
Abschlussbericht Teilprojekt Nr. 4



Nachhaltige Oberflächen- funktionalisierung nach dem Vorbild der Natur

Projektverbund BayBionik

Von der Natur zur Technik

Finanziert durch

Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz
Rosenkavalierplatz 2
81925 München

Projektnehmer

Technische Hochschule Deggendorf
Technologie Campus Freyung
Prof. Dr. Martin Aust
Grafenauer Str. 22
94078 Freyung
Tel.: 0991 / 3615-317
Fax: 0991 / 3615-399
E-Mail: Martin.Aust@th-deg.de
Web: www.th-deg.de

Berichtszeitraum:

1. Januar 2019 bis 28. Februar 2022



finanziert durch
Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	2
Abkürzungsverzeichnis	3
Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	4
1 Kurzzusammenfassung	5
2 Einführung	6
3 Zielsetzung	7
3.1 Arbeitspaket 1: Laborphase 1a	7
3.2 Arbeitspaket 2: Laborphase 1b	7
3.3 Arbeitspaket 3: Laborphase 2	8
3.4 Arbeitspaket 4: Technikumsphase	8
4 Ergebnisse und Diskussion	9
4.1 Arbeitspaket 1: Laborphase 1a	9
4.1.1 Screening: Ein Additiv in ABS	9
4.1.2 Screening: Zwei Additive in ABS	13
4.1.3 Screening: Additive in PMMA	14
4.1.4 Klimawechseltests	15
4.2 Arbeitspaket 2: Laborphase 1b	16
4.2.1 Recherche und Konzepterstellung	16
4.2.2 Biologische Vorbilder	17
4.2.3 Versuchsaufbauten	22
4.2.4 Ergebnisse und Diskussion	24
4.3 Arbeitspaket 3: Laborphase 2	28
4.3.1 Plattenhaftung	28
4.3.2 Top 4 – Entwicklung nach 14 Monaten	29

4.3.3	Medienbeständigkeit	30
4.3.4	Extrusionsfolie.....	30
4.3.5	Grenzflächenmigration	31
4.3.6	Reinigungsversuch	32
4.4	Arbeitspaket 4: Technikumsphase	32
5	Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts	33
6	Zusammenfassung und Ausblick	33
	Literaturverzeichnis	35
	Anhang A	38
	Anhang B	40

Abkürzungsverzeichnis

ABS	<i>Acrylnitril-Butadien-Styrol</i>
ETC	<i>easy-to-clean</i>
Gew.-%	<i>Gewichtsprozent</i>
MFR	<i>melt flow rate - Masseschmelzindex</i>
MVR	<i>melt volume-flow rate, Schmelzvolumenindex</i>
PMMA	<i>Polymethylmethacrylat</i>

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entwicklung von MVR und Dichte bei zunehmendem Additivanteil	10
Abbildung 2: Entwicklung der Oberflächenenergie (ABS) bei Zugabe eines niedermolekularen Additivs über 6 Monate	12
Abbildung 3: Oberflächenenergie (ABS) bei Zugabe oligomerer Additive	12
Abbildung 4: Oberflächenenergie (ABS) bei Zugabe polymerer Additive	13
Abbildung 5: Oberflächenenergie (ABS) bei Zugabe von Mischungen aus unterschiedlich langkettigen Silikonen	14
Abbildung 6: Oberflächenenergie (PMMA) bei Zugabe von Mischungen aus unterschiedlichen Silikonen.....	14

Abbildung 7: Oberflächenenergie bei Klimawechseltest, Probenplatten, Laborphase 1a	15
Abbildung 8: Oberflächenenergie Mikrozellulose (A) und Viskosefasern (B)	24
Abbildung 9: Oberflächenenergie von ABS mit Glasfasern	25
Abbildung 10: Oberflächenenergie von ABS mit Hydrogel, Flach- und Hohlfasern ...	26
Abbildung 11: Oberflächenenergie bei Klimawechseltest, Laborphase 1b	28
Abbildung 12: Oberflächenenergie der Top 4 nach 14 Monaten	29
Abbildung 13: Oberflächenenergie Extrusionsfolien beim Klimawechseltest	30
Abbildung 14: Oberflächenenergien einer Doppelschichtfolie (Migrationsversuch) beim Klimawechseltest.....	31

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: biologische Vorbilder und ihre technische Umsetzung	21
--	----

1 Kurzzusammenfassung

Ziel dieses Vorhabens ist es, Kunststoffoberflächen mit einer leicht zu reinigenden Funktionsoberfläche zu versehen. Dies soll nicht durch eine zusätzliche Oberflächenbeschichtung erfolgen, sondern durch Selbstorganisation nach dem Vorbild der Natur. Der Kunststoff soll mit einem Additiv versehen werden, welches von selbst und nach Bedarf an die Oberfläche migriert und dort eine Funktionalität ähnlich der Blattstruktur von Lotuspflanzen erzeugt. Mit diesen Zusatzstoffen können bereits die Halbzeuge für die Kunststoffverarbeitung (Granulat, Tiefziehfolien etc.) ausgerüstet werden und die Funktionalität steht sofort nach dem Umformprozess zur Verfügung. Durch eine Depotwirkung bleibt dieser Effekt auch über mehrere Jahre nachhaltig erhalten.

Dieses Projekt ist in drei Stufen eingeteilt: Laborphase 1, Laborphase 2 und Technikumsphase.

In der Laborphase 1 wurden zwei Wege beschritten. In der Laborphase 1a wurden Silikone in verschiedenen Konzentrationen als mögliche Funktionsadditive getestet und in die Kunststoffe Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer (ABS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) eingearbeitet.

In der parallellaufenden zweiten Laborphase 1b wurde mit Hilfe des bionischen Entwicklungsprozesses nach biologisch inspirierten Ansätzen für eine Oberflächenfunktionalisierung gesucht. Durch eine ausführliche Literaturrecherche in der Biologie wurden neue Ansätze identifiziert, die im Anschluss vor allem auf deren technische Umsetzbarkeit bewertet wurden. Die aussichtsreichsten Konzepte wurden anschließend im Labor umgesetzt werden.

Die Laborphase 2 umfasste das Prüfen einer anwendungstechnisch verwertbaren Rezeptur auf ihre mechanischen Eigenschaften und produkttechnische Verwertbarkeit.

In der Technikumsphase wurden Tiefziehfolien als Halbzeuge hergestellt und Prototypen im Außeneinsatz untersucht.

Die Technische Hochschule arbeitete in diesem Projekt mit dem Industriepartner Parat GmbH & Co.KG und deren Lieferanten zusammen.

2 Einführung

Kunststoffoberflächen von Gebrauchsgegenständen definieren nicht nur die äußere Form und die mechanischen Eigenschaften, sondern weisen auch Funktionen wie Farbgebung, Glanz, Härte und andere auf. Eine Funktion, die nicht nur bei Consumer-Produkten immer wichtiger wird, ist ein zeitlich langanhaltender Effekt einer sauberen Oberfläche. Daher wird die Selbstreinigung oder zumindest die leicht zu reinigende Oberfläche (easy-to-clean, ETC) für viele Produkte zu einem wichtigen Merkmal.

Ziel dieses Vorhabens war die inhärente Implementierung der Funktionalität einer leicht zu reinigenden Oberfläche in das Kunststoffmaterial selbst. Das Material sollte diese Funktionalität für einen Zeitraum von mindestens acht Jahren beibehalten, wie von Seiten des Industriepartners angeregt wurde. Die Langzeitwirkung sollte über Depots des Funktionswirkstoffs im Material sichergestellt werden.

Durch Erreichen dieser Ziele sollte ein zusätzlicher, kostenintensiver Beschichtungsschritt wie z. B. Lackieren eingespart werden. Viele Speziallacke sind sowohl für die Verarbeiter als auch für die Umwelt hochgiftig und können in der Natur kaum oder nicht abgebaut werden.

Um das zu erreichen, wurden zunächst silikonartige Additive in das Polymer eingearbeitet, um durch Temperatur und Zeit eine energiearme und dadurch leicht zu reinigende Oberfläche zu erhalten (Laborphase 1a).

