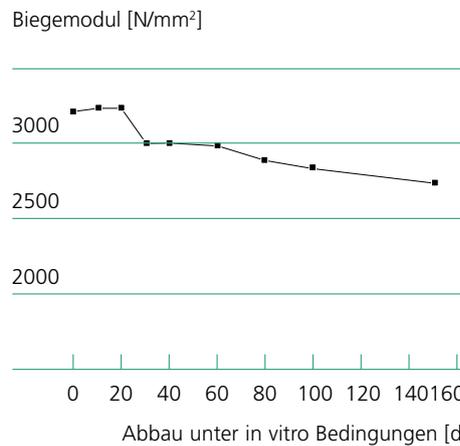


Abb. 5 Biegemodul in Abhängigkeit von der in vitro Abbauzzeit für einen Copolyester aus L- und D,L-Milchsäure



Abb. 4 L- und Y-Lochplatten für die Knochenfixierung aus einem Poly(L-co-D,L-lactid)

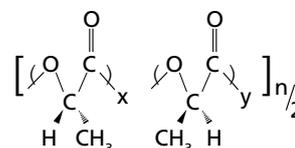


Abb. 6 Copolyester aus L- und D,L-Milchsäure



# Wasserbasierende Polymersysteme

## Ihre Bedeutung

Wasserbasierende Polymersysteme sind Basismaterialien in der belebten Natur und damit essentiell in den Feldern Medizin, Gesundheit, Ernährung, Bio- und Lebensmitteltechnologie. Doch auch im technischen Bereich sind wasserbasierende Polymersysteme nicht mehr wegzudenken und gewinnen kontinuierlich an Bedeutung. Dies ist zum einen das Ergebnis ihrer ganz speziellen Eigenschaften. Zum anderen positionieren sich wasserbasierende Polymersysteme zunehmend als Alternative bzw. Ersatz von Systemen, die organische Lösemittel enthalten. Denn Wasser ist in vieler Hinsicht das ideale Lösungs- und Dispergiermittel, das viele positive Eigenschaften in sich vereinigt: es ist ungiftig, brennt nicht, ist recyclingfähig, billig und in großen Mengen vorhanden. Demgemäß bieten wässrige Systeme in der Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von Polymeren viele toxikologische, ökologische wie auch ökonomische Vorteile.

## Grundprofile

Die Palette von wasserbasierenden Polymersystemen ist entsprechend breit. Sie umfasst das gesamte Spektrum von Polymeren, die wasserlöslich sind und in wässriger Lösung angewandt werden, über solche, die aus Wasser appliziert werden, deren Endverbleib aber nicht-wässrig ist, bis zu an sich wasserunlöslichen Systemen, in denen Wasser als temporäres Hilfs-, Verarbeitungs- oder Dispergiermittel eingesetzt wird. In die erste Gruppe fallen z. B. Viskositätsregler, Tenside und Emulgatoren, Anti-Redeposition Agents, Entschäumer, Hydrogele, Superabsorber, oder Ionenaustauscher und Wasserenthärter. Die zweite Gruppe beinhaltet u. a. Flockungsmittel, Papierchemikalien, Weichspüler, Haarpflegemittel,

Lacke, Klebstoffe, Photoresists, oder Betonhilfsmittel. Für die dritte Gruppe stehen viele Polymerkolloide und Latices, sei es für Anstriche, Kautschuke oder PVC, und diverse Verkapselungsmaterialien.

Im weiteren Rahmen wird das Feld der wasserbasierenden Polymersysteme sinnvollerweise noch durch die Systeme ergänzt, die zwar nicht in Wasser löslich sind oder hergestellt werden, die jedoch in ständigem Kontakt mit Wasser eingesetzt werden. Das beinhaltet vor allem Polymersysteme, die von Wasser benetzt werden und gegebenenfalls auch partiell quellen müssen. In diese Gruppe fallen viele Beschichtungen, bakterizide Oberflächen, Membranen und andere Trennmateriale.

## Besonderheiten wasserbasierender Polymersysteme

So divers die verschiedenen wasserbasierenden Polymere und ihre Einsatzfelder sind, sie teilen doch etliche Gemeinsamkeiten. Die molekulare Struktur ist typischerweise durch den Einbau hochpolarer Gruppen bzw. ionischer, also elektrisch geladener Gruppen, gekennzeichnet. Die komplexen Wechselwirkungen solcher Gruppen zusammen mit den besonderen physikalischen Eigenschaften von Wasser führen oft zu einem komplizierten Verhalten der Polymere, so dass spezielle Analyse- und Untersuchungsmethoden nötig sind. Außerdem ist Wasser in der Regel kein chemisch inertes Medium, worauf bei der Herstellung, Lagerung und Anwendung von wasserbasierenden Polymeren Rücksicht genommen werden muss. Das besondere Know-how von Polymersynthesen und -umsetzungen in Wasser und verwandten Lösemitteln sowie der speziellen wässrigen Untersuchungsmethoden ist eine unserer Spezialitäten.



Lenz  
DIN  
NS 14/23

Lenz  
DIN  
NS 29/32

SCHOTT  
DURAN

100  
Made in Germany



## Neuentwicklung wasserbasierender Polymere und Hydrogele

Der Forschungsbereich überdeckt mit seinen Kompetenzen und Aktivitäten die volle Breite der wasserbasierenden Polymersysteme. Die derzeitigen Arbeiten erstrecken sich von Monomer- und Polymersynthese über Synthesemethodik, Verfahrensentwicklung, Analytik und Charakterisierung in wässrigen Systemen bis zu diversen Anwendungen auch außerhalb von Wasser. Als Schwerpunkte sind besonders die Arbeitsgebiete Stoffentwicklung, molekular gelöste und kolloidale Systeme sowie Hydrogele und Grenz- bzw. Oberflächen hervorzuheben.

Unsere Entwicklungen neuer Stoffe und Produkte basieren je nach Anforderungsprofil und beabsichtigtem Einsatzgebiet auf synthetischen – z. B. Polyacrylaten – oder natürlichen Polymeren – z. B. Polysacchariden. Die Stoffe beinhalten in gleicher Weise nicht geladene (»nicht-ionische«) Polymere wie auch geladene, also Polyelektrolyte und Ionomere. Spezialprodukte sind die Polyampholyte, die gleichzeitig positiv geladene Gruppen, die Kationen, und negativ geladene Gruppen, die Anionen, tragen und in ihrem Verhalten oft Proteinen ähneln. Gekoppelt mit einer intensiven Erforschung der Grundlagen haben uns langjährige Erfahrung in der Herstellung, Charakterisierung und Anwendung speziell im Feld der Polykationen wie auch der Polyampholyte zu einer internationalen Spitzenstellung verholfen. Die Anwendungsgebiete von kationischen Polymeren demonstrieren sehr gut das Nebeneinander des Einsatzes von wasserlöslichen Polymeren in traditionellen wie auch in ganz neuen Produkten und Verfahren. Das breite Spektrum traditioneller Anwendungen reicht von Abwasserreinigung, Flockungsmitteln, Papierherstellung und Textilveredlung bis zu Haarfestigern und Weichspülern

in Waschmitteln. Neue Entwicklungen finden sich in Bereichen wie bakterizide Oberflächen, kontrollierter Transport und Freigabe von Arzneistoffen oder der Gentherapie.

## Polymerisationsmethoden und -verfahren

Radikalische Polymerisationen sind ein besonderer Schwerpunkt unserer Entwicklungsarbeiten, da sie in Wasser weitgehend ungestört ablaufen. Die Arbeiten erstrecken sich aber auch auf nicht-wässrige Systeme und umfassen sowohl die Stoff- als auch die methodische und die verfahrenstechnische Seite. Die Stoffseite beinhaltet neben der eigentlichen Polymersynthese auch die Synthese neuer Monomere, Initiatoren, Kettenregler und -abbrecher. Die Aktivitäten werden ergänzt durch die Synthese von Additiven, beispielsweise neuen UV-Stabilisatoren oder Verträglichkeitsmachern. Als neuer methodischer Ansatz wurden in den letzten Jahren diverse Techniken der kontrollierten radikalischen Polymerisation entwickelt, vor allem unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten für wässrige Systeme. Diese Polymerisationsmethoden bieten einen neuen Zugang zu Polymeren mit besser definierten molekularen Parametern und besonderer Architektur. So lassen sich z. B. relativ einfach funktionale Block-Copolymere herstellen, die attraktive Möglichkeiten für die Entwicklung neuer Tenside, Emulgatoren, Dispergiermittel und Verträglichkeitsmacher eröffnen.

Auf der Verfahrenseite haben bei uns Dispersionspolymerisationen ein besonderes Gewicht. Gleich ob es sich um normale oder inverse Emulsionspolymerisation, Mikroemulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation handelt, 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 Dispersionspolymerisation an und ergänzen sich mit diesem wechselseitig. Entsprechend verfügen wir in dem Feld über weitreichende Erfahrungen und eine ausgefeilte Analytik.

## Forschungsbereich Wasserbasierende Polymersysteme – Anwendungen, Dienstleistungen

### Wasserlösliche Polymere

#### *Ausgewählte Anwendungen*

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

#### *Neue Synthesen*

- Dispersionspolymerisation im wässrigen Medium
- Pfcopolymerisation 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 (Pfcopf-, 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)

#### *Synthesen*

- Emulsions- und Dispersionspolymerisation in wässrigen und inversen Systemen

#### *Komplexe chemische Analyse*

### Kontakt



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

## Neue Aktivstoffe mit ungewöhnlichen Eigenschaften

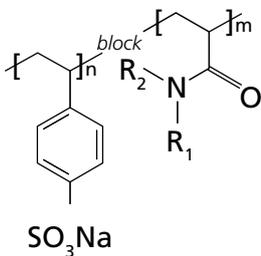


Abb. 1 Schaltbares Blockcopolymer-Tensid auf Basis von Poly(Styrolsulfonat)-block-Poly(Acrylamid)

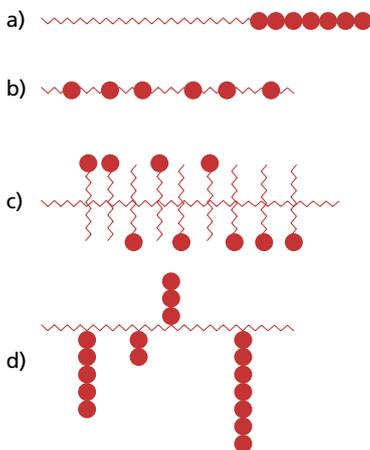


Abb. 2 Strukturbeispiele von Polymertensiden: a) Blockcopolymer-Tensid (Makrotensid), b) Ionentensid, c) Polyseife, d) amphiphiles Pfropf-Copolymer

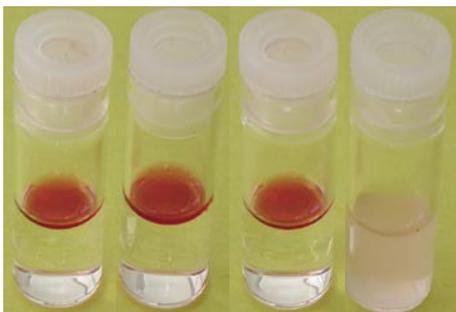


Abb. 3 Zur Demonstration schaltbarer Polymertenside befindet sich im linken Gefäß ein zweiphasiges System, bestehend aus Wasser und einem lipophoben Farbstoff in Toluol. Im rechten Gefäß befindet sich zusätzlich in der wässrigen Phase ein thermisch schaltbares Polymertensid. Bei Raumtemperatur (linkes Bild) sind die Phasen in beiden Gefäßen nicht mischbar. Bei einer Temperaturerhöhung auf 48°C findet dagegen spontan eine homogene Dispergierung im rechten Gefäß durch das »angeschaltete« Polymertensid statt (linkes Bild). Die Tensidwirkung ist reversibel; d. h. beim Abkühlen unter 48°C findet wieder eine Entmischung in eine Öl- und Wasserphase statt.

### Polymere Tenside

Amphiphile Polymere sind aus hydrophilen und hydrophoben monomeren Struktureinheiten aufgebaut und oft – aber nicht zwingend – wasserlöslich. Sie werden seit langem als funktionale Zusatzstoffe in verschiedensten Anwendungen eingesetzt, wie z. B. als Trennmittel, Antistatika oder Waschmitteladditive. Echte polymere Tenside waren eher die Ausnahme, doch wächst auf der Suche nach neuen Strukturen mit neuen Eigenschaften das Interesse an dieser Substanzklasse kontinuierlich. Der Polymercharakter erlaubt sehr unterschiedliche Architekturen von polymeren Tensiden (Abb. 2), wegen der strukturellen Ähnlichkeit zu niedermolekularen, klassischen Tensiden finden dabei Tenside auf Blockcopolymerbasis besonderes Interesse. Bisher war die Strukturvariabilität gut zugänglicher Blockcopolymere jedoch klein. Typischerweise sind diese bisher vorwiegend aus PEO/PPO Struktureinheiten aufgebaut. Durch die Entwicklung neuer Polymerisationsmethoden sind aber seit kurzer Zeit ganz neue Copolymerbausteine und -strukturen zugänglich geworden. Die neuen Bausteine erlauben es einerseits, die Eigenschaften von Polymertensiden besser als bisher an die Anforderungen und Rahmenbedingungen anzupassen, andererseits eröffnen sie eine Reihe neuer attraktiver Perspektiven.

### Besonderheiten der Polymertenside

Im Vergleich zu analogen niedermolekularen Verbindungen zeigen Polymertenside einige Besonderheiten:

- die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) ist im Vergleich zu niedermolekularen Tensiden viel niedriger bzw. nicht existent

- Efficiency boosting – Verringerung der notwendigen Tensidmenge, z. B. für Mikroemulsionen
- Mizellen und Aggregate sind auch bei großer Verdünnung noch stabil
- die Aggregationszahlen sind durch Moleküldesign fast beliebig einstellbar
- viele Eigenschaften, die in niedermolekularen Tensiden gekoppelt sind – wie Oberflächenaktivität und Solubilisierung – sind getrennt voneinander optimierbar
- die Polarität des hydrophoben Polymerblocks ist einstellbar; und damit Verträglichkeit und Solubilisierungsvermögen
- das Schaumbildungsvermögen lässt sich in breitem Rahmen variieren
- Schaltbarkeit der Tensidwirkung durch externe Stimuli

Im Vergleich zu einem niedermolekularen Tensid können Polymertenside daher entscheidend mehr leisten, sowohl qualitativ wie auch quantitativ. So werden zum Stabilisieren einer Dispersion oder zum Verdicken einer Lösung oft nur ein Bruchteil an Masse von Polymertensiden gebraucht. Dies bedeutet eine geringere Belastung von Ressourcen bei gleichzeitig höherer Performance und Wertschöpfung.

### Synthesestrategien

Die maßgerechte Anpassung makromolekularer Tenside auf Blockcopolymer-Basis für die an sie jeweils gestellten Aufgaben, verbunden mit einer hohen ökonomischen und ökologischen Effizienz, erfordert neue Synthesetechniken. Zwar lassen sich polymere Tenside mit den klassischen Methoden der anionischen- bzw. kationischen Polymerisation herstellen; die dafür in Frage kommenden monomeren Ausgangsverbindungen beschränken sich jedoch auf eine kleine Gruppe nicht-ionischer bzw. niedrig-funktionalisierter

Monomere. Neue Entwicklungen der radikalischen Polymerisation ermöglichen jetzt den Zugriff auf ein breites Spektrum an kommerziellen hydrophilen wie hydrophoben Ausgangsmonomeren. Bei der Herstellung polymerer Tenside verfolgen wir überwiegend zwei Synthesestrategien. Zum einen ist dies die Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerisation, bei der ein kontrollierter Aufbau der Polymerkette z. B. durch Derivate von Thiocarbonsäuren als reversible Kettenträger erfolgt, zum anderen die Nitroxyl Mediated Polymerisation (NMP) bei der die Kontrolle auf der reversiblen Kopplung und Dissoziation der wachsenden Polymerkette mit einem stabilen Radikal erfolgt. Beide Methoden wurden von uns für die Herstellung von Polymertensiden etabliert und werden systematisch weiterentwickelt. Unter anderem wird durch die Entwicklung neuer RAFT- und NMP-Reagenzien eine Optimierung bereits gängiger Prozesse, eine maßgerechte Anpassung an die zu synthetisierenden Polymersysteme sowie eine Funktionalisierung für spezielle Aufgaben erreicht. Dabei sind wir in der Lage, die Synthesen der Blockcopolymeren sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser durchzuführen.

Unter Nutzung der großen Variations- und Kombinationsmöglichkeiten der einsetzbaren Ausgangsmomere und unseres Know-hows entwickeln wir derzeit eine Vielfalt von neuen, leistungsfähigen Tensidsystemen, die auf spezielle Anwendungen zugeschnitten sind. Durch entsprechendes Design können mit Polymertensiden alle wichtigen Einsatzbereiche klassischer Tenside abgedeckt werden. Ob als Stabilisatoren, Emulgatoren und Dispergiermittel, als Viskositätsregler oder Verdicker, als Oberflächenveredler oder als Wasch- und Pflegemittel, die Profile sind in breiten Grenzen vielfältig variierbar. In Verbindung mit ihren

speziellen Eigenschaften bieten sich Polymertenside daher auch für die Bereiche der Life Sciences und der Medizintechnik an, z. B. als »Drug delivery«-Systeme oder als Diagnostika.

### Schaltbare Tenside – intelligente Materialien der Zukunft

Weiterhin können durch Kombination von aktivem Moleküldesign durch die neuen Synthesetechniken mit intelligenter Formulierung z. B. regenerative Waschsyste-me oder Transportsysteme (z. B. bei der Erdölförderung) entwickelt werden, bei denen das Polymertensid in der wässrigen Phase in einem Kreislauf zurückgewonnen wird. Derartige Systeme leisten einen Beitrag zum Umweltschutz bei gleichzeitiger Kosteneinsparung. Bei einer Reihe von Anwendungen ist es erwünscht, dass Tensid-Eigenschaften nur zu einem gegebenen Zeitpunkt oder nur für eine definierte Periode in Erscheinung treten. Um dies zu erreichen, wird im Idealfall das Tensid auf »Befehl« in einem Stoffgemisch erzeugt oder entfernt, bzw. durch einen externen Reiz ein- oder ausgeschaltet. Einer solchen Schaltbarkeit von Tensiden liegt die Änderung von hydrophilen zu hydrophoben Fragmenten zu Grunde (und umgekehrt), über die die Amphiphilie des Gesamtmoleküls eingestellt wird. Dies ist zwar bei niedermolekularen Verbindungen kaum zu realisieren, wohl aber bei polymeren Tensiden. Solch ein »Befehl« kann die Änderung eines physikalischen Parameters sein wie z. B. Temperatur, pH-Wert, Ionenstärke etc. (Abb. 3). Der Regelparameter kann dabei von außen vorgegeben werden, oder inhärent als Regelparameter im System eingebaut sein. Dynamische Materialien auf Blockcopolymerbasis, als »Surfactant on demand« bezeichnet, werden derzeit bei uns entwickelt.