Darüber hinaus wurden Stofftransportvorbilder aus der Biologie untersucht. Hierzu wurde der bionische Entwicklungsprozess eingesetzt, um geeignete Analogien zu identifizieren und ein erstes Konzept zur steuerbaren Oberflächenfunktionalisierung durch Additive zu entwickeln, das dann im Labormaßstab umgesetzt wurde. Dies dient der Optimierung der Migration des Wirkstoffs im Material (Laborphase 1b).

Die zwei oder drei erfolgversprechendsten Ergebnisse beider Ansätze wurden in der Laborphase 2 weiter optimiert und auf den möglichen Einsatzfall hin überprüft. In der Technikumsphase wurde der erfolgreichste Ansatz in einem produktionsnahen Anwendungsfall weiter untersucht.

3 Zielsetzung

3.1 Arbeitspaket 1: Laborphase 1a

In dieser Phase wurden eine Reihe von unterschiedlich großen, siliziumhaltigen Verbindungen untersucht.

Jedes dieser Additive wird in 3, 5 und 10 Gew.-% (Gewichtsprozent) ABS eingearbeitet und am Doppelschneckenextruder compoundingiert. Aus diesen Compounds werden Probekörper im Spritzguss hergestellt. Deren Oberflächenenergie wird anschließend sofort und nach 2, 4 und 6 Monaten durch Kontaktwinkelmessungen untersucht.

Mischungen aus schnell und langsam migrierenden Additiven sind der nächste Untersuchungsgegenstand. Hierzu werden 5 Gew.-% eines niedermolekularen Additivs (schnelle Migration) mit 5 Gew.-% eines oligomeren oder polymeren Additivs (langsame Migration) gemischt und diese ebenfalls compoundingiert, spritzgegossen und analysiert. Die Compounds werden sowohl mit PMMA als auch mit ABS durchgeführt.

Ziel der Versuchsreihen ist es, durch die Additivierung, die Oberflächenenergie um mindestens 30% herabzusetzen. Eine energieärmere Oberfläche sollte weniger Schmutz annehmen und leichter zu reinigen sein. Neben der Bestimmung der Oberflächenenergie sollte diese Hypothese durch einen Reinigungsversuch nachgewiesen werden. Hierzu könnte die österreichische Norm ÖNorm B 5106 „Abwasserverhalten von Reinigungs- oder Pflegemitteln in Fahrzeug-Waschanlagen und Waschplätzen für die Außenreinigung von Kraftfahrzeugen mit nicht oder gering ölbehafteten Oberflächen - Anforderungen und Prüfung, Normkennzeichnungen“ genutzt werden. Vorversuche haben jedoch gezeigt, dass dieser Reinigungstest sehr subjektiv vom jeweiligen Tester abhängt und das qualitative Ergebnis nur schlecht für Vergleiche verschiedener Additive genutzt werden kann. Im Rahmen dieser Laborphase sind andere Standard-Reinigungskonzepte zu finden oder selbst zu entwickeln.

3.2 Arbeitspaket 2: Laborphase 1b

Die Laborphase 1b bildet noch näher den bionischen Entwicklungsprozess ab [1] [2]. Zur Idee einer gesteuerten Migration eines Funktionsadditivs an die Oberfläche werden biologische Analogien ermittelt. Zum einen könnte die Bildung der Wachsschicht des Lotus nachempfunden werden, zum anderen sollen verschiedene Stofftransportsysteme aus der Biologie untersucht werden. Systeme, die der Selbstheilung dienen, sollten bei der Recherche genauso berücksichtigt werden, wie z. B. Systeme für den Transport von Wasser und Nährstoffen. Gleichzeitig sollen aber auch Themengebiete wie Farbgebung, Glanz oder Schmutzresistenz in die Recherche einbezogen werden,

um alternative Lösungsansätze für die gewünschten Oberflächeneigenschaften nicht auszuschließen.

Ausgehend von diesen biologischen Modellen werden technische Umsetzungen abstrahiert. Dies können z. B. Kapillarkräfte durch hohle oder massive Fasern sowie poröse Strukturen sein. Denkbar wären zusätzliche Carriermoleküle (wie Cyclodextrine, Liganden o.ä.) oder Oberflächenmoleküle, die durch äußere Einflüsse (z. B. UV-Strahlung, Wärme) die Oberfläche punktuell und reversibel öffnen.

Die erfolgversprechendsten dieser technischen Konzepte werden dann in konkreten Kunststoffmischungen getestet. Diese Compounds werden, wie in der Laborphase 1a, verarbeitet und getestet.

Auch in dieser Laborphase ist das Ziel, zwei oder drei wirksame Rezepturen zu entwickeln.

Im Anschluss werden die drei bis fünf erfolgversprechenden Rezepturen aus 1a und 1b ausgewählt, die dann in der Laborphase 2 näher getestet werden.

3.3 Arbeitspaket 3: Laborphase 2

In dieser Laborphase werden die geeigneten Rezepturen zum einen auf die technischen Anforderungen der konkreten Anwendung hin untersucht. Zum anderen werden die Mischungen für die Produktion der Halbzeuge (Folienextrusion) und der fertigen Formteile (Tiefziehen) optimiert. Weiterhin erfolgt eine erneute Messung der Oberflächenenergie 14 Monate nach der Herstellung.

Kunststoffbauteile müssen je nach Anwendungsfall ein Lastenheft erfüllen. Bei Außenanbauteilen für Nutzfahrzeuge können das sein: Farbtoleranz und Glanzgrad, Dauertemperaturbeständigkeit und Klimabeständigkeit (UV, Temperatur, Feuchte), Kratzbeständigkeit und Schlagempfindlichkeit, Lackier- und Überlackierbarkeit sowie Medienbeständigkeit. Diese Anforderungen werden im Laufe des Projektes definiert und an möglichst produktionsnah hergestellten Halbzeugen (Tiefziehfolien) getestet.

Ziel dieser Phase ist ein Compound, das alle Anforderungen der Halbzeug- und Produktherstellung sowie der Eigenschaftsanforderungen des fertigen Formteils erfüllt.

3.4 Arbeitspaket 4: Technikumsphase

In der Technikumsphase wird aus dieser Rezeptur ein Prototypbauteil hergestellt, das im tatsächlichen Einsatz („Praxistest“) für fünf Monate beobachtet und dessen Leistungsfähigkeit bewertet wird.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Arbeitspaket 1: Laborphase 1a

4.1.1 Screening: Ein Additiv in ABS

Destillation

In Vorbereitung der Kunststoffherstellung wurden bei Additivlösungen oder -emulsionen die Lösungsmittel mit einem niedrigen Flammpunkt abdestilliert. Für die Destillation wurde ein Rotationsverdampfer des Typs LABOROTA 4003 vario control des Herstellers Heidolph Instruments GmbH & Co. KG verwendet. Die Lagerung bis zur Verarbeitung erfolgt dunkel bei Raumtemperatur.

Compoundierung

Zur Herstellung des Kunststoffgranulats wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder des Typs Rheomex PTW 24/40 der Firma Thermo Electron GmbH verwendet. Dieser wurde mit einer Antriebseinheit des Typs RheoDrive 16 desselben Herstellers betrieben. Die Beschickung mit Granulat erfolgte durch einen Feeder des Typs DSR28-10 CanOpen der Firma Brabender. Die als Granulat vorliegenden Additive wurden vor dem Compoundierungsprozess mit dem Matrixpolymer vermischt. Die Fluide wurden im Sidefeeder mit einer Peristaltikpumpe des Typs Microflex TM 920-2080-012 der Firma Thermo Fisher Scientific exakt im passenden Verhältnis zur Durchflussrate des Extruders zudosiert. Wo dies nicht möglich war, wurden Einwegspritzen zur manuellen Zudosierung am Hauptfeeder verwendet. Nach dem Compoundieren erfolgte eine Kühlung über einen 1,20 m langen Stranglauf unter Wasser. Der anschließende Kaltabschlag wurde mit einem Pelletizer des Typs PP1-Pelletizer-Postex, von Thermo Electron GmbH, durchgeführt.

Die pelletartigen Additive wurden vor dem Compoundieren mit dem Matrixpolymer vermischt und im Feststofffeeder zugeführt. Für die flüssigen Komponenten erfolgte eine Zugabe im Sidefeeder. Alle Proben wurden in Dreiergruppen hergestellt. Die Herstellung von 3, 5 und 10 Gew-% Mischungen sorgten für eine Zeitersparnis, da so zwischen den einzelnen Proben nur ABS oder PMMA zur Reinigung gefahren werden musste. Die ähnlichen Maschinenparameter für die höhere Dosis bei gleichbleibendem Additiv sorgten zudem für eine Materialeinsparung, da die Voreinstellungsphase für die Granulatherstellung stark verkürzt wurde. Nach jeder Dreierserie wurde der Extruder mit einem Reinigungsgranulat durchgespült. Hergestellt wurden Chargen zu je 1 kg. Die Herstelldaten, sowie Besonderheiten wurden in einem Compoundierungsprotokoll dokumentiert.

Es zeigte sich, dass sich die Compounding mit steigendem Masseanteil an Additiven als schwieriger gestaltete als bei geringeren. Die Hauptprobleme waren vor allem die Zuführung zähflüssiger Fluide und der Kaltabschlag. Jedoch war die Verarbeitungstemperatur durchschnittlich ca. 10 K geringer als bei üblichen ABS-Compounds, was zu einer signifikanten Energieeinsparung bei der Herstellung führte.

Schmelze-Volumenfließrate und Dichtebestimmung

Im nächsten Prozessschritt wurden die Dichte und die Schmelze-Volumenfließrate (MVR, melt volume-flow rate) zusammen mit der Schmelze-Massefließrate (MFR, melt flow rate) der hergestellten Compounds bestimmt, um Zeit und Material beim Spritzgussprozess einzusparen. Dies erfolgte in Anlehnung an die Normen DIN EN ISO 1133-1 für die Messung der Schmelze-Volumenfließrate. Es wurde das Verfahren B mit A verwendet. Für die Messungen der ABS-Proben wurde zuzüglich die Norm DIN EN ISO 19062-2 für die Bestimmung der Eigenschaften von ABS-Proben mit einem Additivanteil von unter 50 Masseprozent berücksichtigt. Die Bestimmung der Fließeigenschaften der Polymerschmelzen erfolgte mit einem Messgerät des Typs Mflow-BMF-001 des Herstellers Zwick/Roell.

Zusammenfassend ließ sich feststellen, dass der MVR mit zunehmendem Additivgehalt stieg. Je niedriger die Oberflächenenergie der fertigen Probe, desto höher der MVR. Die teilweise sehr niedrigen Viskositäten führten zu erschwerten Verarbeitungsbedingungen im Vergleich zu normalem ABS oder PMMA. Stieg der Additivgehalt, nahm die Dichte bis zu einem Additivgehalt von 5 Gew.-% ab und stieg dann in Richtung 10 Gew.-% wieder leicht an. Die Kettenlänge scheint keinen signifikanten Einfluss zu haben. Diese Ergebnisse sind für einige ausgewählte Additive exemplarisch in Abbildung 1 dargestellt.

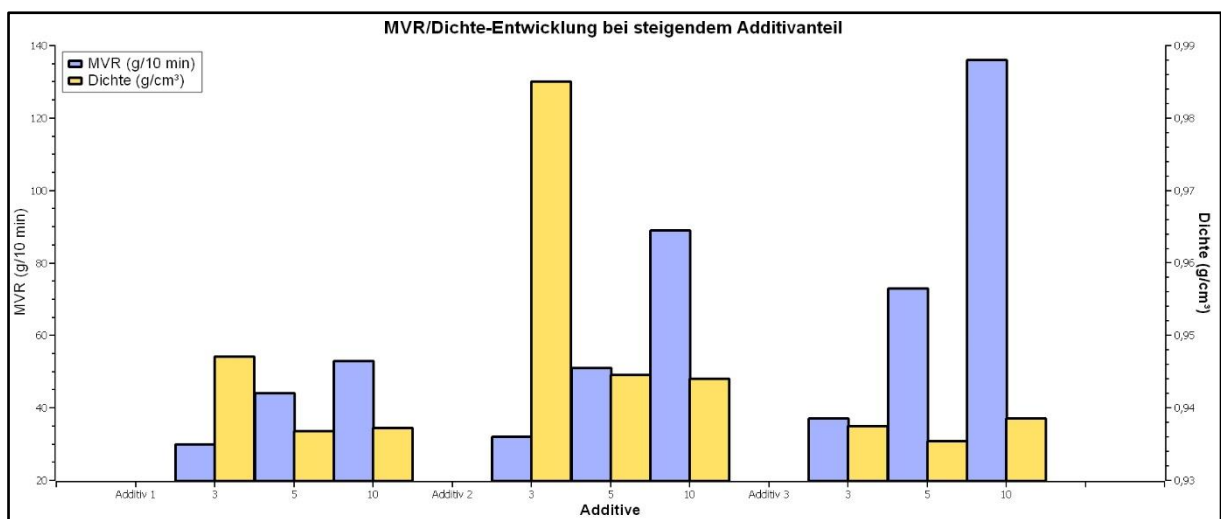


Abbildung 1: Entwicklung von MVR und Dichte bei zunehmendem Additivanteil

Spritzguss

Die für die Kontaktwinkelmessung benötigten Probenplatten wurden im Spritzgussverfahren hergestellt. Die verwendete Spritzgussmaschine war eine Elektron evolution 75 des Typs 750-300 der Firma Milacron. Das verwendete Werkzeug war die Doppelauslegung einer Probenplatte mit den Maßen 100 mm * 100 mm * 4 mm. Die Werkzeugtemperierung erfolgte über ein externes Heiz- und Kühlsystem. Zur Vorbereitung der Polymergranulate wurden diese nach DIN EN ISO 19062 für 4 Stunden bei 80 °C getrocknet. Im Anschluss wurden die Probenplatten im halbautomatischen Prozess hergestellt. Die Prozessparameter und die aufgezeichneten Maschinendaten wurden in einem Spritzgussprotokoll festgehalten. Analog zum Compoundierprozess wurde vor Verwendung eines neuen Additivs ein Reinigungsgranulat gefahren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich eine Verarbeitung der Materialien in der Spritzgussmaschine als schwierig erwies. Besonders die innere Schmierung der Schnecke durch die Silikone bedingte eine regelmäßige Reinigung mit Reinigungsgranulat. Die Verarbeitungstemperaturen im Vergleich zu herkömmlichen ABS und PMMA Kunststoffen konnten, wie beim Compoundieren, um durchschnittlich 10 K reduziert werden. Dies würde bei industrieller Herstellung eine enorme Energieeinsparung bedeuten.

Kontaktwinkelmessung

Der letzte Schritt in der Laborphase 1a war die Messung der Oberflächenspannung. Diese wurde im Anschluss an das Spritzgießen, sowie nach 2, 4 und 6 Monaten bestimmt, um das Langzeitverhalten zu ermitteln. Der hierzu verwendete Versuchsaufbau war ein Typ OCA 15EC von der Firma dataphysics, welcher eine Messung sowohl des polaren als auch des dispersen Anteils der Oberflächenspannung erlaubt.

Die erste Kontaktwinkelmessung wurde spätestens fünf Tage nach der Herstellung der Platten durchgeführt. Für die weiteren Messungen nach 2, 4 und 6 Monaten galt eine zeitliche Toleranz von ± 5 Tagen. Für die jeweiligen Messungen wurden auf einer Probenplatte je fünf möglichst gleich große Tropfen Wasser, Diiodmethan und Ethylenglycol abgesetzt und deren Kontaktwinkel gemessen. Somit wurde die Sessile Drop-Methode verwendet. Die Kontaktwinkelbestimmung erfolgte mit der Young-Laplace-Methode. Aus diesen Ergebnissen wurde anhand der Messsoftware eine Oberflächenspannungsberechnung nach Owens-Wendt-Rabel-Kälble [3] [4] [5] durchgeführt. Als Referenz für die Berechnung wurden die Daten für Wasser, Diiodmethan und Ethylenglycol nach Ström et al.[6] verwendet.