### Kontakt



Dr. Joachim Storsberg

Dr. Jörg Bohrisch

Prof. Dr. André Laschewsky

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 21

Fax: +49 (0) 331 / 569 - 25 21

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

### Kooperation

Universität Potsdam

Université catholique de Louvain (Louvain-La Neuve),

Belgien

Ecole nationale supérieure de Chimie de Lille,

Frankreich

# Molekulare Analytik wasserlöslicher Polymere

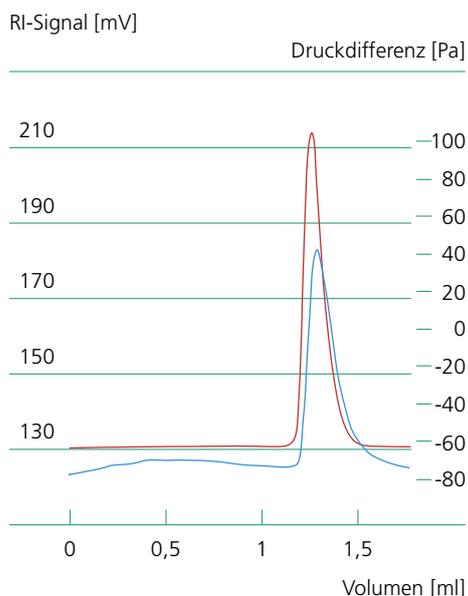


Abb. 1 Validierung des Durchfluss-Membranosometers  $\pi/n$  1001 der WEG Dr. Bures GmbH: SEC-Analyse von Polystyrolstandards in Tetrahydrofuran (Screeningsäule PSS SDV 10  $\mu$ m; Flussrate 0.4 ml/min; Injektionsvolumen 110  $\mu$ kl)

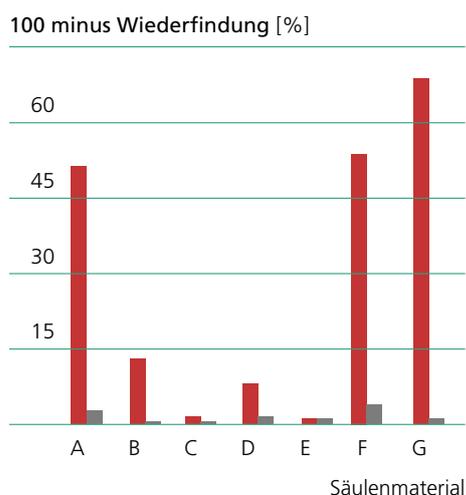


Abb. 2 SEC-Methodenentwicklung: Geeignete Säulen-Analyt-Kombinationen (C bzw. E) lassen sich bspw. durch Quantifizierung der Wiederfindung W, dem Verhältnis von injizierter und nach der Trennung gefundener Probenmenge, ermitteln.

## Vielfältige Nutzungsmöglichkeiten

Wasserlösliche Polymere sind vielfach Schlüsselsubstanzen zur Lösung sowohl technologischer Aufgaben als auch komplexer Fragestellungen aus Biologie und Medizin. Typische technische Anwendungen, z. B. von ionisch geladenen wasserlöslichen Polymeren (Polyelektrolyte) umfassen den Einsatz als Flockungs- und Retentionsmittel, Komplexbildner für Schwermetalle, Papieradditive oder als viskositätssteuernde Veredelungskomponente in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen. Darüber hinaus übernehmen wasserlösliche Biopolymere wie Proteine und DNA wichtige Funktionen in physiologischen Systemen. Obwohl die molekulare Charakterisierung von Polymeren nicht nur als Werkzeug zur Qualitätssicherung und Prozessüberwachung, sondern ebenso gezielt zur Produktentwicklung und zur Aufklärung von Struktur-Wirkungs-Prinzipien genutzt werden kann, ist ihre Durchführung in wässrigen Systemen meist schwierig. Zum einen besitzen besonders die o. g. natürlichen Polymere eine komplexe und schwer erfassbare Struktur, zum anderen erschweren die in Wasser auftretenden hydrophoben und z. T. ionischen Wechselwirkungen sowie H-Brücken die molekulare Analyse von Polymeren in Lösung. Damit ist die eindeutige Interpretation von Messergebnissen nicht immer möglich.

Erst durch Einsatz mehrerer, sich ergänzender Charakterisierungsmethoden oder durch die Entwicklung einer spezifisch wässrigen Polymeranalytik können grund-

legende molekulare Parameter wie z. B. die Molekülgröße präzise erfasst werden. Für solche kombinierte Methoden bieten sich prinzipiell alle gängigen Charakterisierungsmethoden an. Am Beispiel der gekoppelten Größenausschluss-Chromatographie (Size Exclusion Chromatography SEC) lassen sich diese Verfahrensweisen besonders gut verdeutlichen.

## Einsatz gekoppelter Charakterisierungsmethoden

Die SEC ist eine weitverbreitete Methode, um die Molmasse und Molmassenverteilung von Polymeren zu bestimmen. Üblicherweise erfolgt die Kalibrierung des chromatographischen Verfahrens mit Hilfe von Referenzmaterialien bekannter Molmasse, deren chemische Struktur und Geometrie möglichst denen der polymeren Probe entsprechen sollten. Nur in diesem Fall ist aus dem direkten Vergleich des Elutionsverhalten von Standard und Analyt die tatsächliche Molmasse der Probe zu ermitteln (Konventionelle Kalibrierung). Gerade in der wässrigen SEC ist die Auswahl an kommerziell erhältlichen Referenzmaterialien begrenzt, so dass häufig Kalibrierungen mit ungeeigneten Strukturen durchgeführt und dadurch fehlerhafte Analyt-Molmassen erhalten werden (Bsp. PEI in Abb. 3). Demgegenüber kann die sogenannte universelle Kalibrierung unterschiedliche Geometrien von Standard und Probe berücksichtigen. In der SEC werden die hierzu zusätzlich erforderlichen Grenzviskositäten meist »online« durch entsprechende Viskosimeter erfasst. Als weitere SEC-Detektoren sind

	Wt. [%] PEG	M <sub>n</sub> (KK)	D	M <sub>w</sub> (KK)	M <sub>w</sub> (UK)	M <sub>w</sub> (LS)	M <sub>app</sub> (UZ)
PEI	0	11000	1,49	16400	50100	49800	52200
PEG-g-PEI	12	14200	1,87	26600	69000	95700	54600

Abb. 3 Konventionelle Kalibrierung (KK); Universelle Kalibrierung (UK) mit Poly-2-vinylpyridin-Standards; Absolute Molmassen-Bestimmung durch Lichtstreuung (LS); Ultrazentrifugation (UZ).

derzeit Lichtstreu-Geräte im Einsatz. Diese können Molmassen direkt, ohne eine vorangegangene Kalibrierung unmittelbar nach der chromatographischen Trennung messen. Allerdings sind auch hier probenspezifische Einschränkungen zu treffen. Beispielsweise werden in der Lichtstreuung im Allgemeinen nur scheinbare Molmassen erhalten, wenn das zu analysierende (Co-)Polymer einen von der Molekülgröße abhängigen chemischen Aufbau besitzt (Bsp. PEI-g-PEG in Abb. 3). Neue Detektor-Entwicklungen auf Basis eines Membranosmometers können diese Anwendungslücke überbrücken, müssen im Hinblick auf wässrige Applikationen aber noch verbessert und validiert werden (Abb. 1 und 2).

Neben der Auswahl geeigneter Detektoren muss in der SEC wie bei anderen chromatographischen Methoden vor allem die Trennung dem jeweiligen Analyten angepasst werden. Speziell bei Polyelektrolyten ist die Minimierung von ionischen Wechselwirkungen, wodurch die Moleküle assoziieren oder auf dem Säulenmaterial adsorbieren können, für die erzielte Güte der SEC-Analyse entscheidend. Die Analysebedingungen lassen sich u. a. durch Variation der Säulenmaterialien, niedermolekulare Eluentenzusätze wie Salz oder die Flussraten optimieren. Abbildung 2 zeigt das Adsorptionsverhalten von einem hydrophob modifizierten Polykationen an verschiedenen kommerziellen Säulenmaterialien (A–G). Als SEC-Standard wurde Poly-2-vinylpyridin (P2VP) eingesetzt. Kleine Balkenlängen entsprechen geringer Adsorption bzw. hohen Wiederfindungsraten.

Alternativ können Polyelektrolyte in ungeladene Spezies und somit in leichter zu untersuchende Strukturen überführt werden, z. B. Hydrolyse von polymeren Ester-Quats zu Polyolen bzw. Alkylierung von Polycarbonsäure. Bisweilen lassen sich auch die ungeladenen Ausgangsstrukturen (Precursor), aus denen Polye-

lektrolyte oftmals synthetisiert werden, für eine indirekte Charakterisierung nutzen.

### Analytik nach Maß

Ziel der überwiegend in wässriger Lösung durchgeführten molekularen Charakterisierung wasserlöslicher Polymere ist die präzise Ermittlung von Molekülgrößen und Lösungszustand. Die molekularen Parameter der gelösten Makromoleküle bestimmen die Verarbeitung und Performance in allen technischen Anwendungen wesentlich. Ihre Kenntnis ist bei Produktentwicklungen und bei der Erschließung neuer oder der Optimierung bekannter Anwendungen unerlässlich. Unsere erfahrenen Fachleute entwickeln die hierzu notwendigen Analyseverfahren, passen diese für anspruchsvolle Problemstellungen an und beraten bei der Interpretation der Messdaten. Unser umfangreicher, moderner Gerätepark umfasst neben den gekoppelten SEC-Techniken weiterhin Membran- und Dampfdruckosmometrie, Viskosimetrie, Ultrazentrifugation, verschiedene Lichtstreuungsmethoden (z. B. DLS, SLS) sowie diverse elektrochemische Methoden (z. B. Zetapotential, PEL-Titration). In die Lösung der analytischen Fragestellungen wird die Sachkompetenz unserer Spezialisten aus der Synthese und der Verfahrenstechnik eingebunden. Dies ermöglicht es uns, synthetische Aufgaben wie die Entwicklung von SEC-Referenzmaterialien, als auch Arbeiten zur Gerätevalidierung, so z. B. für neue SEC-Detektoren erfolgreich durchzuführen.

### Kontakt



#### Dr. Stefano Bruzzano

M. Sc. Christoph Wieland  
Dipl. Phys. Martin Wähler  
Dipl. Ing. (FH) Hans Christian Siebert  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 17  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 26 17  
E-Mail: stefano.bruzzano@iap.fraunhofer.de

### Förderung

BMW-Programm Pro Inno (KF 0020809 K WM2)

### Kooperation

Wissenschaftliche Geräte-Entwicklung Dr. Bures GmbH (WGE Dr. Bures)  
Polymer Standards Service GmbH (PSS)  
Fachhochschule Nürnberg

# Von Polymerkolloiden zu photonischen Materialien

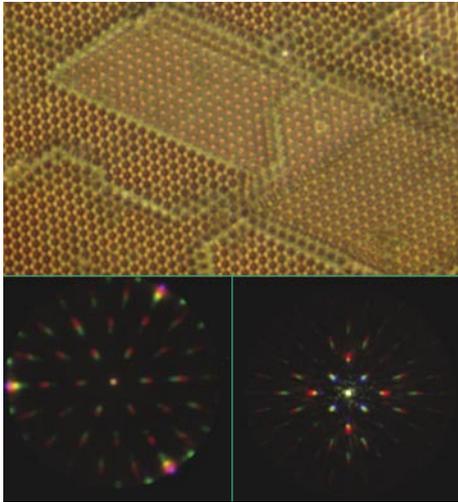


Abb. 1 Kolloidkristalle aus 2,75 µm PS-Partikeln und typische Beugungsbilder einzelner Kristalldomänen

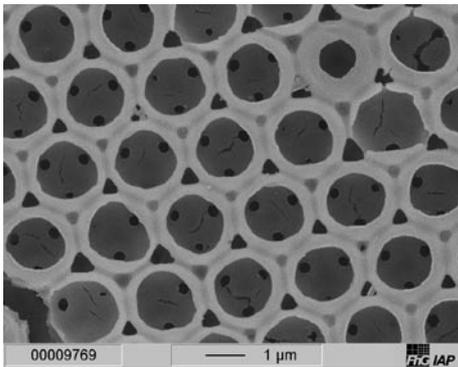


Abb. 2 Inverse Opalstruktur, erzeugt durch Auslösen monodisperser Polystyrolpartikel (2,3 µm Durchmesser) aus einer Silica-Matrix (REM-Bild: Dr. Manfred Pinnow, Fraunhofer IAP)

## Strukturen mit beeindruckenden Farbeffekten

Polymere Nano- oder Mikropartikel einheitlicher Form und Größe, wie sie durch Emulsionspolymerisation erhalten werden, lassen sich zu hochgeordneten, kristallähnlichen Strukturen organisieren. Die Eigenschaften so erzeugter selbstorganisierter Funktionsmaterialien sind weniger durch das Material ihrer Bausteine, sondern vielmehr durch ihre Größe, gegenseitige Anordnung und Oberflächenfunktionalität bestimmt. Haben die Strukturbausteine die Größenordnung der Lichtwellenlänge, so führt die Lichtbeugung an den Gitterebenen der Kolloidkristalle zu ausgeprägten Farbeffekten, wie sie aus der Natur vom Opal oder den Strukturfarben bestimmter Insektenflügel bekannt sind. Neben möglichen Anwendungen für dekorative Effekte in Fahrzeuglacken oder der Kosmetik besitzen diese Materialien Potenzial in der Optik und Optoelektronik als Sensorelemente, Wellenleiter, optische Schalter und Lasermaterialien, sowie darüber hinaus in Kompositmaterialien bis hin zu makroporösen Membranen. Prominente

teste Vertreter sind die aus räumlich-periodischen Brechzahlstrukturen aufgebauten »Photonischen Kristalle«, die eine Lichtausbreitung nur in bestimmten Richtungen und Frequenzbändern zulassen (photonic band gap materials).

## Selbstorganisation als Konstruktionsprinzip

Da die Herstellung derartiger 3D-Gitter mit mikrolithographischen oder holographischen Verfahren (»top-down«) extrem aufwendig ist, stellt der »bottom-up«-Aufbau durch Selbstorganisation monodisperser Partikel eine einfache Alternative dar. Dem Nachteil der begrenzten Perfektion dieser »gewachsenen« Kristalle steht der Vorteil gegenüber, dass durch einfache Variation der verwendeten Partikelgröße optische Materialien für Einsatzgebiete vom UV- bis in den IR-Bereich zugänglich werden (Abb. 3).

Die Selbstorganisation von Latexpartikeln zu optischen Funktionsmaterialien wurde in den letzten Jahren innerhalb von zwei BMBF-geförderten Projekten untersucht. Im Verbundvorhaben »Maßgeschneiderte Polymerlatices und ihre Selbstorganisation zu Partikelarrays für Anwendungen in der optischen Informationsverarbeitung und Sensorik« wurde die bottom-up-Strategie zum Aufbau dreidimensionaler optischer Gitter mit definierter Gitterkonstante und Schichtstruktur verfolgt, während das Projekt »Thermisch schaltbare Kern-Schale-Latexteilchen in gelixierten kolloidalen Kristallen« auf die Implementierung von Schaltfunktionen durch den Einbau von thermoreversiblen Gelmaterialien in Kolloidkristalle zielte.

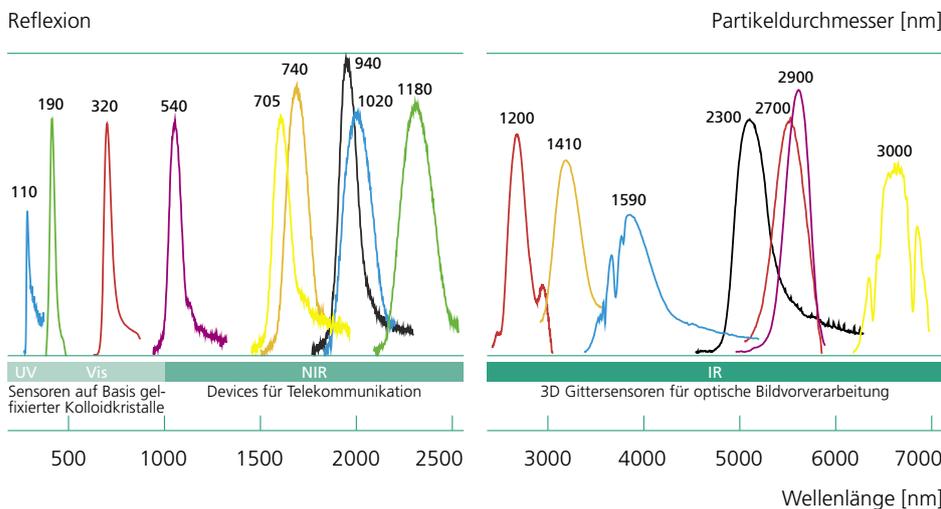


Abb. 3 (links) Die Größe der Polymerpartikel bestimmt die Lage des Bragg-Peaks im Spektrum und damit das potentielle Anwendungsgebiet des optischen Funktionsmaterials

## Latexpartikel maßgeschneidert

Voraussetzung war jeweils die Bereitstellung von Polymerpartikeln der geforderten Größe und Qualität. Letzteres betrifft nicht nur die Monodispersität der Teilchen, sondern auch die Kontrolle der elektrischen Ladung und chemischen Funktionalität der Partikeloberfläche, welche den Mechanismus der Selbstorganisation deutlich beeinflussen. Durch unterschiedliche Verfahren der Emulsions- und Dispersionspolymerisation in wässrigen und organischen Medien wurden monodisperse Partikel (Polydispersität <2 % bis <10 %) auf Basis von Styren und Acrylaten im Größenbereich zwischen ca. 50 und 5000 nm mit gezielt eingestellter Oberflächenladung und -funktionalität synthetisiert. Die Bandbreite der Modifizierungen reicht von der Funktionalisierung mit unterschiedlich hydrophilen (Hydroxy-, Carboxyl, Amino-, Thiol-) oder reaktiven (Epoxy-, Aldehyd-) Gruppen, über Kern-Schale-Aufbauten bis zur Pfropfung von stabilisierenden wasserlöslichen Makromolekülen. Ein Schwerpunkt war die Entwicklung von Synthesestrategien für monodisperse Partikel im oberen Größenbereich ( $>1\mu\text{m}$ ), welche für die Herstellung von Multischicht-Partikelarrays als 3D-Transmissionsgitter von besonderem Interesse waren. Wir konnten zeigen, dass die sterische Stabilisierung mit hydrophilen Polymerketten die Selbstorganisation dieser »großen« Polymerkugeln unterstützt, da so die laterale Mobilität der von Natur aus wenig beweglichen Teilchen bis zur Abscheidung in ihrer endgültigen Kristallgitterposition gewährleistet wird.