Abbildung 2 zeigt die Veränderung der gesamten Oberflächenenergie bei der Zugabe eines niedermolekularen Silikonadditivs im Vergleich zu ABS (direkt nach der Probenplattenherstellung, sowie die Entwicklung über 6 Monate).

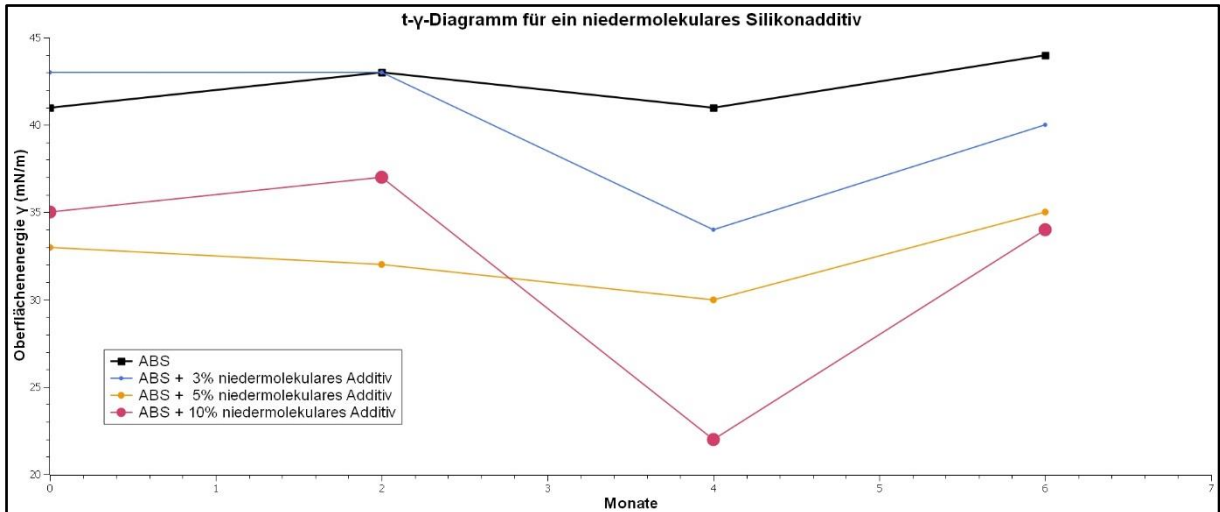


Abbildung 2: Entwicklung der Oberflächenenergie (ABS) bei Zugabe eines niedermolekularen Additivs über 6 Monate

Aus diesen Messungen ließ sich schließen, dass das niedermolekulare Additiv nach 4 Monaten die höchste Additivkonzentration auf der Oberfläche bildete. Im Anschluss ließ die Konzentration nach, was dadurch erklärt werden kann, dass ein Großteil der Additive nach 6 Monaten bereits aus dem Kunststoff gelöst war.

Im nächsten Schritt wurden oligomere (mittellange) Silikonadditive untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt.

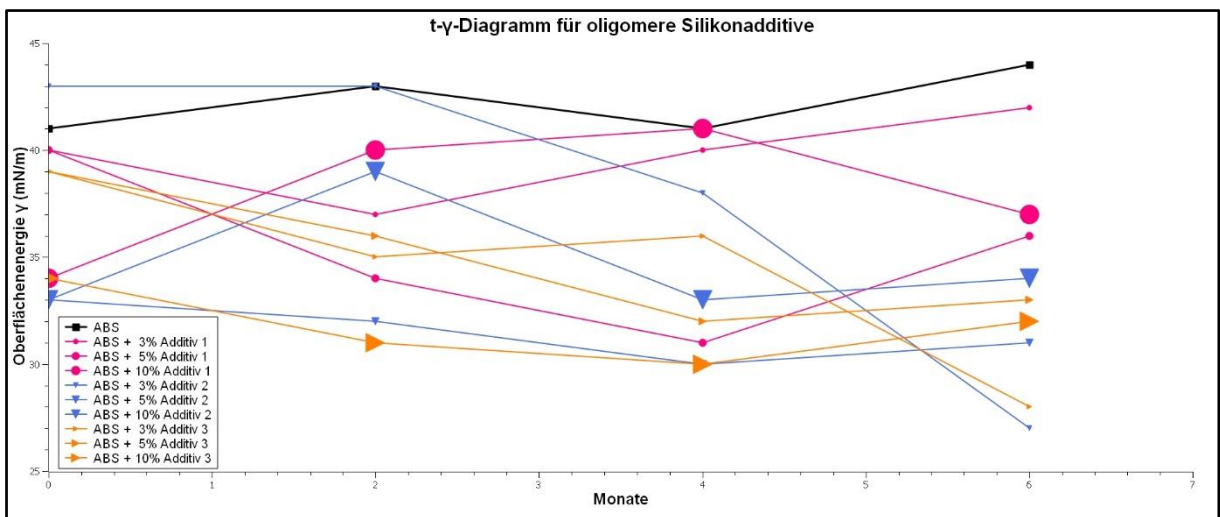


Abbildung 3: Oberflächenenergie (ABS) bei Zugabe oligomerer Additive

Die Entwicklung der Oberflächenenergie von Additiv 3 war besonders konstant, wobei hier die 3%-Mischung besonders hervorzuheben ist, da sie im Gegensatz zu anderen Mischungen auch zwischen 4 und 6 Monaten eine fallende Oberflächenenergie aufwies. Gleiches gilt für die 3 Gew.-%-Mischung des Additiv 2. Aufgrund der ebenfalls

kurzen Ketten war eine Verringerung der Oberflächenenergie, fast analog zu kurzket- tigen Additiven, sofort nach der Herstellung erkennbar. Im Gegensatz zu den nieder- molekularen Additiven war jedoch ein länger anhaltender Effekt zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass länger-kettige Additive im ABS langsamer an die Ober- fläche migrieren als niedermolekulare. Wegen der großen Anzahl an Messungen mit polymeren Silikonadditiven werden in der folgenden Darstellung (Abbildung 4) nur ei- nige repräsentative Messungen gezeigt. Bei der Auswahl wurde ein schlechtes, ein gutes und ein dazwischen liegendes Material berücksichtigt.

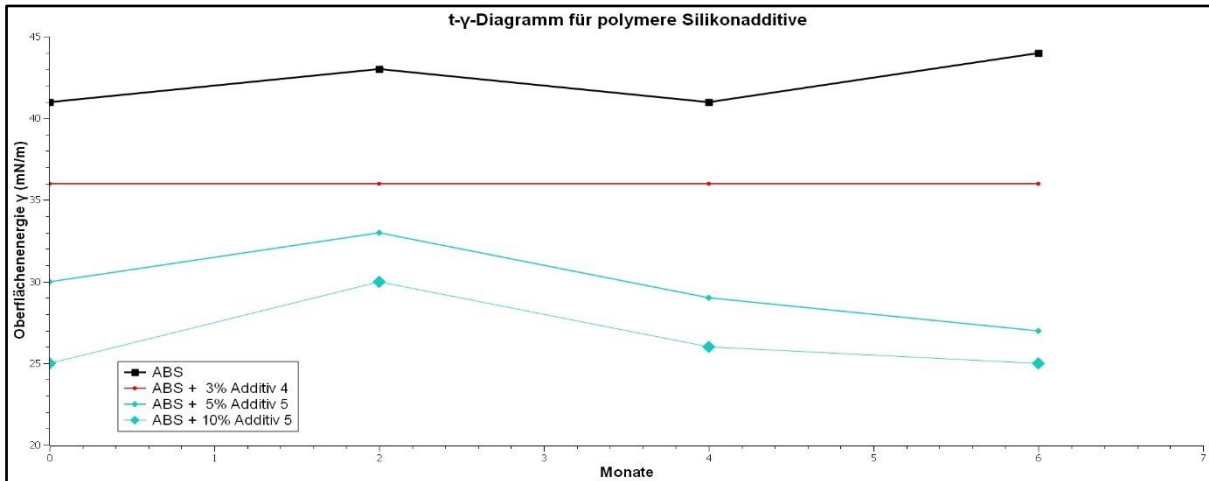


Abbildung 4: Oberflächenenergie (ABS) bei Zugabe polymerer Additive

Die polymeren Additive zeigten einen konstanten Verlauf der Oberflächenenergie. Bei den meisten Proben war auch nach 6 Monaten keine Verschlechterung der Oberflä- chenenergie zu erkennen. Dies leitet sich aus der These ab, dass die Molekülketten mit zunehmender Länge langsamer an die Oberfläche migrieren.

4.1.2 Screening: Zwei Additive in ABS

Aufgrund der vorherigen Beobachtungen und den Ergebnissen des Vorläuferprojekts („Funktionelle Oberflächen durch Selbstorganisation – FOSorg“) wurden im nächsten Schritt Additivkombinationen aus kurz- und langkettigen Silikonen untersucht. Dies sollte sicherstellen, dass der Effekt sofort nach der Herstellung eintritt und auch über den angestrebten Zeitraum von acht Jahren anhält.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in der folgenden Abbildung 5 dargestellt. Auch hier werden in der Grafik nur einige zufällig ausgewählte exemplarische Beispiele der umfassenden Versuchsreihe gezeigt.

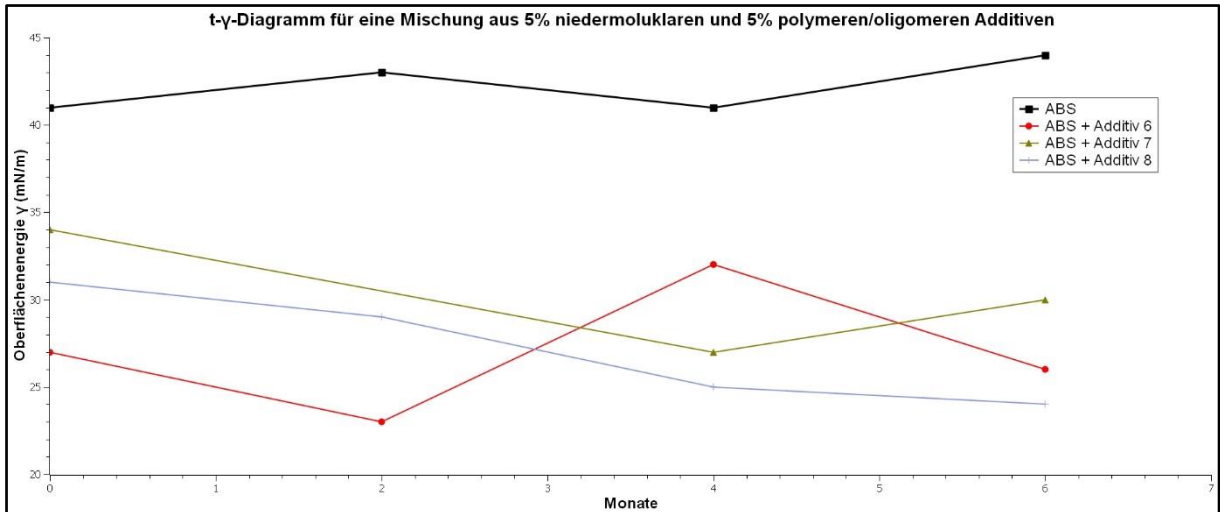


Abbildung 5: Oberflächenenergie (ABS) bei Zugabe von Mischungen aus unterschiedlich langkettigen Silikonen

Im Vergleich zu langkettigen Silikonadditiven war bei einer Kombination aus verschiedenen Kettenlängen keine weitere Verbesserung zu erkennen.

4.1.3 Screening: Additive in PMMA

Da eine Migration zwischen ABS und PMMA gewünscht war, wurden die besten Additive aus ABS und die besten Kombinationen aus zwei Additiven ebenfalls in PMMA eingearbeitet. Die Ergebnisse der Oberflächenenergiemessung sind exemplarisch für die vier besten Kombinationen in Abbildung 6 dargestellt.

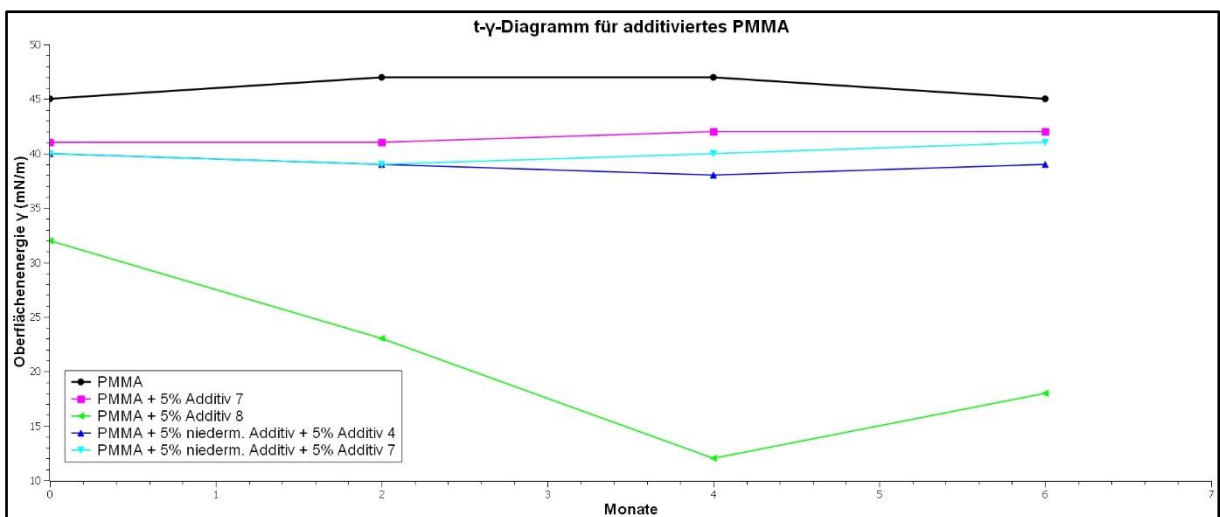


Abbildung 6: Oberflächenenergie (PMMA) bei Zugabe von Mischungen aus unterschiedlichen Silikonen

Bei den Versuchen in PMMA war eine konstante Verbesserung über 6 Monate erkennbar. Ein Unterschied zwischen einem Additiv und einer Additivkombination konnte

nicht festgestellt werden. Eine Ausnahme zu den anderen Additiven bildete auch hier das Additiv 8. Hier konnte die Oberflächenenergie um bis zu 94% reduziert werden. Bei allen Messungen wurde über die Dauer ein Unterschied der Oberflächenenergie auf der Ober- und Unterseite der Probenplatten festgestellt. Dieser Effekt konnte noch nicht eindeutig erklärt werden. Auf gleiche Lagerung wurde geachtet. Auffällig ist ebenfalls, dass es in vielen Messreihen bei 2 oder 4 Monaten einen deutlichen Ausreißer nach oben gibt. Eine Erklärung für diesen Effekt konnte bisher nicht gefunden werden.

4.1.4 Klimawechseltests

Um die Langzeitentwicklung der Oberflächenenergie und somit eine Depotfunktion nachzuweisen, wurde an den Proben ein Klimawechseltest nach der VW-Prüfvorschrift PV1200 durchgeführt. Hierbei wurde das Verhalten bei klimatischer Beanspruchung simuliert. Der Test wurde in einem Klimawechselschrank durchgeführt und bestand aus 10 Zyklen zu je 12 Stunden. Jeder Zyklus setzte sich aus einer 60-minütigen Aufheizphase (auf 80 °C bei 80% relativer Luftfeuchtigkeit), einer 240-minütigen Haltezeit und einer 120-minütigen Abkühlphase (auf -40 °C) zusammen. Darauf folgte eine weitere 240-minütige Haltezeit und eine 60-minütige Heizphase (auf 23 °C und 30% relativer Luftfeuchtigkeit). Dies sollte eine Anwendung über ca. acht Jahre simulieren.