Zur Herstellung der Partikelarrays wurden unterschiedliche Abscheidetechniken entwickelt, wie Sedimentation, hydrodynamischer Fluss unter eingeschränkter Geometrie und Vertikalabscheidung beim Verdunsten des Dispersionsmittels. Es

wurden bis zu einige  $\text{cm}^2$ -große und 1 bis 50 Partikelschichten dicke hochgeordnete Filme mit außergewöhnlichen optischen Eigenschaften erzeugt. Strukturuntersuchungen mittels Mikroskopie, Lichtbeugung und Spektroskopie ergaben, dass diese aus bis zu  $10^4 \mu\text{m}^2$ -großen monokristallinen Domänen aufgebaut sind, welche vorzugsweise Stapel aus hexagonal dicht gepackten Partikelebenen darstellen (fcc, hcp oder rhcp-Kristallstrukturen).

Anhand der charakteristischen Beugungsbilder in Transmission wurde insbesondere die Wirkung der dritten Gitterkonstante (z-Richtung) herausgearbeitet. Mit zunehmender Anzahl der Schichten erfolgt eine Umverteilung der Lichtintensität auf bevorzugte Beugungsspot und Wellenlängen, in Analogie zur von Laue-Diffraktion von weißem Röntgenlicht an atomaren Kristallen. Auf diesem Effekt basieren Sensorikkonzepte zur diffraktiv-optischen Farbverarbeitung sowie zur Klassifizierung globaler Bildinformationen in der Bildvorverarbeitung.

## Inverse Opale

Kolloidkristalle lassen sich durch Auffüllen der Partikelzwischenräume mit geeigneten Materialien (Flüssigkeiten, Gele, vernetzende Polymere) vielfältig modifizieren sowie mechanisch stabilisieren. Nach Herauslösen der Polymerkugeln aus der ausgehärteten Matrix, die wir auf einfache Weise durch Co-Abscheidung von monodispersen Polystyrolkugeln mit Silica-Nanopartikeln abgestimmter Größe und Konzentration realisieren konnten, entsteht eine offenporige inverse Opalstruktur (Abb. 2). Durch Füllen der Poren mit unterschiedlich lichtbrechenden Materialien lassen sich die photonischen Eigenschaften dieser Gitter einstellen. Solche »makroporösen Materialien« sind wegen ihrer sehr definierten Porenstruktur auch als Trenn- und Trägermaterialien von Interesse.

## Kontakt



**Dr. Eckhard Görnitz**  
Dr. Bernd-Reiner Paulke  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 02  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00  
E-Mail: eckhard.goernitz@iap.fraunhofer.de

## Interne Zusammenarbeit

Forschungsbereich Funktionale Polymersysteme  
AG Polymerphotochemie  
PD Dr. habil. Joachim Stumpe  
Dr. Leonid M. Goldenberg  
Dr. Jürgen Wagner  
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 59  
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 59  
E-Mail: joachim.stumpe@iap.fraunhofer.de

## Förderung

Bundesministerium für Bildung und Forschung  
Förderkennzeichen 03N8613 u. 03C0300A/B

## Kooperation

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

## Literatur

- [1] M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz:  
Optical properties of ordered arrays of large latex particles, *Physica E*, 17 (2003) 433–435  
[2] M. Goldenberg, Byung Duk Jung, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz:  
Preparation of ordered arrays of layer-by-layer modified latex particles, *Langmuir*, 19 (2003) 205–207

# Neue, umweltverträgliche polymere Flockungshilfsmittel

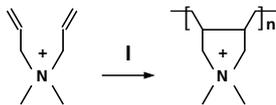


Abb. 1 Cyclopolymerisation von DADMAC

## Einsatz von Polyelektrolyten in Fest/Flüssig-Trennprozessen

Bei der Reinigung kommunaler und industrieller Abwässer müssen suspendierte Feststoffe entfernt werden. Der dabei in großen Mengen (Deutschland: 20 Millionen t/a) anfallende Klärschlamm wird entwässert und muss fachgerecht entsorgt werden. Bei hohen Feststoffgehalten ist eine Verbrennung unter Energiegewinn und damit eine sowohl wirtschaftlich als auch ökologisch verträgliche Entsorgung möglich. Die Optimierung bestehender Systeme der Abwasserreinigung zielt daher vor allem darauf, höhere Trockensubstanz-Gehalte ohne eine Erhöhung von Kosten und Energieaufwand zu erreichen. Da die entsprechende Maschinenteknik sehr ausgereift ist, kommt der Entwicklung von Prozesshilfsmitteln entscheidende Bedeutung zu.

Als Primärflockungsmittel werden Eisen- und Aluminiumsalze genutzt. Sie bilden im Abwasser langsam sedimentierende Mikroflocken, die die suspendierten Feststoffpartikel einschließen. Um den Sedimentationsvorgang zu beschleunigen, werden zusätzlich hochmolekulare kationische Polyelektrolyte als Flockungshilfsmittel eingesetzt. Diese koagulieren die Mikroflocken zu schnell sedimentierenden Makroflocken. So bildet sich ein Klärschlamm mit höherem Feststoffanteil. Zur Zeit werden als Flockungshilfsmittel vor allem kationische Acrylpolymeren verwendet, die sich problemlos mit den erforderlichen hohen Molmassen ( $>10^6$ g/mol) herstellen lassen. Ein großer Teil der anfallenden Abwässer besitzt jedoch pH-Werte zwischen 7 und 10. In diesem Bereich sind Acrylate sehr hydrolyseempfindlich, was zu einem Wirksamkeitsverlust führt, der im allgemeinen durch eine Nachdosierung ausgeglichen werden muss.

## Synthese hydrolysestabiler polymerer Flockungshilfsmittel

Ein geeignetes Monomer zur Synthese hydrolysestabiler Flockungshilfsmittel ist das Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC; Abb. 1). Bisher existiert jedoch kein Polymerisationsverfahren, das es erlaubt, die erforderlichen hohen Molekulargewichte zu erzeugen. Ziel des Vorhabens war es daher, im Labormaßstab ein entsprechendes Verfahren zu entwickeln und es anschließend in den technischen Maßstab zu übertragen. Die Steigerung der Molmasse im Vergleich zu konventionellen Prozessen kann durch den gezielten Einbau bifunktionaler Monomere erfolgen. Eine zweiter Weg ist die Redoxinitiierung durch ein Initiatorsystem aus Persulfat und Amin mit der Möglichkeit der Reinitiierung bereits gebildeter Polymerketten (Abb. 2). Aufgrund der technischen Vorteile von Heterophasenpolymerisationen wurde die Polymerisation in inverser Mikroemulsion geführt. Die Auswahl des Vernetzers und der Aminkomponente des Redoxinitiators erwiesen sich als die entscheidenden Stellgrößen. Bei Verwendung klassischer Amine wie Tetramethylethylen-diamin erfolgt die postulierte Reinitiierung der Polymerketten nicht in ausreichendem Maße. Die Verwendung konventioneller wasserlöslicher Vernetzer wie Bisacrylamid führt zu teilweise vernetzten, nicht mehr molekular löslichen Polymeren. Erst mit dem Einsatz eines polymerisierbaren Amins als Teil des initiierenden Redoxsystems und eines bifunktionalen Monomers auf PEG-Basis (PEG-bisacrylat) konnten Polymere erzeugt werden, die das geforderte Eigenschaftsspektrum aufwiesen. Während bei einer klassischen freien radikalischen Polymerisation die Molmasse mit dem Umsatz abfällt, steigt sie für den entwickelten Prozess an. Dies belegt den postulierten Reinitiierungsmechanismus.

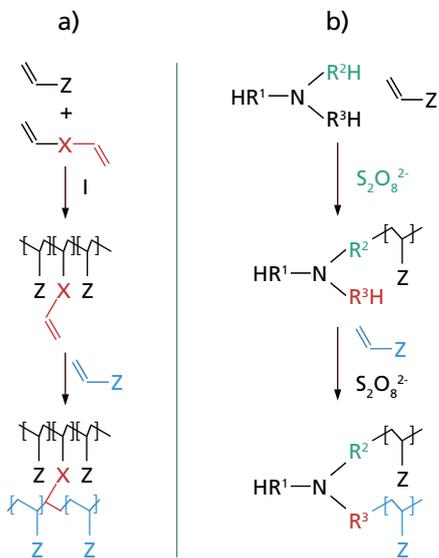


Abb. 2 Möglichkeiten zur Steigerung der Molmasse:  
a) Verzweigung über bifunktionelles Monomer  
b) Verzweigung über multiple Redoxinitiierung mit Reaktivierung von Polymerketten



Abb. 3 Klärschlamm geflockt nach Behandlung mit dem neuartigen PolyDADMAC

Die Optimierung des Verfahrens bezüglich Emulgatorsystem, Temperaturführung und Dosierregime von Initiator und Vernetzer resultierte in stabilen Dispersionen mit nahezu vollständigem Umsatz. Die Molmassen der auf diese Art synthetisierten Polymere liegen im Bereich  $1-2 \cdot 10^6$  g/mol ( $M_w$ ). Die Polymere sind vollständig und aggregatfrei wasserlöslich, wie durch Viskositätsmessungen belegt werden konnte. Das im Labor entwickelte Verfahren ist auf den technischen Maßstab übertragbar. Dies wurde durch einen erfolgreich verlaufenen Pilotversuch zur Herstellung von  $1\text{m}^3$  der Polymerdispersion beim Projektpartner KATPOL nachgewiesen.

### Bewertung der Flockungseigenschaften

Eine Vielzahl der synthetisierten Latexpolymere wurde beim Projektpartner HWT in spezifischen Anwendungen erprobt. Die Polymere besitzen im Vergleich zu marktgängigen Produkten folgende Vorteile:

- **Möglichkeit zur Entwässerung von Klärschlämmen mit extremen pH-Werten und/oder hohen Salzfrachten.** Potentielle Anwendungsfelder ergeben sich in den engen Kreisläufen der Papierindustrie, bei bestimmten Aufbereitungsprozessen der Lebensmittelindustrie (Gelatineherstellung), die Abwässer mit hohen Salzfrachten und pH-Werten produzieren und auch in kommunalen Kläranlagen, in denen die durch anaerobe Faulung hervorgerufene Mineralisierung zu erhöhten Salzfrachten führt.
- **Vereinfachung der Dosiermengenfestlegung für die Druckfiltration.** Für die marktgängigen Polymere ist dies sehr aufwendig, da die für den jeweiligen Einsatzzweck optimale Dosiermenge durch Betriebsversuche genau ermittelt werden muss. Sowohl

Über- als auch Unterdosierungen können zum Zusammenbrechen der Druckentwässerung führen. Eine Co-Dosierung der neuen Polymere erweitert das Konzentrationsfenster beträchtlich.

- **Möglichkeit zur Arbeit bei hohen Temperaturen (>40 °C).**

Eine Erhöhung der Temperatur führt zu sinkenden spezifischen Filterwiderständen und damit zur Beschleunigung des Entwässerungsprozesses. Für kommunale Kläranlagen ergibt sich ein weiterer Vorteil bei erhöhten Temperaturen: Die die Faulung verursachenden Mikroorganismen tragen an der Zelloberfläche Biopolymere, die große Mengen Wasser binden. Dieses kann mechanisch nicht freigesetzt werden und erhöht den Restwassergehalt des Klärschlammes. Eine höhere Temperatur führt jedoch zur Freisetzung dieses Wassers.

Mit den synthetisierten Polymeren zeichnen sich somit potentielle Verbesserungen bei der Druckentwässerung in Kammerfilterpressen und der Eindickung von Schlämmen ab, was einen Beitrag zur nachhaltigen Ressourcenschonung liefert.

### Kontakt



**Dr. Antje Lieske**  
 Dr. Mathias Hahn  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 29  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00  
 E-Mail: antje.lieske@iap.fraunhofer.de

### Förderung

BMBF-Projekt 01RC0101

### Kooperation

HWT Wassertechnische Anlagen GmbH, Heidelberg  
 Katpol Chemie GmbH, Bitterfeld

### Patent

»Wasserlösliche verzweigte Blockcopolymere«,  
 DE 102 14 087 A1, W. Jaeger, M. Hahn, A. Lieske,  
 H. Korth, R. Staeck, A. Scordialo

# Nanotechnologie für Life-Science

## Kooperation zwischen Fraunhofer- und Max-Planck-Gesellschaft

Unsere Nachwuchsgruppe ist ein Kooperationsprojekt zwischen der Max-Planck-Gesellschaft und der Fraunhofer-Gesellschaft. Unsere Forschungsaktivitäten stellen eine Brücke zwischen der Grundlagenforschung (Grenzflächen, Kolloide), der angewandten Forschung (Polymere, neue Materialien) und der Medizin dar. Wir arbeiten marktorientiert im Bereich Drug-Carrier- und Drug-Targeting-Systeme durch die zeitnahe Umsetzung grundlagenorientierter Kenntnisse (MPI) zu angewandten Polymersystemen (IAP) in Kooperation mit der Industrie.

## Nicht-virale Genvektoren für die Gentherapie

In den letzten Jahren ist die Gentherapie ein wichtiger Forschungsschwerpunkt in der Wissenschaft geworden. Sie beinhaltet die Behebung von erblich bedingten Krankheiten. Dabei werden im Zellkern defekte Gene durch normale, gesunde DNA-Sequenzen ersetzt. Zur

Einschleusung des Genmaterials in die Zellen (Transfektion) werden geeignete Transport-Systeme bzw. Methoden benötigt, die dort die Freisetzung der neu einzubauenden Gene (Genexpression) gestatten. Speziell synthetische Polymere bieten im Vergleich zu Biopolymeren eine weitaus größere Variabilität und bessere Handhabbarkeit, so dass maßgeschneiderte Problemlösungen mit einem rentablen Preis-Wirkungs-Verhältnis resultieren. Ziel des Vorhabens ist die Synthese, molekulare Charakterisierung sowie erste klinische Applikationsuntersuchungen von nicht-viralen Genvektoren auf Basis kationischer Polymere wie Polyethylenimin (PEI) (Abb. 1). Derartige Polykationen bilden mit DNA-Molekülen in wässrigen Medien lösliche Komplexe, die das Einschleusen des Genmaterials in die Zelle ermöglichen. Durch chemische Modifizierung dieser Ausgangsmaterialien soll im Weiteren eine verbesserte Transfektion und Genexpression sowie auch die Minimierung der Zytotoxizität erreicht werden (Abb. 2). Beispielsweise lassen sich die Transfektionsraten durch Einsatz entsprechender PEI-Copolymere oder durch Funktionalisierung der Basispolymere mit Rezeptorliganden (vgl. rezeptorvermittelte Endozytose) entscheidend erhöhen.

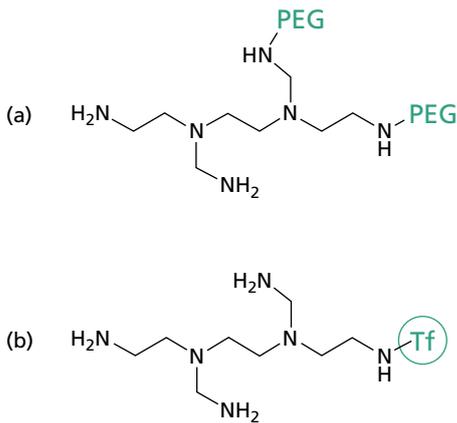


Abb. 1 Pfropfcopolymer Polyethylenimin-graft-Polyethylenglykol (a) und Transferrin-modifiziertes verzweigtes Polyethylenimin (b).

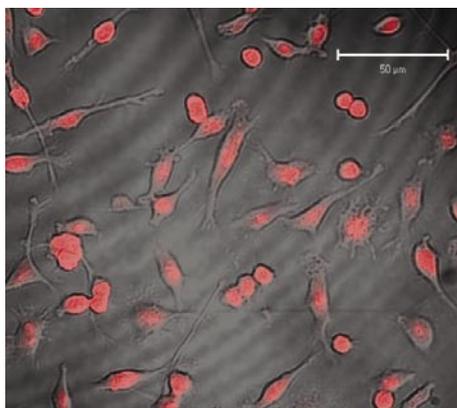


Abb. 2 Transfektionsnachweis von PEI-g-PEG Pfropfcopolymer mittels Fluoreszenzmarkierung und -detektion.

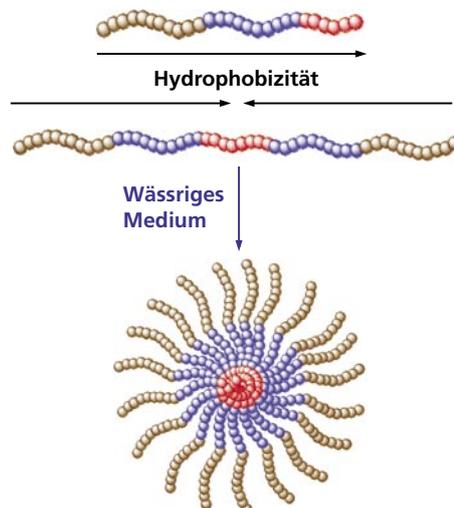


Abb. 3 Konzept von Multicompartment-Mizelle.