Jeweils vor dem Klimawechseltest und nach jedem zweiten Zyklus wurde der Kontaktwinkel gemessen. Für diese Testreihe wurden die Top 4 Ergebnisse aus dem bisherigen Screening ausgewählt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Grafik (Abbildung 7) dargestellt.

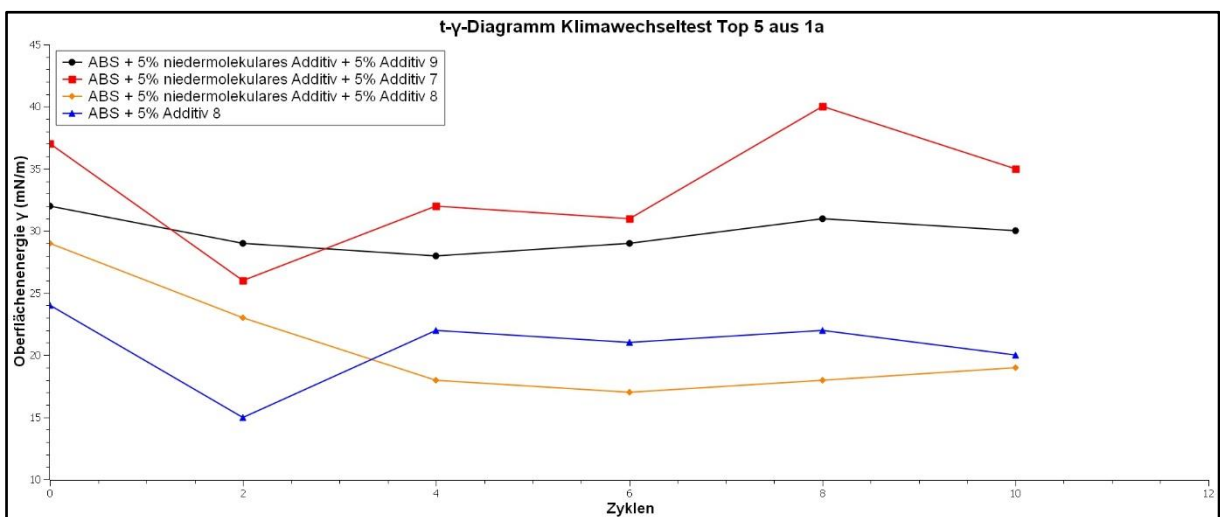


Abbildung 7: Oberflächenenergie bei Klimawechseltest, Probenplatten, Laborphase 1a

Alle Proben zeigten eine Verbesserung der Oberflächenenergie bis Zyklus 2. Dies lässt vermuten, dass eine Wärmebehandlung bzw. die geplante Herstellung von Tiefziehfolien eine schnellere Anfangsmigration der Silikone initiierte. Während in einem

Vorprojekt die Additive nach 10 Zyklen fast vollständig aus der Matrix verschwanden, blieben hier die Werte bei den Proben mit Additiv 7 und 8 über den ganzen Klimawechseltest relativ konstant. Besonders die Proben mit Additiv 8 zeigten eine Verbesserung gegenüber reinem ABS (aus Vorversuchen) von über 50%.

4.2 Arbeitspaket 2: Laborphase 1b

Im Rahmen der Laborphase 1b sollte anhand des bionischen Entwicklungsprozesses [1] [2] nach biologisch inspirierten Ansätzen zur nachhaltigen Funktionalisierung von Kunststoffoberflächen gesucht werden.

Dieser Prozess besteht aus acht Prozessschritten, die im Laufe dieses Arbeitspaketes durchlaufen wurden.

1. Problemanalyse
2. Abstrahierung des technischen Problems
3. Übertragung in die Biologie
4. Identifizierung potenzieller biologischer Modelle
5. Auswahl interessanter biologischer Modelle
6. Abstrahierung biologischer Strategien
7. Übertragung in die Technik
8. Implementierung und Test im technischen Kontext

4.2.1 Recherche und Konzepterstellung

Vor der eigentlichen Recherche von biologischen Vorbildern wurde das technische Problem in einer Ist-Soll-Analyse beschrieben (Problemanalyse). Derzeitige Verfahren zur Funktionalisierung weisen Nachteile, wie keine glänzenden Oberflächen, keine Langzeitstabilität, einen zusätzlichen, potenziell umweltgefährdenden Beschichtungsschritt und aufwändige Qualitätskontrolle auf. Daher richteten sich die technischen Ziele gerade auf die Vermeidung dieser Nachteile. Der Rohstoff bzw. das Halbzeug bringt das Additiv zur Ausbildung der Funktion mit. Damit können bestehende Fertigungsverfahren weiterhin genutzt werden. Der Effekt (in unserem Beispiel die leichte Reinigung) ist aufgrund der Depotfunktion dieser Additive langanhaltend (mindestens acht Jahre) und setzt sofort nach der Herstellung ein. Dieses Depot sorgt auch während der Lebensdauer für eine Regeneration, falls die Funktionsschicht beschädigt wird. Neben den Hauptzielen musste die neu zu entwickelnde Funktionsschicht auch das Lastenheft der jeweiligen Anwendung erfüllen. Beispielsweise müssen die Karosserie-Anbauteile für Nutzfahrzeuge Anforderungen, wie hoher Glanzgrad, gute Einfärbbarkeit bei geringer Farbtoleranz, medienbeständig gegen viele Betriebsflüssigkeiten (Treibstoff, Motorflüssigkeiten, Reinigungsmittel usw.) und Witterungsbeständig-

keit (Klimawechsel), erfüllen. Die Nachhaltigkeitsziele, die die Funktionsschicht erfüllen muss, sind die Vermeidung eines zusätzlichen Beschichtungsprozesses, deutlich weniger Reinigungsvorgänge und dabei auch Einsparung von Reinigungswasser und –mitteln. Das Ziel dieses technischen Problems war es zusammenfassend, eine saubere oder leicht zu reinigende Oberfläche zu erzeugen. Dies kann durch einen Selbstorganisationsmechanismus an der Oberfläche oder durch die Migration von Funktionsadditiven an die Oberfläche erreicht werden.

Von diesem Ziel aus können Fragen an die Biologie gestellt werden:

- Wie transportiert die Natur Stoffe durch Membranen?
- Wie schützt sich die Natur vor Schmutz und Feststoffen?
- Wie steuert sie die Oberflächenspannung oder die Reinigung mit Wasser?
- Wie verteilt sie Feststoffe oder Flüssigkeiten?
- Wie stößt sie Feststoffe oder Flüssigkeiten aus?
- Wie transportiert sie Stoffe in oder auf Festkörpern oder Flüssigkeiten?
- Wie stellt sie Strukturen oder polymere Materialien her?

Zur Identifizierung potenzieller biologischer Modelle wurde in einschlägigen Datenbanken (AskNature, ScienceDirect) aber auch der Fachliteratur (Bionik-Journale, Lehrbücher) nach Vorbildern gesucht. Zum Beispiel brachte eine Suche zu „moves through membranes“ 102 Treffer von biologischen Prinzipien von denen 32 vorausgewählt wurden.

Ein beispielhaftes Suchergebnis sind die Aquaporin Proteinkanäle, die einen passiven Transport durch eine Zellmembran ermöglichen. Dies kann durch Schaffung einer Verbindungsröhre mit geeigneter Polarität für die zu migrierenden Moleküle geschehen, die aufgrund z. B. eines Konzentrationsgradienten ins Zellinnere wandern. Es ist aber auch möglich, Ionen mit Hilfe von Ionenpumpen aktiv durch die Membran zu transportieren. Eine technische Umsetzung dieses aktiven Transports schlägt Alberto Credi mit Hilfe von Rotaxanen als „molekulare Seilbahn“ für den Ionentransport vor [7].

Auf diese Art mussten die biologischen Prinzipien abstrahiert und die Übertragbarkeit in die Technik überprüft werden. Parallel wurde nach weiteren biologischen Prinzipien zu den oben genannten Fragestellungen in Datenbanken und der Literatur gesucht.

4.2.2 Biologische Vorbilder

Im Folgenden werden die Rechercheergebnisse präsentiert und gleichzeitig durch Abstraktion der biologischen Vorbilder mögliche Umsetzungen anhand ausgewählter Zusatzkomponenten dargestellt.

Einige biologische Vorbilder wurden durch das interdisziplinäre Team bei der Diskussion der technischen Umsetzbarkeit für nachfolgende Recherchen aussortiert. Oftmals sind aktive Prozesse, wie z. B. Stoffwechselwege, in den Prinzipien der Natur beteiligt, welche jedoch durch die Verarbeitungsbedingungen des Kunststoffes (hohe Drücke und Temperaturen) nicht realisierbar waren. Oberflächenstrukturierungen, für die aus technischer Sicht eine zusätzliche Beschichtung notwendig wäre, wurden ebenfalls nicht berücksichtigt.

Aus den übrigen Ergebnissen wurden die vielversprechendsten Vorbilder für die weitere Vorgehensweise gewählt, welche im Folgenden beschrieben werden. Bei einzelnen Recherchen konnte aufgrund von unterschiedlichen Gründen keine Umsetzung in der Technik erfolgen. Auf diese wird ebenfalls kurz eingegangen.

4.2.2.1 Transportsysteme

In der Zellmembran pflanzlicher und tierischer Zellen gibt es unterschiedliche Möglichkeiten einen Stoffaustausch zwischen dem intra- und extrazellulären Raum zu gewährleisten. Hier gibt es aktive und passive Transportmechanismen über Poren und Kanäle [8]. Poren sind stets geöffnet und daher für den passiven Transport von Molekülen (entlang des Konzentrationsgefälles) verantwortlich [8]. Der Durchmesser der Poren sowie deren Beschaffenheit bestimmen, welche Größe und Art von Molekülen die Poren passieren können [9].

Die Einarbeitung von Poren im Kunststoff mit einer spezifischen Größe könnte so die Migration der Silikonverbindungen an die Oberfläche steuern.

Aufgrund der geringen Druck- und Temperaturbeständigkeit sowie der Notwendigkeit eines zusätzlichen Beschichtungsschrittes oder Verwendung toxischer Lösungsmittel, wurde der Ansatz verworfen [10].

Polare Fasern haben einen abstoßenden Effekt gegenüber der unpolaren Matrix. Durch die Abstoßungskräfte könnten sich so Spalten zwischen den eingearbeiteten Fasern und dem Kunststoff bilden, durch welche die Silikonverbindungen leichter und möglicherweise schneller an die Oberfläche migrieren könnten. Durch eventuell auftretende Kapillarkräfte innerhalb der Spalten, angeordnet an der Oberfläche, könnten die Additive auch aktiv an die Oberflächen gezogen werden. Für die folgenden Versuche wurden zunächst Mikrozellulosefasern sowie Glasfasern (mit und ohne Schlichte) und zwei Arten von Viskosefasern (Trockenkabel, Flachfaser) in den Kunststoff eingearbeitet (siehe Kapitel 4.2.3).

Ein weiteres Transportsystem, befindet sich auch auf der Kutikula von Blättern mancher Pflanzen [11] [12]. Durch hydrophile und lipophile Bereiche wird beispielsweise Wasser auf der Blattoberfläche so geleitet, dass die Stomata, welche für den Wasser- und Energiehaushalt der Pflanze verantwortlich sind, bei Regen nicht verstopfen können [11]. Ungleichmäßig verteilte kutikulare Wachse (lipophiles Cutin) vermeiden

die Aufnahme von Schadstoffen aus der Umwelt [12]. Ziel soll es sein, einen Transport im Kunststoff an die Oberfläche und nicht auf ihr zu generieren. Daher wurde dieses Transportsystem als kein passender Lösungsansatz für die Problemstellung eingestuft und nicht weiterverfolgt.

4.2.2.2 Selbstreparatur

Auf der Suche nach weiteren biologischen Vorbildern wurde die Selbstreparatur in den Fokus genommen. Vor allem in Bezug auf die Nachhaltigkeit ist es erstrebenswert, ein technisches Produkt zu entwickeln, welches sich selbst reparieren und somit seine Funktionseigenschaften wiederherstellen kann. Manche Bäume verschließen ihre Wunden mithilfe ihres Baumharzes. Je nach Baumart wird Harz im Kernholz gespeichert. Nach einer mechanischen Verletzung des Baumes fließt Harz erst mit einer zeitlichen Verzögerung über Harzkanäle nach außen, um die Wunde zu versiegeln [13]. Die Differenzierung der Kanäle erfolgt verstärkt nach einer mechanischen Verletzung [13] [14]. Das Baumharz kann also nur durch die aktive Bildung von Kanälen nach außen gelangen und zur Selbstreparatur beitragen. Demnach handelt es sich hier um einen aktiven Prozess, der in der Technik aktuell noch nicht umgesetzt werden kann.

4.2.2.3 Speichersysteme

Vakuolen, in welchen wichtige Enzyme, Elektrolyte, etc. angesammelt werden, gelten als wichtige Zellkomponenten in Pflanzenzellen [15].

Durch ein Wirkstoffreservoir im Kunststoff würde ein Langzeiteffekt der leicht zu reinigenden Oberfläche geschaffen und damit auch die Nachhaltigkeit des Kunststoffprodukts verbessert. Die gespeicherten Silikonverbindungen würden erst nach einer gewissen Zeit oder langsamer an die Oberfläche wandern. So wurde in der Literatur zunächst unter den Stichwörtern „Quellen und Schrumpfen“ recherchiert, um das Prinzip der Wirkstoffaufnahme und -abgabe genauer zu verstehen.

Hierbei waren vor allem wieder die Mechanismen und Strukturen der Stomata interessant. Um den Stoffaustausch der Pflanze mit der Umgebung zu garantieren, haben sich Stomata, bestehend aus paarigen Schließzellen, im Laufe der Evolution auf der Oberfläche von Pflanzenteilen, wie z. B. Blättern, etabliert [16]. Durch das bohnen-/kegelförmige An- und Abswellen der Schließzellen, wird der Wasserhaushalt der Pflanze kontrolliert [16]. Die Form der anschwellenden Schließzellen wird unter anderem durch den Kristallisationsgrad der Zellulose bestimmt [17]. Diese Struktur ist jedoch zu komplex, um sie technisch nachzukonstruieren und in einen Kunststoff einzuarbeiten.

Alternativ wurden Tonminerale recherchiert, plättchenförmige Schichtsilikate in der Tonfraktion des Bodens [18]. Sie sind an der Außenseite negativ geladen und zwischen den Schichten herrschen Abstoßungskräfte [18]. Zur Ladungskompensation

können Wasser und Kationen reversibel aufgenommen werden [19]. Trotz der möglichen Verwendung natürlicher Ressourcen im Kunststoff wurden auch hier weitere Recherchen eingestellt, da die Silikonverbindungen an der Oberfläche der Tonminerale vermutlich chemisch gebunden werden und dadurch nicht mehr als Depot zur Verfügung stehen würden.