## Mizellen für Drug-Delivery-Anwendungen

Wir untersuchen die Selbstorganisation von amphiphilen Blockcopolymeren in wässrigem Medium. Ein wichtiges Ziel auf dem Gebiet der Selbstorganisation von Blockcopolymeren in Lösung ist das Design von neuen mizellaren Morphologien mit verbesserten Eigenschaften. Die Anwendbarkeit von konventionellen Mizellen, bestehend sowohl aus niedermolekularen Tensiden als auch aus segmentierten A-B-Copolymeren, ist von vornherein beschränkt durch die Verwen-

derung von nur einer Sorte amphiphiler Moleküle, die nur eine Art mizellarer Organisation in Lösung haben (hydrophile Schale und hydrophober Kern). Folglich bieten diese Strukturen für den Arzneimitteltransport nur einen Bereich (den hydrophoben Kern), um den Wirkstoff einzulagern. In der Natur jedoch sind einige biologische Systeme, wie zum Beispiel das human serum albumin (HSA), in der Lage, verschiedene Substanzen zur gleichen Zeit selektiv aufzunehmen und auch abzugeben. Das Konzept einer Multikompartiment-Mizelle wurde von diesem Verhalten des HSA inspiriert. Diese Mizellen mit einem segmentierten inneren Bereich wären fähig, verschiedene Wirkstoffe unterschiedlichen Typs aufzunehmen und sie gleichzeitig im menschlichen Körper zu transportieren. Solche Strukturen können durch Selbstorganisation von multiblock amphiphilen Polymeren in wässrigem Medium gebildet werden (Abb. 3). Bei unseren Untersuchungen geht es daher zum einen um die komplexe Mizellorganisation und zum anderen um die selektive Einlagerung von medizinischen Modellsubstanzen.

### Nanocarrier für die medizinische Diagnose und Therapie

Wir entwickeln Ferrofluide für Anwendungen in der Magnetresonanz-Bildgebung. Diese Kolloide enthalten anorganische Partikel aus Magnetit, beschichtet mit molekularen Tarnkappen (Diblöcke von synthetischen Polymeren und Polypeptiden). Die Magnetresonanz-Tomographie (MRT) ist ein modernes bildgebendes Diagnoseverfahren, das in der Medizin vielfältig eingesetzt wird. Durch geeignete Kontrastmittel kann die Aussagekraft der MRT-Bilder um ein Vielfaches gesteigert werden. Die Entwicklung von MRT-Kontrastmitteln auf Basis von Magnetit haben zum Beispiel zu entscheidenden Verbesserungen in der Di-

agnose und Behandlung von Tumoren geführt. Nachteilig wirkt sich aber aus, dass das Anwendungsspektrum der bisher entwickelten eisenoxidhaltigen MRT-Kontrastmittel sehr eng ist. Sie werden fast vollständig von Zellen des retikuloendothelialen Systems der Leber aufgenommen und eignen sich somit nur für die Unterscheidung von gesunden Leberzellen und Lebermetastasen. Die Entwicklung neuer organspezifischer MRT-Kontrastmittel stellt einen wichtigen Beitrag für die Weiterentwicklung der Diagnose und Therapie vieler Krankheiten dar. Ziel unseres Projekts ist es deshalb, durch Grundlagenforschung an einem einfachen MRT-Kontrastmittel-System die Wechselwirkungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften des untersuchten Systems und dessen *in vivo*-Verhalten aufzuklären und damit die gezielte Entwicklung organspezifischer MRT-Kontrastmittel zu ermöglichen. Das dabei untersuchte MRT-Kontrastmittel besteht aus Magnetitpartikeln im unteren Nanometerbereich, die mit unterschiedlichen Polymeren beschichtet werden. Die verwendeten Polymere unterscheiden sich dabei systematisch in ihrer Ladung, Ladungsdichte und Struktur. Durch *in vitro*-Tests (Zellkulturen) und *in vivo*-Untersuchungen (Ratte) und eine physikalisch-chemische Charakterisierung der beschichteten Partikel soll der Einfluss der Partikeleigenschaften auf die Verweilzeit der Partikel im Blutkreislauf und die Organverteilung bestimmt werden. Zusätzlich zur Entwicklung organspezifischer MRT-Kontrastmittel soll die Möglichkeit der Arzneimittelinkorporation in diese Kontrastmittel untersucht werden. Dadurch könnten Diagnose und Therapie in einem Schritt miteinander verknüpft und mögliche Nebenwirkungen verringert werden.

### Kontakt



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



## Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für Polymersynthesen und -verarbeitung

### Integration des Fraunhofer-Pilotanlagenzentrums in eine Chemieparkkonzeption

Die neuen globalen Wettbewerbsbedingungen und die Veränderungen des europäischen Binnenmarktes verlangen von Chemieunternehmen – und damit auch von den Chemieregionen – entsprechende Reaktionen bezüglich der Strategien ihrer Innovationstätigkeit, schlagkräftigere Organisationen und schnelle Marktadjustierungen. Dies hat im vergangenen Jahrzehnt zu einer deutlichen Veränderung der Struktur in der Chemiebranche geführt. Global Player konzentrieren sich zunehmend auf Massenprodukte und Produkte mit hoher Wertschöpfung, dagegen orientieren sich mittlere Unternehmen mehr auf Spezialprodukte. Parallel



Bild 1: Fraunhofer-Technikas in der Phase der Baurealisierung

zu dieser Marktentwicklung haben sich mit den Chemieparks neue Netzwerkstrukturen entwickelt. Charakteristisch für die Chemieparks ist die Präsenz zumeist eines Global Players und verschiedener KMU, die durch die Produktportfolios verflochten sind. Diese Rahmenbedingungen finden sich im »Value Park Schkopau« wieder, vor allem ist hier die klare fachliche Strukturierung im Bereich der Kunststofftechnik kennzeichnend. Mit dem Aufbau eines Pilotanlagenzentrums für Polymersynthesen und Polymerverarbeitung und dessen territoriale Integration in diesen Chemiepark hat das

Fraunhofer IAP ein neues Modell zur effektiveren Gestaltung der Innovationstätigkeit innerhalb solcher Netzwerkstrukturen initiiert. Dieses Pilotanlagenzentrum wird sich durch folgende organisatorische und fachliche Strukturen auszeichnen:

- Die fachliche Ausrichtung und anlagenseitige Strukturierung entspricht der Struktur des Chemieparks (Wertschöpfungskette vom Monomer bis hin zum polymeren Bauteil durch Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWMH)
- Vertraglich geregelte, durch gemeinsame Berufung verstärkte Vernetzung mit der lokalen Universität und Fachhochschule zur Erweiterung und Intensivierung des Grundlagenforschungspotenzials.
- Einbindung in das mitteldeutsche Kunststoffnetzwerk (Industrie, Verbände, Politik, Administration)
- Integration des Pilotanlagenzentrums in ein Technologiezentrum (Zusammenarbeit mit Start-up Unternehmen)

### Baustart für den Erweiterungsbau des Merseburger Innovations- und Technologiezentrums

Am 17. Dezember 2002 erfolgte der »Erste Spatenstich« für das Erweiterungsvorhaben des Merseburger Innovations- und Technologiezentrum (mitz) auf dem Gelände des »Value Parks« in Schkopau. Damit begann die Planungsphase für die Realisierung der Baumaßnahme mit der Erarbeitung der Genehmigungsunterlagen. Diese wird mit 8,3 Mio Euro aus Fördermitteln der Gemeinschaftsaufgabe zur Verbesserung der regionalen Wirtschaftsstruktur (GA) gefördert. In dem zu errichtenden Gebäudekomplex werden auf einer Fläche von 2700 Quadratmetern moderne Technikums-, Labor- und Büroräume den späteren Nutzern zur Verfügung stehen. Abbildung 3 zeigt im Modell den Gebäudekomplex, im





Pilotanlagezentrum

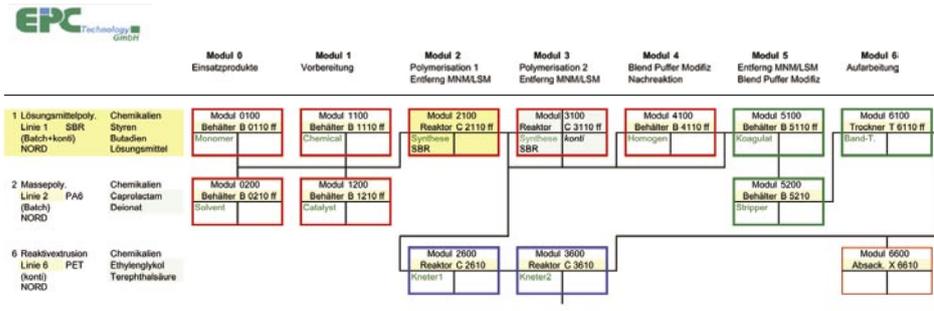


Bild 2: Struktur des modularen Aufbauprinzips der Syntheselinien am Beispiel der Lösungspolymerisationsanlage

Vordergrund ist das Labor-/Bürogebäude und im Hintergrund das dreigeteilte Technikumsgebäude dargestellt. Dort werden Polymersynthese, Polymerverarbeitung und Prozessleittechnik untergebracht. Neben kleinen und mittleren Unternehmen bzw. der kunststoffverarbeitenden Industrie wird das Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung der wichtigste Mietpartner sein. Der Baustart für die Errichtung des Gesamtkomplexes erfolgte im Oktober 2003, bis zum Jahresende 2003 war für das Fraunhofer-Technikumsgebäude bereits ein erheblicher Baufortschritt erreicht worden, (Abb. 1). Auf ca. 1700 m<sup>2</sup> (1000 m<sup>2</sup> Technikumsfläche; 700 m<sup>2</sup> Büro-, Labor- und Versorgungsflächen) wird das Fraunhofer IAP hier mit modernsten Anlagen ein Fraunhofer-Pilotanlagezentrum realisieren. Das Projekt wird mit Mitteln aus dem Europäischen Fonds für Regionale Entwicklung gefördert.

### Erarbeitung der Designstufen für die Polymersynthese-Pilotanlagen

Mit der Erteilung der entsprechenden Zuwendungsbescheide seitens des Landes Sachsen-Anhalt und des BMBF im Dezember 2002 bzw. im Mai 2003 konnten die Planungsaktivitäten für die Entwicklung des Anlagendesigns initiiert werden. Nach einer europaweiten Ausschreibung wurde das Ingenieurunternehmen EPC- Technology Rudolstadt

für diese Leistungsphase vertraglich gebunden. Gemeinsam mit diesem Unternehmen wurden in der Folge die Planungsstufen

- Erarbeitung der Aufgabenstellung (Juli 2003)
- Basic Design Package (August 2003) und
- Extended Basic Engineering (November 2003)

erfolgreich abgeschlossen. Grundanliegen bei der Erarbeitung der Aufgabenstellung war dabei, die vorab vom Fraunhofer IAP formulierte inhaltliche Konzeption für das Pilotanlagezentrum zu qualifizieren und mit dem zur Verfügung stehenden Investitionsvolumen des Fördervorhabens zu bringen. Durch Festlegung der notwendigen Einzelmodule, deren optimierte Dimensionierung und intelligente Verknüpfung innerhalb unterschiedlicher Syntheselinien ist dazu eine Lösung gefunden worden, die innerhalb des Basic Design Packages weiter entwickelt wurde.

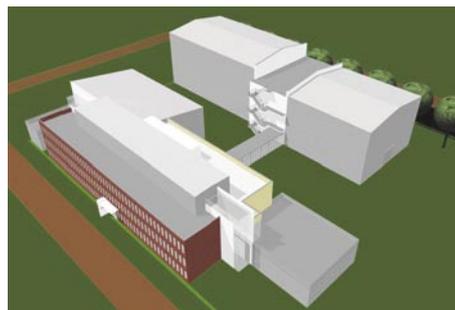


Bild 3: Modell des Erweiterungsbaues mitz II auf dem Value-Park Schkopau

Bei der Auslegung der Anlagen wird nun sinnvollerweise nur für bestimmte Ausrüstungen auf eine Mehrfachnutzung orientiert und eine modulare Kopplungsfähigkeit mit parallel aufgebauten Apparatgruppen angestrebt, um einerseits eine hohe Variabilität bei vertretbarem Aufwand zu erreichen und gleichzeitig eine hohe Anzahl an Produktclustern realisieren zu können.

Im Ergebnis der Leistungsstufe Extended Basic Engineering (5% Finanzierungsunsicherheit) wird vorgesehen, den Bereich Hochviskostechnologie nördlich zu platzieren und die Linien für Niedrigviskostechnologie auf der Südseite des Synthesetechnikums zu entwickeln. Für das Engineering wurden die vorab bestimmten Syntheselinien, die gleichzeitig jeweils einem Polymer-Grundtyp entsprechen, sowie Funktionsmodule (Sektionen) festgelegt. Funktionsmodule sind dabei Einsatzproduktvorbereitung, Synthesesektion (einstufig oder mehrstufig), Nachbehandlung, Aufarbeitung der Polymerisate, sowie Utilities. Als Syntheselinien wurden Lösungs-, Masse-, Emulsions-, Suspensionspolymerisation, sowie Hydrierung definiert. Für die Spezifikation der verfahrenstechnischen Entwurfsparameter wurde die Synthese folgender Polymer-typen als Referenztyp für die jeweilige Polymerisationsart zugrunde gelegt:

Lösungspolymerisationslinie	SBR	Linie 1
Massepolymerisationslinie	PA-6	Linie 2
	PET	Linie 3
Emulsionspolymerisationslinie	E-PVC (konti)	Linie 3
	VAE (batch)	Linie 4
Suspensionspolymerisationslinie	S-PVC	Linie 5
Hydrierlinie	S-PS Folgeprodukte	Linie 7

Daneben sind mit Reaktivextrusion und einer kontinuierlichen Rührkesselkaskade

weitere technologische Linien vorhanden, wobei hierfür derzeit noch keine Referenzsynthesen als Basis für das Design zur Verfügung stehen.

Abbildung 2 zeigt am Beispiel SB-Lösungspolymerisation schematisch die Anlagenstruktur für die Nordseite und Bild 4 vermittelt einen Überblick über die vorläufig geplante Aufstellung der Hauptausrüstungen für den Teil Polymersynthesetechnikum.

Die Ausrüstung für das Verarbeitungstechnikum orientiert vorzugsweise auf die Zielrichtung Verbundwerkstoffe, jedoch werden auch Spritzguss und Extrusion als Verarbeitungstechnologie integriert. Die Dimensionierung der Anlagen ist dabei an die Stoffströme der Syntheselinien angepasst.

Die Lieferung der Anlagen mit extrem langen Lieferzeiten (Knetaggregate, Hydrierreaktor mit Peripherie, Injection Moulding Compounder) sind nach entsprechenden Ausschreibungsverfahren vertraglich fixiert.

## Organisation

Das Pilotanlagenzentrum ist ab 1. Juli 2003 als selbständiger Forschungsbereich des Fraunhofer IAP geführt. Mit der fachlichen Strukturierung des Bereiches soll abgesichert werden, dass die zu erwartenden komplexen Aufgabenstellungen erfolgreich bearbeitet werden können. Die gleichgestaltete Kopplung von Experimentallabor, Miniplant-Labor und Pilotanlagen für sowohl Polymersynthese als auch Polymerverarbeitung unter einer Verantwortlichkeit bietet die besten Bedingungen für eine vertikale, insbesondere aber auch für die horizontale Projektarbeit. Zur Verbesserung der Anbindung an die Aktivitäten des Mutterinstitutes in Golm wird das Synthese-Miniplant-Labor sowohl in Golm (automatische Reaktorsysteme, Reaktionskalorimeter) als auch am Standort Schkopau (Druckreaktortechnik) etabliert.

## Kontakt



**Dr. Mathias Hahn**

Leiter des Pilotanlagenzentrums

Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 20

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

E-Mail: mathias.hahn@iap.fraunhofer.de



Bild 4: Aufstellungsplan der Hauptausrüstungen im Synthesetechnikum (3D-Modell), Nordseite im Hintergrund, Südseite im Vordergrund.

## »Windeln, Farben und Displays: Schöner leben mit Polymeren«

### Der Tag der Offenen Türen

Am Samstag, den 30. August 2003 fand der Tag der Offenen Türen statt, eine Veranstaltung des Fraunhofer IAP gemeinsam mit den Max-Planck-Instituten für Molekulare Pflanzenphysiologie, für Kolloid- und Grenzflächenforschung und für Gravitationsphysik und der Universität Potsdam. Unter dem Motto »Windeln, Farben und Displays: Schöner leben mit Polymeren« stellten die Wissenschaftler des Fraunhofer IAP ihre Forschungsarbeiten einer breiten Öffentlichkeit vor.

Bei halbstündlichen Führungen durch die Labore des Fraunhofer IAP erklärten die Wissenschaftler den Besuchern das breite Spektrum ihrer Arbeit – von Mikrokapseln über die Herstellung von Fasergranulaten bis zur Produktion Organischer Leuchtdioden. Unter freiem Himmel stellten wir unsere Anti-Graffiti-Beschichtung vor, die Wände, Autos und Gebäude vor unerwünschten Schmierereien schützen kann. Frau Dr. Fanter führte einem beeindruckten Publikum vor, wie von den beschichteten Flächen Graffitis jeder Art einfach mit einem Hochdruckwasserstrahl abgewaschen werden können.

»Kunststoffe oder: Luxus für alle« war der Titel des Vortrags von Prof. André Laschewsky. Er erklärte, was Polymere sind und bewies, dass sie überall vorkommen und aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken sind. In seinem Vortrag »Tönende Plastikfolien. Eine Einführung in Piezopolymere« erklärte Prof. Reimund Gerhard-Multhaupt wie Strom in Schall umgewandelt werden kann, so

dass eine unscheinbare Folie Töne von sich gibt. Dr. Hartmut Krüger veranschaulichte in seinem Vortrag »Leuchten, leiten, schalten. HighTech-Kunststoffe auf dem Vormarsch« wie Polymere leuchten können und warum sie sich besonders für elektronische Anwendungen wie Handy- oder Kamera-Displays empfehlen.

Im Foyer gab es eine Ausstellung zum Thema »Vision.Kunst.Stoff.«. In Kooperation mit der Universität Potsdam wurden hier anhand von Postern, Videos und Aufbauten thermochrome Kunststoffe, effiziente piezoelektrische Wandler, das Center of Innovative Materials for Advanced Technologies (CIMAT) und der Masterstudiengang »Polymer Science« vorgestellt.

Ein besonderer Anziehungspunkt war unser Kinderforschungsbereich im Foyer des Max-Planck-Instituts, in dem Kinder selber experimentieren und herausfinden konnten, warum z. B. Kartoffeln beim Frittieren braun werden, ein braunes Pulver bei Zugabe von heißer Flüssigkeit zu einem leckeren Schokoladen-Pudding wird, warum Windeln dicht halten oder wie man Kristallblumen züchten kann. Mehrere hundert Kinder aller Altersstufen erprobten begeistert, wie wandlungsfähig Polymere sind und wie schnell man ihre Eigenschaften verändern kann.

Mit mehr als 2000 Besuchern bei herrlichem Spätsommer-Wetter war der Tag der Offenen Türen im Wissenschaftspark Golm ein Höhepunkt im Jahr der Chemie und fand einen würdigen Ausklang im Sommerfest des IAP, das bis spät in die Nacht gefeiert wurde.



## Umzug in Adlershof



### November 2003

Umzug der Arbeitsgruppe Chromogene Polymere in das Zentrum für Umwelt-, Bio- und Energietechnologie (UTZ) in Berlin-Adlershof.

Weil das alte Gebäude in der Richard-Willstätter-Straße nicht mehr den Sicherheitsstandards für Chemie-Labore entsprach, musste die Arbeitsgruppe im Herbst in einen Neubau in der Volmerstraße umziehen.

Die notwendigen Investitionen für den Umzug und das Herrichten der neuen Räume (Labore und Büros) in Höhe von ca. 120 T Euro wurden durch zusätzliche Mittel der Fraunhofer-Gesellschaft geleistet.



Adlershof ist ein traditioneller Standort der außeruniversitären Forschung in Berlin. Schon in den 30er Jahren wurden hier z. B. die Einrichtungen der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt etabliert. Heute bilden 12 außeruniversitäre Forschungsinstitute gemeinsam mit den naturwissenschaftlichen Fachbereichen der Humboldt-Universität die wissenschaftliche Basis in Berlin Adlershof. Ihre Forschungsschwerpunkte konzentrieren sich auf vier zukunftsweisende Schlüsseltechnologien: Materialforschung, Optische Technologien, Informations- und Kommunikationstechnologie sowie Ressourcen und Nachhaltigkeit.



## Der Fraunhofer-Verbund »Polymere Oberflächen – POLO«

### Funktionelle Oberflächen und Schichten

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

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

Beispiele dafür sind:

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

### *Oberflächen mit mechanischen Schutzfunktionen*

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

### *Oberflächen mit antimikrobiellen Funktionen*

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

Beispiele hierfür sind:

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

### *Oberflächen mit Indikatoren*

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

### *Vielfältige Einsatzmöglichkeiten:*

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

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

### *Die Institute*

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

### Kontakt



#### **Dr. Andreas Holländer**

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

#### Sprecherin des Verbundes:

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

#### POLO-Management:

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

## Der Fraunhofer-Verbund Werkstoffe/Bauteile

### Vom Werkstoff zum Produkt

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

### Der Verbund

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

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

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

### Serviceangebote des Fraunhofer-Verbunds Werkstoffe, Bauteile

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

### Die Institute

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

### Sprecher des Verbundes

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

### Ansprechpartner für Anfragen

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

## Habilitationen

### Zusammenhänge zwischen Struktur, elektrochemischem Redoxverhalten und dem Einsatz von organischen Halbleitern in der Elektronik

Dr. Silvia Janietz

Ausgangspunkt dieser Arbeit war der Befund, dass das gemischte System Thianthren/2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol im aprotischen Elektrolyten in Folge einer homogenen Elektronenübertragung zwischen den an den Elektroden erzeugten Radikalanionen und Radikalkationen eine sehr ausgeprägte elektrochemische Lumineszenz zeigt. Aus diesem Grund wurden diese zwei Monomerbausteine als Substanzbasis ausgewählt, um weiterführende Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur, dem elektrochemischen Redoxverhalten und dem Einsatz der Materialien in elektronischen Bauelementen aufzuklären.

Daher wurde das Konzept verfolgt, neue struktureinheitliche thianthrenhaltige Polymere zu realisieren, die zum einen die Vorteile von polymeren Werkstoffen und zum anderen die Redoxeigenschaften des niedermolekularen Thianthrens aufweisen. Hergestellt wurden neue dihexylsubstituierte, Poly(thianthrylenphenylene), stellungsisomere Poly(thianthrylen-vinylphenylvinylene), sowie thianthrenhaltige Polyimide und Polyamide. Cyclovoltammetrische Untersuchungen im Festkörper zeigen, dass das elektrochemische Redoxverhalten der Polymere durch die Thianthreneinheit bestimmt wird und dass diese als Lochtransport-schichten in LEDs oder Dioden eingesetzt werden können. Die konjugierten Thianthrenpolymere elektrolumineszieren in Abhängigkeit von ihrem Bandgap in Lösung wie auch im Festkörper. Im LED-Aufbau zeigen alle Polymere eine homogene Elektrolumineszenz, wobei die Einsatzspannungen zwischen 4 und 15.5 V liegen. Ein thianthrenhaltiges Polyimid

konnte erfolgreich als p-leitende Schicht zum Aufbau eines bipolaren Schaltelements genutzt werden.

2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazoleinheiten wurden mittels Polykondensationsreaktionen in eine polymere Hauptkette eingebaut. Dabei wurden steifkettige, temperaturstabile Polymere erhalten, die sowohl aus der Schmelze als auch aus organischen Lösungen nicht verarbeitbar sind. Aufgrund des ausgeprägten  $\pi$ -Elektronensystems besitzen diese Polymere interessante elektronische Eigenschaften. Cyclovoltammetrische Messungen im Festkörper ergaben, dass sich die Polyoxadiazole elektrochemisch reversibel n-dotieren lassen. Um Polymere zu erhalten, die sich aus Lösung verarbeiten lassen, wurde ein Synthesekonzept zur Realisierung aromatischer Poly(1,3,4-oxadiazole) entwickelt, die durch flexible Seitenketten unter gleichzeitigem Erhalt der  $\pi$ -Konjugation der Hauptkette gekennzeichnet sind. Insbesondere die Anbindung von racemischen 2'-Ethylhexyloxy-Gruppen an das Polymerrückgrat führt zu Hauptkettenpolymeren, die bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln löslich sind und aufgrund der hohen Molmassen exzellente Filmbildungseigenschaften aufweisen. Durch Austausch des Sauerstoffatoms im heterocyclischen Ring durch Schwefel wurden strukturell verwandte Poly(1,3,4-thiadiazole) hergestellt. Auch die alkoxy-substituierten Poly(p-phenylene-1,3,4-heterodiazole) zeigen ein reversibles Verhalten für die erste Reduktionsstufe im Festkörper. Ein zusätzlich aufgenommenes Elektron kann auch hier über die  $\pi$ -konjugierte Hauptkette delocalisiert und somit stabilisiert werden. Im Vergleich zu den unsubstituierten Poly(p-phenylene-1,3,4-oxadiazolen) liegen die Reduktionspeakpotentiale weniger negativ und die Elektronenaufnahme ist erleichtert. Aus der Abschätzung der LUMO und HOMO-Energien aus den cyclovoltammetrischen Daten

folgt, dass diese Materialien als effektive Elektronen-Transportschichten in OLEDs oder anderen elektronischen Bauelementen eingesetzt werden können. Alle dialkoxy-substituierten Poly-1,3,4-heterodiazole emittieren sowohl in Lösung als auch im Festkörper im blauen Bereich.

Das Einführen sehr langer Alkylketten (C16) führt zu einem Polyoxadiazol, das thermotrope, smektische Flüssigkristallphasen ausbildet und ausgeprägte thermochrome Eigenschaften zeigt.

Die 2,5-di(2'-ethylhexyloxy) substituierten Poly(phenyl-1,3,4-heterodiazole) wurden erfolgreich als Elektronen-transportierende und blau elektrolumineszierende Materialien zum Aufbau eines Multischichtsystems für OLEDs eingesetzt. Damit gelang die Realisierung eines weiß emittierenden 4-Pixel-Displays. In einer n-leitenden Diode wurde mit diesen Polymeren ein Gleichrichterverhältnis von 106 erreicht. Der Aufbau eines bipolaren Schaltelements konnte mit einem p-leitenden thianthrenhaltigen Polyimid und einem n-leitenden 2,5-di(2'-ethylhexyloxy) substituierten Poly(phenyl-1,3,4-oxadiazol) realisiert werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärten Struktur/Eigenschaftskorrelationen zeigen, dass durch gezieltes Moleküldesign elektronische Eigenschaften wie elektrochemisches Redoxverhalten, Elektronen bzw. Lochtransporteigenschaften und Lichtemission definiert eingestellt werden können und dass es gelingt, diese mit verarbeitungsrelevanten Anforderungen wie gute Löslichkeit und gute Filmbildungseigenschaften zu kombinieren.

## Promotionen

### Technologisch relevante Aspekte der Ringöffnungspolymerisation von L,L-Dilactid

*Inna Bechthold*

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluss wesentlicher mikro- und makrokinetischer Reaktionsparameter auf den Verlauf der Ringöffnungspolymerisation von L,L-Dilactid sowie die molekularen Eigenschaften des gebildeten Polymeren zu ermitteln. Dazu wurde diese spezielle Polymerbildungsreaktion unter unterschiedlichen Verfahrensbedingungen kontinuierlich in einem Doppelschneckenextruder und diskontinuierlich in Glasreaktoren untersucht.

Auf molekularer Ebene ist die Substratreaktivität vor allem eine Funktion der verwendeten Initiatoren, ihrer Konzentration sowie der Polymerisationstemperatur. Die als Initiatoren nahezu ausschließlich eingesetzten Zinnverbindungen führen hinsichtlich Molmasse der Polymere zu einem technisch schwer beherrschbaren Prozess. In Gegenwart dieser Zinninitiatoren weist das Polymerisationsprofil ausgeprägten Extremcharakter auf.

Während der Polymerisation durchlaufen die Molmassen ein undefiniertes Maximum; es schließt sich ein ausgeprägter Abbau der Polymere durch Depolymerisationsprozesse an. Die Stabilisierung der Polylactidschmelze ist deshalb von essenzieller Bedeutung bei der Herstellung und weiteren Verarbeitung dieses bioabbaubaren Werkstoffs.

Die hohe Wachstumsgeschwindigkeit sowie der damit verbundene Viskositätsanstieg bedingen, dass Monomerumsatz und Molmasse bei dieser Massepolymerisation außer von den genannten mikrokinetisch wirkenden Prozessparametern auch von Stoffübertragungsprozessen, insbesondere vom Transport des Monomeren an die wachsenden Polymerketten, beeinflusst wird. Dies konnte experimen-

tell mit Untersuchungen zur Abhängigkeit des Polymerisationsverlaufs von Art und Intensität der Durchmischung der polymerisierenden Schmelze in einem Glasreaktor bei Schmelzevolumina von 50 ml sowie von der Schneckenkonfiguration im Extruder gezeigt werden.

Unter Batch-Bedingungen wurde die höchste Polymerisationsgeschwindigkeit, ermittelt durch Monomerumsatz und Zunahme der Molmasse, bei Einsatz eines Schraubenrührers mit axialer Durchmischung gefunden. Bei radialer Durchmischung hängt die Effektivität des Rührers vom Abstand der Rührarme zur Reaktorwand ab.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit betraf die Herstellung von Poly-L-Lactid auf kontinuierliche Weise in einem Doppelschneckenextruder. Dabei waren bei gegebenem Initiator und seiner Konzentration sowohl die überwiegend mikrokinetisch wirkenden Prozessparameter Temperatur, Temperaturprofil über den Extruder und Verweilzeit als auch die makrokinetisch, über die Systemdurchmischung aktiven maschinenspezifischen Parameter, wie Schneckenarchitektur oder Drehzahl zu optimieren. Im Ergebnis dieser Untersuchungen konnten die Grundlagen für eine hocheffiziente kontinuierliche Verfahrensweise erarbeitet werden, mit der Poly-L-Milchsäure in wenigen Minuten mit hohem Umsatz und applikativ erforderlicher Molmasse von ca.  $10^5$  g/mol hergestellt werden kann.

Weitere verfahrensspezifische Untersuchungen galten der Suche geeigneter Stabilisatoren. Dabei wurde gefunden, dass 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (Handelsname UKANOL DOP) durch Reduktion des Initiators die Depolymerisation des Polyesters effizient verhindert.

Neben dem homopolymeren Poly-L-Lactid sind auch ausgewählte Copolyester im Einsatz (resorbierbare Nähfäden und

Implantate, resorbierbare Mikropartikel) bzw. von werkstofflichem Interesse. Bekannt sind statistische Copolyester der L-Milchsäure mit D,L-Milchsäure, Glykolsäure,  $\epsilon$ -Hydroxycapronsäure, etc., die durch Copolymerisation der cyclischen Ester erhalten werden. Nichtstatistische Copolyester sind durch intermolekularen Estergruppenaustausch der Homopolymeren zugänglich. Auch für diesen intermolekularen Zwischenkettenaustausch wurden aus reaktionsanalytischen Untersuchungen Aussagen zur Anwendung der Reaktivcompounding für die Herstellung biologisch abbaubarer Blockcopolyester abgeleitet. Es zeigte sich, dass Zinn-II-initiatoren den intermolekularen Zwischenkettenaustausch nur in geringem Umfang katalysieren. Titan-IV-alkylate sind zur Darstellung nichtstatistischer Copolyester zu favorisieren.

## Untersuchungen am System NMMO/H<sub>2</sub>O/Cellulose

*Tevfik Cibik*

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung des Zweistoffsystems N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO)/H<sub>2</sub>O und des Dreistoffsystems NMMO/H<sub>2</sub>O/Cellulose sowie mit der Herstellung und Charakterisierung von faserverstärkten Cellulosefolien.

Das binäre System wird mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie und Röntgenweitwinkel-Diffraktometrie untersucht und dadurch das Schmelzverhalten und die Phasenzusammensetzung dieses Systems im festen Zustand als Funktion des NMMO/H<sub>2</sub>O-Verhältnisses bestimmt. Den Schwerpunkt der Arbeit bildet die Untersuchung des ternären Stoffsystems NMMO/H<sub>2</sub>O/Cellulose hinsichtlich der Löslichkeit der Cellulose im Lösemittelsystem NMMO/H<sub>2</sub>O. Hierzu werden NMMO/H<sub>2</sub>O/Cellulose-Gemische mit unterschiedlichen NMMO/H<sub>2</sub>O-Zusammensetzungen, aber einer konstanten Cellulosekonzentration von 8 % präpariert und durch Löseversuche bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten untersucht. Der Quell- bzw. Lösezustand der in diesen Stoffgemischen enthaltenen Cellulose wird mit Hilfe der DSC, der Polarisationsmikroskopie sowie der Röntgenweitwinkel-Diffraktometrie in Abhängigkeit vom NMMO/H<sub>2</sub>O-Gehalt, von der Temperatur und der Einwirkzeit bestimmt. Zudem wird das Schmelzverhalten des Dreistoffsystems als Funktion der NMMO/H<sub>2</sub>O-Zusammensetzung mittels DSC ermittelt und mit dem des Zweistoffsystems verglichen, um Vorstellungen über die Wechselwirkung von NMMO mit Wasser und Cellulose abzuleiten.

Die Messergebnisse über die Löslichkeit der Cellulose im Lösemittelsystem NMMO/H<sub>2</sub>O werden in einem Phasen-

diagramm für das ternäre System zusammengestellt. Besonders wichtig ist dabei der schmale Phasenbereich im Diagramm, in dem die Cellulose nur partiell gelöst wird.

An Hand des ternären Phasendiagramms, insbesondere unter Nutzung des schmalen Phasenbereichs des unvollständigen Lösens wird ein Laborverfahren vorgestellt, das die Herstellung eines Verbundes (faserverstärkte Cellulosefolien) aus cellulosischen Fasern und einer Cellulosematrix aus Aminoxidlösung ermöglicht. Ziel dieser Entwicklung ist es, in eine Aminoxidlösung, die aus dem Lösemittelsystem NMMO, H<sub>2</sub>O sowie gelöster Cellulose besteht, bei leicht veränderten Systemparametern Cellulosefasern hinzuzusetzen, die dann nicht mehr aufgelöst werden und nach dem Fällprozess als Verstärkungsfasern erhalten bleiben. Die mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, E-Modul) der hergestellten Cellulosefolien werden in Zugversuchen bestimmt sowie deren morphologische Struktur mit Hilfe der Elektronenmikroskopie charakterisiert.

## Synthese und Charakterisierung von neuartigen Blockcopolymeren auf Basis von Poly(alkylenoxiden)

*Christoph Kozłowski*

Ziel war die Herstellung von neuartigen doppelhydrophilen und amphiphilen Blockcopolymerstrukturen auf Basis von Polyalkylenoxiden (PAO). Dabei war das Anliegen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für diese Klasse von Polyelektrolyten aufzustellen. Zur Synthese dieser Modellpolyelektrolyte wurde die makroinitiierte Polymerisation genutzt. Hierzu wurden Makroazoinitiatoren synthetisiert, die eine Komponente der Blockstruktur enthalten. Es gelang, doppelhydrophile und amphiphile Triblockcopolymere des Typs Poly(ethylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PEODA) und Poly(propylen-oxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PPODA) mit annähernd gleichem Blocklängenverhältnis herzustellen. Der Lösungszustand entsprach Polymeren, die in wässriger Lösung molekular gelöst vorliegen. Bei den PPODA-Blockcopolymeren handelt es sich um amphiphile Blockcopolymere, die eine kritische Mizellbildungskonzentration besitzen. Diese hängt von der Gesamtmolmasse bei gleichem Blocklängenverhältnis ab. Ein weiterer Weg zur Herstellung von definierten Homo- und Blockcopolymeren ist die kontrollierte radikalische Polymerisation mit N-Oxylen als Terminatoren. Neben dem bekannten TEMPO (Tetramethylpiperidinyl-1-oxyl) wurde ein neues Nitroxyl als terminierendes Agens eingesetzt. Mit diesem ist es möglich, das Spektrum der einsetzbaren Monomere zu erweitern und dennoch in Lösung bei niedriger Temperatur kontrolliert radikalisch zu polymerisieren. Um definierte Blockcopolymere aus Poly(vinylbenzylchlorid) (Poly-VBC) und PEO-Blöcken herzustellen, wurde eine neuer Syntheseweg beschrift-

ten, der durch Kopplungsreaktion von Nitroxyl-terminiertem Poly-VBC und Polyethylenoxidmonomethylether (PEO) erfolgt. Des Weiteren wurde ein neuer Typ amphiphiler Blockcopolymerer durch kontrollierte radikalische Polymerisation des Makromonomeren Poly(ethylenoxidmonomethylether)methacrylat (PEOM) mit N-Oxyl terminiertem Poly-VBC hergestellt, der einen reaktiven hydrophoben linearen und hydrophilen verzweigten Block enthielt. Um eine Vielzahl an doppelhydrophilen und amphiphilen Blockcopolymeren mit definierter Architektur zu erhalten, wurde die Methode der polymeranalogen Reaktion angewendet. Die Funktionalisierung erfolgte zu polymeren Ammoniumstrukturen, Polycarbobetainen und zu iodhaltigen Poly-Block-Strukturen. Eine Alternative zur Synthese von doppelhydrophilen Blockcopolymeren ohne nachträgliche Funktionalisierung eines reaktiven Blocks besteht in der Synthese eines N-Oxyl terminierten hydrophilen Makroinitiators durch Endgruppenfunktionalisierung von PEO. Dieser ermöglicht die Polymerisation von ionischen Monomeren in Wasser und nichtionischen Monomeren in Toluol. Weitere amphiphile Strukturen wurden durch das Zusammengeben von doppelhydrophilen Blockcopolymeren und Fluor-Tensiden zu Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen erhalten. Deren Untersuchung erfolgte mittels Viskosimetrie, Ladungstitration, statischer und dynamischer Lichtstreuung. Strukturelle Informationen lassen sich aus dem Verhältnis  $R_g/RH$  ableiten, das aus den Daten der Lichtstreuung gewonnen wird. Die amphiphilen Blockcopolymeren bilden Mizellen, die mittels dynamischer Lichtstreuung, Röntgenkleinwinkelstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht worden sind. Es wurde festgestellt, dass der hydrodynamische Radius der Mizellen nicht konzentrationsabhängig ist und es sich um stabile Kern-Schale-Mizellen mit einer Kugelgeometrie handelt.

## Röntgen-Strukturuntersuchungen an Cellulose regeneratfasern

*Rainer Rihm*

Im Mittelpunkt der Arbeit stehen Röntgen-Strukturuntersuchungen an Cellulose regeneratfasern. Hauptsächlich wurden Fasern untersucht, die mit dem umweltfreundlichen CARBACELL-Prozess hergestellt wurden. Aufgabe war es, die Struktur dieser neuartigen Cellulosecarbamatfasern in Abhängigkeit von der Variation der Prozessparameter zu charakterisieren sowie Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzuzeigen.

Anhand von Planfilmaufnahmen konnten charakteristische intensitätsstarke Röntgenweitwinkelreflexe indiziert werden. Die Winkellagen der gefundenen Reflexe erlauben es, die untersuchten Faserproben der Cellulosemodifikation des Typs II zuzuordnen. Über Röntgenweitwinkeluntersuchungen wurden die Kristallinität und die Kristallitdimensionen der Proben ermittelt. Die Kristallinität der Cellulosecarbamatfasern kann in Abhängigkeit von den variierten Prozessparametern in einem weiten Bereich eingestellt werden. Vor allem die Reife der Spinnlösung und der Cellulosecarbamatgehalt in den Fasern haben einen signifikanten Einfluss auf die Kristallinität. Ein Vergleich der ermittelten Kristallitdimensionen ergibt, dass die mittlere Kristallitgröße senkrecht zur (1-10)-Ebene bei den Cellulosecarbamatfasern etwas kleiner ist als bei Viskose- und Lyocellproben; die Kristallitgröße senkrecht zur (110)-Ebene fällt in der Regel etwas größer aus. Die Kristallitdimensionen in Faserrichtung der Cellulosecarbamatfasern sind mit denen der Viskosefasern vergleichbar; NewCell weist deutlich größere Kristallitdimensionen in Faserrichtung auf.

Die ermittelten Orientierungsfaktoren bestätigten, dass vor allem die Orientie-

rung der Kettensegmente in den amorphen Regionen sehr sensibel auf Änderungen im Herstellungsprozess reagiert. An Faserproben, die unterschiedlich stark gereckt wurden, wurde mit steigendem Reckfaktor eine Zunahme der Kristallinität und des Kristallitwachstums sowie ein Anstieg der Orientierung ermittelt. Weiter wurden Zusammenhänge zwischen den röntgenographisch ermittelten Strukturcharakteristika und den mechanischen Kennwerten der Cellulose regeneratfasern aufgezeigt. Die gefundenen Ergebnisse sprechen dafür, dass die mechanischen Eigenschaften im wesentlichen von den Kettensegmenten in den nichtkristallinen Regionen beeinflusst werden. Die mechanischen Kennwerte der betrachteten Cellulosecarbamatfasern gleichen denen von EnkaViskose. Bei der Charakterisierung der Porenstruktur mittels Röntgenkleinwinkelbeugung wurde festgestellt, dass die Luftfeuchtigkeit während der Lagerung der Proben einen großen Einfluss auf die Ergebnisse hat. Punktfokusaufnahmen an gequollenen Faserproben wurden hinsichtlich einer Änderung der Porenstruktur diskutiert.

Strukturänderungen infolge von Mahl- und Wärmebehandlungen ergaben, dass durch den Mahlprozess die Kristallinität der Proben abnimmt; Wärmebehandlungen führen zu veränderten Röntgenbeugungsbildern und zu veränderten NMR-Spektren.

## Wissenschaftliche Zusammenarbeit

### Fraunhofer-Institute

Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik IOF, Jena

Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit LBF, Darmstadt

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, Pfinztal

Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl und Plasmatechnik FEP, Dresden

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik IGB, Stuttgart

Fraunhofer-Institut für Rechnerarchitektur und Softwaretechnik FIRSI, Berlin

Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächen-technik IST, Braunschweig

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg

Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising

Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM, Halle

Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration IZM, Berlin

### Universitäten und Hochschulen

Brandenburgische Technische Universität, Cottbus, Angewandte Physik-Sensorik

Fachhochschule Flensburg, Institut für Verfahrenstechnik

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

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Institut für Pharmazeutische Biologie

Technische Universität Berlin

Universität Kassel, Institut für Werkstofftechnik

Universität Mainz, Makromolekulare Chemie

Universität Düsseldorf, Makromolekulare Chemie

Universität Potsdam

### Andere Forschungseinrichtungen

Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung, Detmold, Institut für Getreide-, Kartoffel- und Stärketechnologie. Die BAGKF ist zum 1.1.04 in die Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (BFEL) übergegangen.

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik, Teltow

Institut für Polymerforschung, Dresden

Institut für Polymerwerkstoffe e.V., Merseburg

MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Golm

MPI für Polymerforschung, Mainz

### Auslandsbeziehungen

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

Ecole Normale Supérieure, Paris (Frankreich)

Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (Schweiz)

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

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

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

Université Claude Bernard Lyon I (Frankreich)

University of Helsinki (Finnland)

Universität Opole (Polen)

### Internationale Gäste

Prof. R. d'Agostino, Universität Bari, Italien, Kolloquium, 8.10.2003

J.-F. Baussard, Université catholique de Louvain, Belgien, 01.01–31.12.2003

Ch. Guérin, Ecole Normale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM), Frankreich, September–Dezember 2003

F. Rullens, Université catholique de Louvain, Belgien, August-September 2003

Prof. M. R. Wertheimer, Ecole Polytechnique Montreal Kanada

### Veranstaltungen

Konstituierende Sitzung des Kunststoff-Netzwerkes Brandenburg, Golm, 18.06.2003

Fachtagung »NanoLifescience in Brandenburg: Neue Anwendungen für Kolloide und Polymere«, IHK Potsdam, 29.10.2003

Veranstalter: Industrie- und Handelskammer Potsdam, Fraunhofer IAP, ZukunftsAgentur Brandenburg ZAB GmbH, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, BioTOP, Berlin-Brandenburg

2. Workshop Bereichsentwicklungs-Planung Golm, 28.04.2003

Golm Workshop »Nanotechnology for Life Science«, 08.08.2003

Tag der Offenen Türen, Golm, 30.08.2003

8. Brandenburg-Tag, Potsdam, 06.09.2003

Workshop »Polymere in der Bioanalytik – die Materialien von morgen«, 27. November 2003, Bonn

### Mitarbeit in Fachorganisationen und Gremien

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

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

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

Dr. U. Buller  
Mitglied im Polykum e.V., Fördergemeinschaft für Polymerentwicklung und Kunststofftechnik in Mitteldeutschland

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

Dr. U. Buller  
Mitglied in der Landesvereinigung außeruniversitärer Forschung in Brandenburg (LAUF) e.V.

Dr. R. Danz  
OpTec Berlin-Brandenburg, Berlin

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dr. A. Seeboth  
Mitglied im Gutachterausschuss in der Arbeitsge-  
meinschaft industrieller Forschungsvereinigungen  
»Otto von Guericke« e.V. (AiF)

#### Lehrtätigkeit

Prof. A. Laschewsky,  
»Technische Chemie«, Universität Potsdam

Prof. A. Laschewsky,  
»Polymerchemie I«, Universität Potsdam

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

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

#### Habilitation

Dr. S. Janietz  
»Zusammenhänge zwischen Struktur, elektro-  
chemischem Redoxverhalten und dem Einsatz von  
organischen Halbleitern in der Elektronik«,  
Universität Potsdam, November 2003

#### Dissertationen

I. Bechthold  
»Technologisch relevante Aspekte der Ringöff-  
nungspolymerisation von L,L-Dilactid«, TU Berlin,  
Mai 2003

T. Cibik  
»Untersuchungen am System NMMO/H<sub>2</sub>O/Cellu-  
lose«, TU Berlin, November 2003

Ch. Kozłowski  
»Synthese und Charakterisierung von Neuartigen  
Blockcopolymeren auf Basis von Poly(alkylen-  
oxiden)«, TU Berlin, Mai 2003

R. Rihm  
»Röntgen-Strukturuntersuchungen an Cellulose-  
regeneratfasern«, TU Berlin, August 2003

#### Diplom- und Masterarbeiten

A. Kröger  
»Molekulare Charakterisierung von Hydrxypropyl-  
stärke«, Master Thesis of the Freie Universität  
Berlin, Humboldt-Universität zu Berlin, Technische  
Universität Berlin, Universität Potsdam, 2003

Ch. Wieland  
»Synthesis and Characterization of Cationic Polyelec-  
trolytes as Standard Materials for Aqueous Gel  
Permeation Chromatography«, Master of Polymer  
Science, Universität Potsdam, Dezember 2003

G. Pound  
»Study on the Reversible Addition-Fragmentation  
Chain Transfer (RAFT) Polymerization of N-Sub-  
stituted Acrylamides for the Design of Hydrophilic  
Thermo-Responsive Block Copolymers«,  
Ecole Normale Supérieure de Chimie de Mont-  
pellier (ENSCM), Juli 2003

#### Institutskolloquien

Dr. habil. Helmut Kamusewitz  
GKSS-Institut für Chemie, Teltow-Seehof  
»Determination of the Young's equilibrium contact  
angle on rough homogeneous solids with different  
pure liquids«, 29.01.2003

Prof. Dr. L. C. Chien  
Liquid Crystal Institute, Kent State University,  
Ohio, USA  
»Polymer Enhanced Liquid Crystal Displays«  
24.04.2003

Dr. Tatiana Smirnova  
Institut für Physik, Akademie der Wissenschaften  
der Ukraine  
»Holographic photopolymers and diffractive optical  
elements on their basis«, 21.05.2003

P. Lutz  
Institut Charles Sadron, Straßburg (Frankreich),  
08.07.2003

Dr. Ewa Schab-Balcerzak  
Centre of Polymer Chemistry, Polish Academy of  
Science, Zabrze  
»New Polymers Bearing Azobenzene Groups«  
15.07.2003

H. Sawada  
»Synthesis and Applications of Novel Fluorinated  
Polymeric Surfactants Imparted by the Aggregation  
of Fluorine«, Hirosaki University (Japan), 05.08.2003

W. Walach  
»High molar mass arborescent-branched polyethers«,  
Polish Academy of Sciences, Institute of Coal  
Chemistry, Gliwice, 17.09.2003

Prof. Riccardo d'Agostino  
University of Bari, Italy, Director of the Department  
of Chemistry, co-editor of *Plasmas and Polymers*  
»Plasma modification of polymers: a versatile tool  
for many applications«, 08.10.2003

H. Ritter  
»Polymerchemie mit Cyclodextrinen – Ein Beitrag  
zur ‚Grünen Chemie‘?«, Heinrich-Heine-Universität  
Düsseldorf, 27.10.2003

#### Networks

CIMAT (Center of Innovative Materials for Ad-  
vanced Technologies)  
Universität Potsdam, Bereich Physik kondensierter  
Materie und das Interdisziplinäre Forschungszent-  
rum für Dünne Organische und Biochemische  
Schichten  
Fraunhofer IAP  
Institut für Dünnschichttechnologie und Mikro-  
sensorik IDM Teltow

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

OpTec Berlin-Brandenburg e.V.  
Optische Technologien aus Berlin und Brandenburg

Kunststoff-Netzwerk Brandenburg (KuBra) e.V.

Polykum e.V., Fördergemeinschaft für Polymerent-  
wicklung und Kunststofftechnik in Mitteldeutschland

#### Workshops

Workshop »Supramolecular Chemistry and Nano-  
technology«, Golm, 08.01.2003

## Publikationen und Präsentationen

### Publikationen

- W. Albrecht, B. Seifert, Th. Weigel, M. Schossig, A. Holländer, Th. Groth, R. Hilke  
»Amination of Poly(ether imide) Membranes Using Di- and Multivalent Amines«, *Macromol. Chem. Phys.*, 204/3 (2003) 510–521
- X. Arys, P. Fischer, A.M. Jonas, M.M. Koetse, R. Legras, A. Laschewsky, E. Wischerhoff  
»Ordered Polyelectrolyte Multilayers. Rules Governing Layering in Organic Binary Multilayers«, *J. Am. Chem. Soc.* (2003) 125, 1859–1865
- J. F. Baussard, J. L. Habib-Jiwan, A. Laschewsky  
»Enhanced Förster Resonance Energy Transfer in Electrostatically Self-Assembled Multilayer Films Made from New Fluorescent Labeled Polycations«, *Langmuir*, (2003) 19, 7963–7969
- A. Büchtemann  
»Infrared spectroscopic study of the molecular orientation in LB-multilayers of an amphiphilic oxadiazole«, *Vibrational Spectroscopy*, Publikation angenommen
- A. Choukourou, H. Biederman, D. Slavinska, M. Trchova, A. Holländer  
»The influence of pulse parameters on film composition during pulsed plasma polymerization of diaminocyclohexane«, *Surface and Coatings Technology*, 174–175 (2003) 863–866
- R. Danz, B. Elling, A. Büchtemann, M. Pinnow and E.-H. Korte  
»Sensor and Optical Properties of Ferroelectric and Porous Fluoropolymers«, *Transact. IEEE*, Publikation angenommen
- S. Fischer, H. Leipner, K. Thümmel, E. Brendler, J. Peters  
»Inorganic molten salts as solvents for cellulose«, *Cellulose* 10 (2003) 227
- K. Glinel, A. M. Jonas, A. Laschewsky, P.Y. Vuillaume  
»Strategies to Internally Structured Polyelectrolyte Multilayers«, in: »Multilayer Thin Films. Sequential Assembly of Nanocomposite Materials«, G. Decher, J.B. Schlenoff eds., pp175–205, Wiley-VCH; Weinheim 2003
- L.M. Goldenberg, B.-D. Jung, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz  
»Preparation of Ordered Arrays of Layer-by-Layer Modified Latex Particles«, *Langmuir* 19 (2003) 205–207
- L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz  
»Optical Properties of Ordered Arrays of Large Latex Particles«, *Physica E.*, 17 (2003), 433–435
- Y. Guan, Y. Zakrevskyy, J. Stumpe, M. Antonietti, Ch. F.J. Faul  
»Perylenediimide-surfactant complexes: Thermotropic Liquid-Crystalline materials via Ionic Self-Assembly«, *Chem. Commun.*, 2003, 894–895
- P. Hennaux, A. Laschewsky  
»Novel Nonionic Polymerisable Surfactants Based on Sulfoxides«, 2. Homo- and Copolymers. *Colloid Polymer Sci.*, (2003) 281, 807–814
- A. Holländer, W. Klein and M. Keusgen  
»Polyoberflächen für biomedizinische Anwendungen«, *BIOspectrum*. 9/1 (2003) 39–42
- A. Holländer, L. Abhinandan  
»Localized deposition by [mu]-jet-CVD«, *Surface and Coatings Technology*, 174–175 (2003) 1175–1177
- S. Janietz, J. Barche, A. Wedel, D. Sainova  
»n-Type Copolymers with fluorene and 1,3,4-heterodiazole moieties – Synthesis, characterization and investigation of the electron transport«, *Macromol. Chem. Phys.*, in Druck
- Jong-Dal Hong, Byung-Duk Jung, J. Stumpe  
»Photoisomerization and Photoorientation in Multilayers of Cationic Polyionenes and Anionic Polyelectrolytes«, *Thin Solid Films*, 441, 261–270, 2003
- W. Härtig, B.-R. Paulke, S. Varga, J. Seeger, T. Harkany, J. Kacza  
»Electron Microscopic Analysis of Nanoparticles Delivering Thioflavin-T after Intrahippocampal Injection in Mouse: Implications for Targeting Beta-Amyloid in Alzheimer's Disease«, *Neuroscience Letters* 338 (2003) 174–176
- V. A. Izumrudov, A.N. Zelikin, M.V. Zhiryakova, W. Jaeger, J. Bohrisch  
»Interpolyelectrolyte Reactions in Solutions of Polycarboxybetaines«, *J. Phys. Chem. B* (2003) 107, 7982–7986
- C. C. Jung, J. Stumpe  
»Three-dimensional anisotropies induced by light in thin polymer films«, *Proc. SPIE*, Vol. 5212, 82–93, 2003
- Ch. Kempe, M. Rutloh, J. Stumpe  
»Photo-orientation of azobenzene side chain polymers parallel or perpendicular to the polarization of red HeNe light«, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) S813–S823
- A. Kiri, G. Gorodyska, S. Minko, C. Tsitsilianis, W. Jaeger, M. Stamm  
»Chemical Contrasting in a Single Polymer Molecule AFM Experiment«, *J. Am. Chem. Soc.* (2003) 125, 11202–11203
- B. Kolaric, W. Jaeger, G. Hedicke, R. v. Klitzing  
»Tuning of Foam Film Thickness by Different (Poly)electrolyte/Surfactant Combinations«, *J. Phys. Chem. B* (2003) 107, 8152–8157
- J. Kriwanek, D. Löttsch, R. Vetter, A. Seeboth  
»Influence of a Zwitterionic Surfactant on the Chromogenic Behavior of a Dye-Containing Aqueous PVA-Polyether Gel Network«, *Polym. Adv. Technol.*, 14 (2003), 79–82
- H. Krüger, S. Janietz, D. Sainova, A. Wedel  
»New Organo-Soluble Conjugated Polyquinolines«, *Macromol.Chem.Phys.* 204 (2003),1607–1615
- H. Krüger, S. Janietz, A. Wedel, B. Fischer  
»Polymers with covalently attached dyes – materials for OLEDs and Photovoltaics?«, *Synt. Met.* 135–136 (2003), 47–48
- H. Krüger, S. Janietz, D. Sainova, A. Wedel, B. Fischer  
»Some new electron-affine polymers for organic photovoltaics«, *Proceedings SPIE* (2003), 4800, 238
- A. Laschewsky  
»Polymerized micelles with compartments«, *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.*, (2003) 8, 274–281
- A. Laschewsky  
»Polymeric Surfactants«, *Tenside Surf. Det.*, (2003) 40, 246–249PA
- A. Richter, W. Wagenknecht  
»Synthesis of amylose acetates and amylose sulfates with high structural uniformity«, *Carbohydrate Research* 338 (2003) 1397–1401
- R. Rosenhauer, M. W. Kozlovsky, J. Stumpe  
»Photo-induced anisotropy in spin-coated films of chiral smectic copolymethacrylates containing azobenzene side groups«, *J. Phys. Chem. A.* 107 / 9 (2003) 1441
- R. Rosenhauer, Th. Fischer, J. Stumpe  
»Light-induced anisotropy in polymers and its thermal development«, In *Proc. SPIE Liquid Crystals VII* 5213, (2003) 169 [<http://bookstore.spie.org/index.cfm?fuseaction=DetailVolume&productid=476035&showabstracts=1>]
- J. Stumpe, Th. Fischer, R. Rosenhauer, M. Rutloh, C. C. Jung, Ch. Kempe, O. Kulikovska  
»Anisotropic Films and Holographic Gratings for Advanced Displays«, *Proc. 18<sup>th</sup> Electronic Displays*, 18, 110–116, 2003

- J. Thome, A. Holländer, W. Jaeger, I. Trick, C. Oehr  
»Ultrathin antibacterial polyammonium coatings on polymer surfaces«, *Surface & Coatings Technology* 174–175 (2003) 584–587
- A. F. Thünemann, S. Kubowicz, C. Burger, M. D. Watson, N. Tchegotareva, K. Müllen  
»alpha-Helical-within-Discotic Columnar Structures of a Complex between Poly(ethylene oxide)-block-poly(L-lysine) and a Hexa-peri-hexabenzocoronene«, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 352–356
- A. F. Thünemann, S. M. A. N. Coelho, E. P. Vieira, H. Motschmann, H. Möhwald  
»Human Serum Albumin on Fluorinated Surfaces«, *Langmuir* 19 (2003) 7544–7550
- A. F. Thünemann, S. Kubowicz, U. Pietsch, M. D. Watson, N. Tchegotareva, K. Müllen  
»Thin Layers of Columns of an Amphiphilic Hexa-peri-hexabenzocoronene at Silicon Wafer Surfaces«, *Langmuir* 19 (2003), 5036–5041
- A. F. Thünemann, D. G. Kurth, A. Meister, G. Förster  
»The solid-state organization of a liquid crystalline metallo-supramolecular polyelectrolyte-amphiphile complex at the nanoscopic level«, *Langmuir* 19 (2003) 4055–4057
- U. Voigt, V. Khrenov, K. Tauer, M. Hahn, W. Jaeger, R. v. Klitzing  
»The effect of polymer charge density and charge distribution on the formation of multilayers«, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 213–218
- U. Voigt, W. Jaeger, G. H. Findenegg, R. v. Klitzing  
»Charge effects on the formation of multilayers containing strong polyelectrolytes«, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5273–5280
- P. Y. Vuillaume, K. Glinel, A. M. Jonas, A. Laschewsky  
»Ordered Polyelectrolyte Multilayers«. 6. Effect of the Molecular Parameters on the formation of Hybrid Multilayers Complexing Poly(diallylammonium) Salt and Exfoliated Clay«, *Chem. Mater.*, (2003) 15, 3625–3631
- E. Wolarz, Th. Fischer, J. Stumpe  
»Photoorientation in thin aligned side-group liquid crystalline copolysiloxanes doped with azobenzene and stilbene derivatives«, *Thin Solid Films*, 424, 179–185, 2003
- 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 Red Light after Photochemical Pretreatment«, *Macromolecules*, 36, 9373–9382, 2003
- Vorträge**
- J. Bohrisch  
»Umhüllungsmaterialien auf Stärkebasis«, Treffen des Stärkeverbundes, Emlichheim, 24.–25.09.03
- U. Buller  
»Angewandte Polymerforschung am Fraunhofer IAP«, Tag der Angewandten Chemieforschung, 21.05.2003
- B. Elling  
»Aktuator – Funktionalität an porösen Polymer-elektreten«, Abschlussmeeting INNONET, Golm, 09.04.2003
- B. Elling  
»Piezoelektrische Materialien für Touchglobe«, Projektpräsentation, Berlin, 11.04.2003
- C. Fanter  
»Perzellulose – Ein Trägermaterial für die Enzym-immobilisierung«, Zellcheming, Wiesbaden 16.–19.06.2003
- H.-P. Fink, P. Weigel, O. Geiger, M. Busch  
»Neue Commodity-Verbundmaterialien unter Verwendung von Celluloseregeneratfasern«, 4. Internationales Symposium »Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen«, Erfurt, 11.–12.09.2003
- H.-P. Fink, J. Gensrich, R. Rihm, O. Hanemann  
»Structure and properties of carbacell-type cellulosic fibers«, 225<sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans, LA, 23.–27.03.2003
- H.-P. Fink, P. Weigel, J. Gensrich  
»Structure Formation of Regenerated Cellulose Fibres and Films«, Europe-Africa Meeting of the Polymer Processing Society, Athens, 14.–17.09.2003
- H.-P. Fink  
»Polysaccharidforschung am IAP«, Sitzung des Stärkefachausschusses, Golm, 09.–10.10.2003
- S. Fischer, K. Schenzel, K. Thümmler, K. Hettrich  
»Inorganic molten salts – a new reaction medium for cellulose«, Workshop on regenerated cellulose an cellulose derivatives, Karlstad University, Schweden, 11.–12.11.2003
- J. Ganster, P. Weigel, H.-P. Fink  
»Man-made cellulose-fiber-reinforced polypropylene compounds for injection molding«, 225<sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans, LA, 23.–27.03.2003
- A. Holländer, J. Thome, W. Jaeger, I. Trick, Ch. Oehr  
»New Ultrathin Antibacterial Polymer Coatings«, European Coatings Conference »Novel Biocide Technology“, Berlin, February 6<sup>th</sup>–7<sup>th</sup> 2003
- A. Holländer  
»Radikale bei der Plasmabehandlung von Polymeren«, X. Erfahrungsaustausch Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen, Mühlleithen, 18.–20.03.2003
- A. Holländer  
»Analysis of chemically complex polymer surfaces«, 11. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium, Dresden, 16.–17.10.2003
- A. Holländer  
»Labelling Techniques for the Chemical Analysis of Polymer Surfaces«, 10<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Berlin 05.–10.10.2003
- A. Holländer  
»Surface chemistry for the analysis of polymer surfaces«, 8<sup>th</sup> European Vacuum Conference and 2<sup>nd</sup> Annual Conference of the German Vacuum Society, Berlin, 23.–26.06.2003
- A. Holländer, J. Thome, M. Keusgen, I. Degener, W. Klein  
»Polymer surface chemistry for biologically active materials«, 8<sup>th</sup> European Vacuum Conference and 2<sup>nd</sup> Annual Conference of the German Vacuum Society, Berlin, 23.–26.06.2003
- W. Jaeger, M. Rehahn, A.H.E. Müller, C.D. Eisenbach  
»New polyelectrolyte architecture«, Abschlußkolloquium DFG-Schwerpunkt »Polyelektrolyte mit definierter Molekulararchitektur«, Naurod, 20.–21.01.2003
- W. Jaeger  
»Self-assembly of defined betaines«, EPFL Lausanne, 04.04.2003
- W. Jaeger, T. Schimmel, J. Bohrisch, O. Grosche, C. Kozlowsky  
»Polycarboxybetaines: synthesis and interaction of homo- and block copolymers«, 9<sup>th</sup> Dresden Polymer Discussion: Polyelectrolytes, Meißen, 16.–19.03.2003
- W. Jaeger  
»Regular polymers with cationic and anionic charges«, 6<sup>th</sup> Austrian Polymer Meeting Wien, 15.–17.09.2003

- W. Jaeger  
»Regular polymers with cationic and anionic charges – synthesis and interactions«, 7<sup>th</sup> International Symposium on Polymers for Advanced Technologies Ft. Lauderdale, 21.–24.09.2003
- S. Janietz  
»Design of active polymer materials for their application in electronic devices«, University of Austin, Texas, USA, Januar 2003
- S. Janietz  
»Design of active polymer materials for their application in electronic devices«, Dow Chemical, Midland, USA, Januar 2003
- S. Janietz  
»Design of active polymer materials for their application in electronic devices«, Workshop Supramolecular Chemistry and new Materials, Bialowieza, Poland, Juni 2003
- S. Janietz, H. Krüger, D. Sainova, A. Wedel  
»Preparation of new heteroaromatic conjugated polymers, their electrochemical response and application in electronics«, 54<sup>th</sup> International Conference on Electrochemistry (ISE 2003), Sao Pedro, Brasilien, September 2003
- C. C. Jung, J. Stumpe  
»Three-dimensional anisotropies induced by light in thin polymer films«, International Symposium on Optical Science and Technology SPIE's 48<sup>th</sup> Annual Meeting San Diego, 06.08.2003
- H. Krüger  
»Leuchten, leiten, schalten – HighTech-Kunststoffe auf dem Vormarsch«, Tag der Offenen Türen, Wissenschaftspark Golm, Fraunhofer IAP, 30.08.2003
- H. Krüger, S. Janietz, D. Sainova, A. Wedel, B. Fischer  
»Some new electron-affine polymers for organic photovoltaics«, SPIE-Konferenz San Diego 02.–07.08.2003
- J. Lang, M. Jobmann, I. Bechthold, R. Rafler  
»Examining tailor-made resorbable polyesters for the medical market – synthesis modification and properties«, Biodegradable Plastics Conference 2003, Frankfurt/Main, 3.–4.12.2003
- A. Laschewsky  
»Polymeric Zwitterions as Matrix for Blends with Inorganic Dyes«, Golm Workshop on Supramolecular Chemistry and Nanotechnology, Golm, 08.01.2003
- A. Laschewsky  
»Schaltbare Polymere in selbstorganisierenden Systemen«, Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, 27.02.–01.03.2003
- A. Laschewsky  
»Aggregation Phenomena in Polyelectrolyte Multilayers Made from Polyelectrolytes Bearing Bulky Functional, Hydrophobic Fragments«, 9<sup>th</sup> Dresden Polymer Discussion on Polyelectrolytes, Meißen, 16.–19.03.2003
- A. Laschewsky  
»Polymere Tenside«, Tagung der Fachgruppe Waschmittelchemie der GdCh, Würzburg, 07.–08.04.2003
- A. Laschewsky  
»Self-organisation of Polymers by Electrostatic Interactions«, 43<sup>th</sup> High Polymer Research Group Conference, Moretonhampstead (England), 27.04.–01.05.2003
- A. Laschewsky  
»Ordnung und Funktion in Polyelektrolyt-Komplexen«, Universität Düsseldorf, 05.06.2003
- A. Laschewsky  
»Switching Organized Aqueous Systems via Stimuli-Responsive Polymers«, Workshop on Stimuli-Responsive Polymers, Gliwice (Poland), 30.06.–02.07.2003
- A. Laschewsky  
»RAFT controlled free radical polymerisation as pathway to well-defined polyelectrolytes«, European Science Foundation SUPERNET Meeting 2003 Complex Polymer Structures, Spa (Belgium), 06.–11.09.2003
- A. Laschewsky  
»Nanowelten – Chancen, Trends und Potenziale«, Fachtagung Nanolifescience in Brandenburg: Neue Anwendungen für Kolloide und Polymere, Potsdam, 29.10.2003
- A. Laschewsky  
»Selbstorganisierende amphiphile Polymere: Neue Wege und neue Strukturen«, Berlin, Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), 07.11.2003
- A. Laschewsky  
»Neue Wege zu funktionellen, wasserlöslichen Polymeren«, Institut für Polymerforschung IPF, Dresden, 24.11.2003
- A. Laschewsky  
»Kunststoffe oder: Luxus für alle«, Tag der Offenen Türen, Wissenschaftspark Golm, Fraunhofer IAP, 30.08.2003
- A. Meyer, U. Funke, M.G. Lindhauer, A. Ebert, H.-P. Fink  
»Einsatz und Entwicklung von Stärkederivaten als Phasenvermittler im Kunststoffbereich«, 4. Internationales Symposium »Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen«, Erfurt, 11.–12.09.2003
- A. Meyer, A. Ebert  
»Stärkederivate als Phasenvermittler im Kunststoffbereich«, Treffen des Stärkeverbundes II, Emlichheim, 24.–25.09.2003
- M. Pinnow, H.-P. Fink  
»Mercerisation of Hemp – a Preceding Step of Processing Natural Fibres in Reinforced Polymers«, Conf. Production, Processing and Use of Natural Fibres, Potsdam, September 2002
- M. Pinnow, H.-P. Fink  
»Modification and Characterization of Natural Fibres for Reinforced Polymers«, Conf. Flax and Allied Fibre Plants for Human Welfare, Cairo, December 2003
- M. Pinnow, H.-P. Fink  
»Charakterisierung und Modifizierung von Cellulosefasern für die Verstärkung von Polymeren«, Kontaktbörse »Nachwachsende Rohstoffe« der IHK Potsdam, Oranienburg, 06.11.03
- S. Radosta, W. Vorwerg, M. Haberer  
»Molecular Characteristics of Different Polysaccharides and their Derivatives«, Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules, Amsterdam, 05.–07.02.2003
- S. Radosta, W. Vorwerg  
»Stärkebasierende Papieradditive«, Treffen des Stärkeverbundes II, Emlichheim, 24.–25.09.2003
- O. Sakhno  
»Holographic Polymeric Diffuser«, TU Eindhoven, 13.–14.02.2003
- S. Schwarz, W. Jaeger, K. Lunkwitz  
»Reaktionen von Polyelektrolyten mit hydrophoben Molekülanteilen in Mehrphasensystemen«, Vortragsveranstaltung des Fachausschusses »Grenzflächen« der DECHEMA, Würzburg, 05.03.2003
- K. Silmy  
»Mikrojet-CVD – ein kurzer Statusbericht«, X. Erfahrungsaustausch Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen, Mühlleithen, 18.–20.03.2003

- J. Stumpe, R. Rosenhauer, Ch. Kempe, M. Rutloh, Th. Fischer, J.-L. Serrano, A. Viñuales, M. Pinol, R. Gimenez, M. Millaruelo  
»Light-induced Orientation Processes of Dyes in Photochromic LC-Polymers«, 7<sup>th</sup> ECLC, Jaca, Spain, 07.04.2003
- J. Stumpe, R. Rosenhauer, Th. Fischer, M. Rutloh, Ch. Kempe, Ch. Jung  
»Different Strategies for Photo-Induced Orientation of Fluorescent Dye Moieties in Photochromic LC Polymers«, 10<sup>th</sup> Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals (OLC) Aussois, France, 13.–19.09.2003
- J. Stumpe, R. Rosenhauer  
»Photo-induced Orientation of Fluorophores in Photochromic LC Polymers«, 10<sup>th</sup> Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals Aussois, France, 13.–19.09.2003
- J. Stumpe, R. Rosenhauer  
»Light-induced anisotropy in stilbene containing LC polymers and its thermal development by self-organization«, International Symposium on Optical Science and Technology SPIE's 48<sup>th</sup> Annual Meeting San Diego, 06.08.2003
- J. Stumpe, O. Kulikovska, K. Gharagozloo-Hubmann  
»Holographically Generated Microrelief in Azobenzene Containing Polymers«, International Symposium on Optical Science and Technology SPIE's 48<sup>th</sup> Annual Meeting San Diego, 06.08.2003
- J. Stumpe, Th. Fischer, R. Rosenhauer, M. Rutloh, C. C. Jung, Ch. Kempe, O. Kulikovska  
»Anisotropic Films and Holographic Gratings for Advanced Displays«, 18. Electronic Displays 2003 Wiesbaden, 24.–25.09.2003
- J. Stumpe  
»Light-Induced Orientation and Diffusion of Azobenzene Containing Polymers«, SID meeting Borlänge, Sweden, 06.10.2003
- J. Stumpe  
»LCD's and Optical Components Based on Light-induced Orientation and Diffusion Processes«, Merck, Darmstadt, 16.10.2003
- J. Stumpe  
»Light-induced Orientation and Diffusion in Photochromic Polymers«, Polish Supramolecular Chemistry Network Poznan, Polen, 23.–26.10.2003
- J. Stumpe  
»LCD's and Optical Components Based on Light-induced Orientation and Diffusion Processes«, Merck, Southampton, 06.11.2003
- J. Stumpe  
»Light-Induced Orientation and Diffusion of Azobenzene Containing Polymers«, TU Berlin, Kolloquium des Institutes für Optik, 12.12.2003
- J. Stumpe  
»Photoinduced Effects in Polymers«, Nat. Academy of Science of Ukraine; Institute of Physics Kiev, 20.06.2003
- J. Stumpe  
»Polymere optische Funktionselemente«, Workshop Mikrooptik, Jena, 18.06.2003
- J. Thomé, A. Holländer, W. Jaeger, I. Trick, Ch. Oehr  
»Antibacterial Coatings for Polymer Surfaces«, Seminar Technische Akademie Esslingen »Einrichtung und Betrieb von Wasserkreisläufen«, 03.–04.04.2003
- A. F. Thünemann  
»Self-Assembly in Polymeric Nanotechnology«, 1<sup>st</sup> Workshop Supramolecular Chemistry and Nanotechnology, Golm, 08.01.2003
- B. Volkert  
»Phosphatgruppenhaltige Stärkepolyelektrolyte für neue Anwendungen«, Treffen des Stärkeverbundes, Emlichheim, 24.–25.09.03
- W. Vorwerk, S. Radosta  
»Properties of Hydroxypropylstarches«, 225<sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans, LA, 23.–27.03.03
- W. Vorwerk, S. Radosta, A. Kröger, A. Ebert  
»Physiko-chemische Charakterisierung von Hydroxypropylstärke für den Einsatz in der Folienherstellung«, 4. Internationales Symposium »Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen«, MesseCongressCenter Erfurt, 11.–12.09.03 [www.narotech.de]
- W. Vorwerk, S. Radosta, A. Kröger  
»Rheologische Charakterisierung der Gelbildung von Stärke und -derivaten«, 6. Freiburger Polymer-tag, Freiberg, 22.–23.05.03
- W. Vorwerk, S. Radosta, A. Kröger, A. Ebert  
»Properties of Hydroxypropyl Starches«, 54. Starch Convention, Detmold, 09.–11.04.03
- W. Vorwerk, S. Radosta  
»Optimierung der Struktur der Stärke für verschiedene Applikationen«, Internes Kolloquium, BASF, Ludwigshafen, 30.09.03
- W. Vorwerk, K. Hettrich, S. Radosta  
»Entwicklung wasserstabiler Derivate«, 1. Treffen des Stärkeverbundes II, Emlichheim, 24.–25.09.2003
- J. Wagner, O. Kulikovska, O. Sakhno, J. Stumpe  
»Optische Gitter für Sensoren und Displays«, 2. Workshop: Neue Produkte für neue Märkte – Neue Materialien und ihre Anwendungen in den Informationstechnologien und in der Sensorik, IHK Potsdam, Potsdam, 18.06.2003
- A. Wedel, B. Fischer, D. Sainova, S. Barth  
»Factors influencing the operation stability of red, green and blue polymer light emitting diodes and displays«, 4<sup>th</sup> International Conference on Electroluminescence (ICEL-4), Jeju, Korea, 27.–30.08.2003
- A. Wedel, B. Fischer, S. Janietz, D. Sainova  
»Factors influencing the operation stability of red, green and blue polymer light emitting diodes and displays«, European Conference on Organic Electronics and Related Phenomena (ECOER '03), Wye Campus, Grossbritannien, 21.–26.09.2003

#### Monographien

- K. Glinel, A.M. Jonas, A. Laschewsky, P.Y. Vuillaume  
»Strategies to Internally Structured Polyelectrolyte Multilayers«, in: »Multilayer Thin Films. Sequential Assembly of Nanocomposite Materials« (ISBN: 3-527-30440-1), G. Decher, J.B. Schlenoff eds., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, S. 175–205
- A. Seeboth, D. Löttsch  
»Thermochromic Polymers«, in: »Encyclopedia of Polymer Science and Technology«, 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley & Sons, New York, 2003 (online)

## Poster

- J. Barche, S. Janietz  
»Crosslinkable liquid crystalline structures as possible active materials in OFET's«, 31. Arbeitstreffen Flüssigkristalle, März 2003, Mainz
- F. Börner, E. Bonatz, G. Rafler  
»Synthesis of Thermoplastically processible Melamine Resins«, 2<sup>nd</sup> Int. Symp. »Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and at Interfaces«, Dresden, 28.9.–01.10.2003
- E. Bonatz, F. Börner, G. Rafler  
»Synthesis of thermoplastic compounds on the basis of polyolefines and amino resins by reactive extrusion«, 2<sup>nd</sup> Int. Symp. »Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and at Interfaces«, Dresden, 28.9.–01.10.2003
- H.-M. Buchhammer, S. Dragan, W. Jaeger, M. Oelmann, S. Schwarz  
»Polyelectrolyte complex formation with structure uniform PEL«, 9<sup>th</sup> Dresden Polymer Discussion: Polyelectrolytes, Meißen, 16.–19.03.2003
- W. Jaeger, N. Smolka, S. Schwarz, B. Kessler, B.-R. Paulke  
»Flocculation of polystyrene latices by cationic polyelectrolytes of different hydrophobic parts«, 9<sup>th</sup> Dresden Polymer Discussion: POLYELECTROLYTES, Meißen, 16.–19.3.03
- W. Jaeger, N. Smolka, S. Schwarz, J. Siwula, B. Kessler, B.-R. Paulke  
»Influence of cationic polyelectrolytes on stability of polystyrene latices«, International Polymer Seminar Gliwice (PI), 03.07.2003
- W. Jaeger, R. Wang, H. Schmiedel, B.-R. Paulke  
»Isothermal Titration Calorimetric Studies of Ionic Surfactant Interactions with Charged Latex Nanoparticles«, Bayreuth Polymer Symposium & 41. Biennial Meeting of the German Colloid Society, Bayreuth, 28.–30.9.03
- W. Jaeger in Kooperation mit SCA, Capsulation, MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Universität Leipzig  
»Polymere Haftvermittler zur Verbesserung der Eigenschaften funktionaler Papiere«, WING (Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft) Konferenz, Weimar, 29.–31.10.2003
- Ch. Kempe, M. Rutloh, J. Stumpe  
»Red Light Induced Orientation of Azobenzene Containing LC Polymers by Photoorientation or Photoselective Z-E Isomerization«, 10<sup>th</sup> International Topical Meeting on Optics Liquid Crystals (OLC 2003), 13.–19.09.2003, Aussois, France
- Ch. Kempe, M. Rutloh, C. C. Jung, J. Stumpe:  
»Red Light Induced Orientation of Azobenzene Containing LC Polymers by Photoorientation or Photoselective Z/E Isomerization«, 7<sup>th</sup> ECLC Jaca, Spain, 07.04.2003
- A. Kiry, G. Gorodyska, S. Minko, W. Jaeger, M. Stamm:  
»Nanowires via templating single polyelectrolyte molecules«, 9<sup>th</sup> Dresden Polymer Discussion: Polyelectrolytes, Meißen, 16.–19.03.2003
- S. Kubowicz  
»Multikompartiment Micelles«, 1<sup>st</sup> Workshop Supramolecular Chemistry and Nanotechnology, Golm, 08.01.2003
- S. E. Kudaibergenov, V. B. Sigitov, K. Kh. Tastanov, H. Tenhu, V. Aseyev, W. Jaeger  
»Development of water-swelling amphoteric hydrogels for desalination and water purification«, Materials of the Central Asian Scientific Practical Conference »Water 2003« Almaty, Kazhakstan, 05.–07.05.2003
- O. Kulikovska, K. G.-Hubmann and J. Stumpe  
»Surface Relief Gratings by light induced Diffusion of Photochromic Polymers«, XXI<sup>th</sup> International Conf. on Photochemistry Nara, Japan, 27.07.–01.08.2003
- IAP Forschungsbereich 4 zusammen mit SCA, Capsulation, MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Universität Leipzig  
»Polymere Haftvermittler zur Verbesserung der Eigenschaften Funktionaler Papiere«, WING (Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft) Konferenz, Weimar, 29.–31.10.2003
- F. Mallwitz, A. Laschewsky  
»Free Standing Membranes Prepared by Self-Assembly«, Gordon Research Conference on »Organic Thin Films«, Il Ciocco (Italy), 18.–23.05.2003
- F. Mallwitz, A. Laschewsky  
»Free Standing Membranes Prepared by Self-Assembly«, Tag der Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, 24.06.2003
- M. Mende, H.-M. Buchhammer, S. Schwarz, G. Petzold, W. Jaeger  
»Properties of stable polyelectrolyte complex dispersions and their influence on stability of silica suspensions«, 9<sup>th</sup> Dresden Polymer Discussion: Polyelectrolytes, Meißen, 16.–19.03.2003
- Paulke, W. Jaeger  
»Flocculation of polystyrene latices by cationic polyelectrolytes of different hydrophobic parts«, 9<sup>th</sup> Dresden Polymer Discussion: Polyelectrolytes, Meißen, 16.–19.03.2003
- S. Radosta, W. Vorwerg, A. Ebert  
»Eigenschaften von kationischen Stärken für die Papierherstellung«, Symposium Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie, Tübingen, 26.–27.03.2003
- G. Rafler, E. Bonatz, H. Remde  
»Polymerpulver und deren Testung zur Eignung für das selektive Lasersintern«, 3. Innovationstag der AiF, Berlin, 03.06.2003
- R. Rosenhauer, J. Stumpe  
»Photorientation and Alignment of Dyes in LC Polymers«, GDCh Photochemie Tagung Mülheim, 07.–09.04.2003
- F. Rullens, M. Devillers, A. Laschewsky  
»New ordered poly(ampholyte)s as matrixes for inorganic salts«, 10<sup>th</sup> General Meeting of the Belgian Polymer Group BPG, Domaine Sol Cress Spa (Belgium), 22.–23.05.2003
- D. Sainova, A. Wedel, S. Janietz  
»Electronic characterization and field effect properties of conjugated p-type and n-type polymer materials«, 7<sup>th</sup> European Conference on Molecular Electronics (ECME), Avignon, Frankreich, 10.–14.09.2003
- D. Schütt, R. Sachse  
»Bioactive Complexes«, 1<sup>st</sup> Workshop Supramolecular Chemistry and Nanotechnology, Golm, 08.01.2003
- S. Schwarz, J. Nagel, A. Janke, K.-J. Eichhorn, N. Smolka, W. Jaeger  
»Adsorption behaviour of polyelectrolytes onto planar substrates – effect of molar mass and charge density«, 9<sup>th</sup> Dresden Polymer Discussion: Polyelectrolytes. Meißen, 16.–19.03.2003
- N. Smolka, S. Schwarz, B. Kessler, B.-R. N. Sieverling  
»Cationic Copolymers for Non-Viral Gene Delivery«, 1<sup>st</sup> Workshop Supramolecular Chemistry and Nanotechnology, Golm, 08.01.2003
- N. Smolka, S. Schwarz, J. Siwula, B. Kessler, B.-R. Paulke, W. Jaeger  
»Influence of cationic polyelectrolytes on stability of polystyrene latices«, International Polymer Seminar Gliwice (PI), 03.06.2003

## Messen

N. Smolka, S. Schwarz, J. Siwula, B. Kessler, B.-R. Paulke, W. Jaeger  
 »Influence of cationic polyelectrolytes on stability of polystyrene latices«, International Polymer Seminar Gliwice (PL), Gliwice, 03.07.2003

J. Stumpe, R. Rosenhauer, Th. Fischer, M. Rutloh, Ch. Kempe, Ch. Jung, M. Pinol, A. Vinales, R. Gimenez, J.-L. Serrano  
 »Photo-Induced Orientation of Dye Moieties in Photochromic Liquid Crystalline Polymers«, XXI<sup>th</sup> International Conf. on Photochemistry Nara, Japan, 27.07.–01.08.2003

W. Vorweg, S. Radosta, A. Kröger  
 »Filmeigenschaften von Hydroxypropylstärke«, International Conference on Modified Polymers, Stara Lesna, 05.–08.10.2003

J. Wagner, L.M. Goldenberg, J. Stumpe, E. Görnitz, B.-R. Paulke, G. Urbasch, N. Lauinger  
 »Maßgeschneiderte Polymerlatices und ihre Selbstorganisation zu Partikelarrays für Anwendungen in der optischen Informationsverarbeitung und Sensorik«, 1. WING-Konferenz, 29.–31.10.2003, Weimar

R. Wang, H. Schmiedel, B.-R. Paulke  
 »Isothermal Titration Calorimetric Studies of Ionic Surfactant Interactions with Charged Latex Particles«, Bayreuther Polymersymposium & 41. Jahrestreffen der Deutschen Kolloidgesellschaft, Bayreuth, 28.–30.09.2003

A. Wedel, B. Fischer, D. Sainova, S. Barth  
 »Improvement of the operation stability of red, green and blue polymer light emitting diodes«, 7<sup>th</sup> European Conference on Molecular Electronics (ECME), Avignon, Frankreich, 10.–14.09.2003

### Achema

Frankfurt am Main, 19.–24.05.2003

Unsere Exponate:

- Verschiedenfarbige Formkörper für Farbstofflaser aus modifizierten Polymermatrixmaterialien
- Präsentation der Anlagenplanung für das Pilotanlagencentrum für Polymersynthesen und Polymerverarbeitung, Schkopau
- Mikrojet CVD zur schreibenden Abscheidung von Funktionsschichten mit Raten bis 300 µm/s

### Narotech

Erfurt, 11.–13.09.2003

Unsere Exponate im Bereich Fasern:

- Spulen aus Reifencord
- Stapelfasern aus Viskose und anderen Materialien

Unsere Exponate im Bereich Blends:

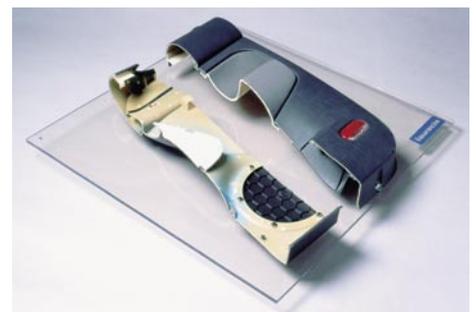
- Granulat

Unsere Exponate im Bereich Produkte (zusammen mit Faurecia):

- Spritzgussgefertigte Verbundwerkstoffe:  
 Brüstungsteil  
 Türverkleidung  
 Armaturenbrett

Weitere Exponate:

- Nonwovens
- Gewebe



## Patente

### Patente 2003

M. Angel, J. Bohrisch, A. Laschewsky, K. Mathauer, G. Müller

»Acrylatpolymerisate auf Basis von tert.-Butylacrylat und/oder tert-Butylmethacrylate«, AZ 103 39 776.0

J. Bohrisch, A. Laschewsky, G. Müller, M. Angel, K. Mathauer

»Hydrophilierte Thiole als Molekulargewichtsregler«, in Anmeldung

J. Bohrisch, M. Hahn, A. Mädler, M. Stoll

»Verfahren zur Herstellung von partikulärem Gelmaterial mit dem Ziel der gesteuerten Freisetzung von wässrig – organischen Mischlösungsmitteln«, in Anmeldung

E. Bonatz, F. Börner, G. Rafler, H. Remde

»Thermoplastisch verarbeitbare Duromer/Thermoplast-Komposite und Verfahren zu ihrer Herstellung«, AZ 103 21 219.4

R. Danz, B. Elling

»Physikalisch aktives Pflaster und Verfahren zur Herstellung«, DE 101 36 402 C2

H.-J. Gensrich, H.-P. Fink, G. Weidel

»Membranen zur Blutdetoxikation und Verfahren zu ihrer Herstellung«, in Anmeldung

H.-J. Gensrich, H.-P. Fink, G. Weidel

»Einsatz von Membranen, insbesondere von Hohlmembranen, aus Cellulosecarbamate und deren Regeneraten, hergestellt nach dem Carbamatverfahren, für die Blutdetoxikation«, in Anmeldung

H.-J. Gensrich, H.-P. Fink, G. Weidel

»Membranen mit verbesserter Blutverträglichkeit und Verfahren zu ihrer Herstellung«, in Anmeldung

H.-G. Hicke, W. Hilgendorf, B. Keil, M. Schossig-Tiedemann, M. Ulbricht, M. Becker, B.-R. Paulke

»Polymermembran, bei der in den Poren Biomoleküle für bioaffine Wechselwirkungen lokalisiert sind, und Verfahren zu ihrer Herstellung«, AZ 101 64 022.6

S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel, D. Sainova

»Dispersionen steifkettiger, konjugierter Polymere, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung elektronischer Bauelemente«, DE 103 25 102.2

S. Janietz, A. Wedel

»Breitbandig lichtemittierende polymer Dioden (PLED) und Verfahren zur Herstellung«, DE 100 59 810 C2

S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel, D. Sainova

»Verfahren zur Herstellung verarbeitungsfähiger Dispersionen von steifkettigen heterocyclischen Hauptkettenpolymeren für den Einsatz in elektronischen Bauelementen«, AZ 103 25 102.2

S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel

»Hochreine, ionenfreie halbleitende Polythiophene, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung elektronischer Bauelemente«, AZ 103 24 554.5

F. Loth, E. Schaaf, H.-P. Fink, J. Kunze, H.-J. Gensrich

»Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamate in einem inerten organischen Reaktionsmedium«, AZ 102 53 672.4

R. Nastke, G. Rafler, M. Hensel, W. Zinser

»Mikroverkapselungsverfahren und danach hergestellte mikroverkapselte partikuläre Feststoffe«, in Anmeldung

B. Paulke, H.-G. Hicke, M. Becker, W. Hilgendorf, M. Schossig-Tiedemann, M. Ulbricht

»Polymermembran, bei der in den Poren Biomoleküle für bioaffine Wechselwirkungen lokalisiert sind, und Verfahren zu ihrer Herstellung«, AZ 101 64 022.6

A. Richter, W. Wagenknecht

»Synthese regioselektiver Ester der Amylose«, DE 102 18 761 A1

A. Seeboth, J. Kriwanek, D. Löttsch

»Zusammensetzung zur Herstellung eines Duroplasten mit thermochromen Eigenschaften«, AZ 103 12 464.0

A. Seeboth, J. Kriwanek, D. Löttsch

»Thermochrome Polymerfolie durch Flachfolienextrusion«, AZ 103 39 442.7

A. Seeboth, J. Kriwanek, D. Löttsch

»Thermochrome Polymerfolie und Verfahren zu deren Herstellung«, DE 103 39 442.7

J. Stumpe, C. Jung, O. Kulikovska

»Immersionsellipsometrie in Transmission bei variablem Einfallswinkel«, AZ 030 12

A. F. Thünemann, C. Kozłowski, J. Storsberg, A. Laschewsky, S. Kubowicz

»Herstellung und Verwendung von Schwermetallhaltigen amphiptrilen Copolymeren als Röntgenkontrastmittel«, in Anmeldung

P. Weigel, H.-P. Fink

»Fasern und Formkörper aus Cellulosecarbamate«, in Anmeldung

P. Weigel, H.-P. Fink, M. Doss

»Nonwovens aus Cellulosecarbamate«, in Anmeldung

# Impressum

---

## Impressum

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

Redaktion  
Katja Okulla  
Shehan Bonatz

Satz/Gestaltung  
Agentur Lauterbach.Withöft

Tabellen und Grafiken  
Martina Steude

Belichtung und Druck  
Druckhaus Berlin-Mitte GmbH

Bildverzeichnis  
Alle Fotos sind, wenn nicht anders angegeben,  
von Armin Okulla.  
Bild Hermann Staudinger:  
Universitätsarchiv Freiburg i. Br. D13/14