Bei der Öffnung und Schließung der Samenschuppen von Kiefernzapfen sind ebenfalls quellfähige Komponenten beteiligt. Die Bewegung ist von den Feuchtigkeitsänderungen in der Umwelt abhängig [20]. Die Ursache für die Bewegung ist eine doppelschichtige Struktur an der Anknüpfstelle der Schuppe am Zapfen, bestehend aus einer aktiven, quellenden und einer passiven, nicht quellenden Schicht. Durch die Aufnahme von Feuchtigkeit werden unterschiedliche Expansionen der miteinander verklebten Schichten hervorgerufen, wodurch es zu einer Beugung der beiden Schichten (Öffnung der Samenschuppe) kommt. Da die Bewegung von Feuchtigkeit abhängig ist, wäre dieser Effekt nach Abstraktion des Vorbilds nur an der Oberfläche des Kunststoffes möglich. Da jedoch eine Beschichtung nicht im Sinne des Teilprojektes ist, wurden keine Versuche durchgeführt.

Die Suche nach quellenden und schrumpfenden Stoffen führte zu Alginatfasern [21]. Alginsäure ist ein strukturgebendes Element in Braunalgen [21]. Dabei handelt es sich um ein hydrophiles Polysaccharid [21]. Daraus produzierte Alginatfasern weisen eine gute Adsorption von Wasser auf, wodurch ein starkes Anschwellen der Fasern hervorgerufen wird [22]. Diese Eigenschaften werden bereits im Bereich der Medizin, der Lebensmitteltechnik und der Textilien genutzt [23] [24] [25].

Aus diesem Grund wurden für folgende Versuche bestimmte Viskosefasern verwendet, welche aus dem nachwachsenden Rohstoff Zellulose bestehen und unterschiedliche Eigenschaften besitzen [26].

Hohlfasern nehmen Flüssigkeiten über Hohlkammern in das Innere der Faser auf. Sie sind daher nicht nur saugfähig, sondern weisen auch ein hohes Rückhaltevermögen auf [27]. Die Hohlkammern könnten somit als Depot dienen.

Bei hydrophoben Fasern [28] ist es wahrscheinlich, dass die Faser mit Silikonverbindungen wechselwirkt und dadurch möglicherweise die Migration dieser verlangsamt. So wäre der schmutzabweisende Effekt durch die Additive über einen längeren Zeitraum gegeben, wodurch die Langlebigkeit und damit auch die Nachhaltigkeit des Kunststoffes verbessert wird. Außerdem würde die Faser so fester in die Kunststoffmatrix eingebaut werden, sodass sich nur kleinere oder keine Kanäle bilden könnten. Dies hätte zur Folge, dass keine oder nur eine gebremste Additivwanderung durch die Kanäle möglich wäre.

Es wurden weitere stoffaufnehmende Komponenten, welche in der Natur vorkommen, gefunden und auf ihre Anwendbarkeit im Kunststoff geprüft. Hydrogele sind Teile von pflanzlichem und tierischem Gewebe [29]. So dienen sie oftmals als Schutzbarriere

von Organen gegenüber Bakterien oder als Schutz vor Austrocknung [29]. Es handelt sich hierbei um vernetzte Makromoleküle, mit zumindest einem Teil hydrophiler Gruppen (z. B. Derivate der Acrylsäure) [29]. Besonders interessant macht sie die Fähigkeit, ihr Volumen durch die Aufnahme von Flüssigkeiten reversibel mehr als zu verdoppeln [29]. Aufgrund der vielseitigen Modifikationsmöglichkeiten und der Biokompatibilität der Hydrogele besitzen sie ein sehr breites Anwendungsspektrum [30] [31]. Für die Versuche wurde zunächst ein Hydrogel auf Acrylamid-Basis verwendet.

Ein weiteres biologisches Vorbild der Speicherung und des Transports von Wirkstoffen liefern Mizellen, bestehend aus Phospholipiden. Unter anderem besteht die Zellmembran von pflanzlichen und tierischen Organismen aus einer Phospholipid-Doppelschicht [32].

Dem biologischen Vorbild folgend wurden Cyclodextrine gefunden. Nach dem Vorbild der Mizellen könnten diese, im Kunststoff integriert, als Speichermedium und Nanocarrier für die Silikonverbindungen dienen. Für die Versuche wurde kostengünstiges β -Cyclodextrin verwendet.

Die Ergebnisse der Potenzialanalyse wurden tabellarisch aufgelistet und stichpunktartig beschrieben. In der Tabelle 1 wurden die erfolgversprechendsten, biologischen Vorbilder und die dafür verwendeten Komponenten zusammengefasst.

Tabelle 1: biologische Vorbilder und ihre technische Umsetzung

Biologisches Vorbild	Umsetzung in der Technik
Kanäle/ Poren in der Zellmembran	Kristalline Mikrozellulosefasern Glasfasern (mit und ohne Schlichte) Trockenkabel, Flachfasern
Vakuolen/ Stomata	Viskosefasern: Hohlfaser und hydrophobe Faser Hydrogel
Phospholipid-Doppelschicht/ Mizellen	β -Cyclodextrine

4.2.3 Versuchsaufbauten

Für die Versuche wurden die Komponenten aus Tabelle 1 mit einzelnen Silikonverbindungen (Additiv 7, Additiv 8 und niedermolekulares Additiv) während des Compoundierprozesses mit ABS vermischt.

Das Granulat wurde in einer Spritzgussmaschine zu Probenplatten verarbeitet. Direkt nach der Herstellung sowie nach 2, 4, und 6 Monaten wurden die Kontaktwinkel gemessen. Aus der ermittelten Oberflächenenergie konnte auf die Migrationsfähigkeit/ -geschwindigkeit der Silikonverbindungen an die Oberfläche geschlossen werden. Durch die Betrachtung des Kunststoffes im Querschnitt und der Oberfläche unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) konnte festgestellt werden, ob und wie die Komponenten strukturell in den Kunststoff eingearbeitet wurden und wie das Additiv verteilt war.

Für die detaillierte Vorgehensweise bei den einzelnen Schritten wird auf den Methodenteil verwiesen, welcher in Laborphase 1 (Kapitel 4.1.1) näher beschrieben wird.

4.2.3.1 Mikrozellulose- und Viskosefasern

Die Mikrozellulose- und die Viskosefasern werden aus Zellulose hergestellt [26]. Zellulose wird von Pflanzen produziert und ist damit ein nachwachsender Rohstoff [33]. Die Verarbeitung ist umweltfreundlich, was die Nachhaltigkeit des verarbeiteten Materials stark verbessern würde. Die Hydrophilie der Zellulose sollte für eine schlechte Anbindung im Kunststoff sorgen. Zusätzlich könnte das Anschwellen von eingearbeiteten Mikrozellulosefasern einen durch Feuchtigkeit (z. B. Regen) gesteuerten Transport von Silikonen an die Oberfläche des Materials hervorrufen.

Die Viskosefasern verfügen neben ihrer Polarität über weitere interessante Eigenschaften.

Das verwendete Trockenkabel ist von Natur aus saugfähig und verfügt über ausgezeichnete Antistatik-Eigenschaften [34]. Eine Depotwirkung wäre hierbei also nicht auszuschließen.

Die verwendeten Flachfasern werden ebenfalls aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt und sind vollständig biologisch abbaubar. Die Fasern enthalten Luftkammern, um beispielsweise in Textilien Wärme zu speichern [35]. Bisher war unbekannt, welche Eigenschaften die Luftkammern haben (hydrophil oder hydrophob) und ob sich diese mit dem Silikon befüllen lassen. Dies sollte experimentell festgestellt werden.

Für die Spaltbildung mithilfe von polaren Mikrozellulosefasern sowie den Viskosefasern wurden je drei ABS-Kunststoffe mit den im Kapitel 4.2.3 genannten Additiven hergestellt. Die hydrophobe Viskosefaser wurde ebenfalls mit den gleichen Silikonanteilen in ABS verarbeitet. Als Vergleichsproben wurden Platten ohne Fasern hergestellt.

4.2.3.2 Glasfasern

Zur Stabilisierung sind Glasfasern als Zusatzkomponenten im Kunststoff bereits etabliert [36]. Um auf die aktuellen Produktionswege in der Industrie einzugehen, wurden zunächst Glasfasern als Hilfsmittel für die Kanalbildung verwendet. In den Versuchen wurden Fasern mit und ohne Schlichte verwendet. Bei der Schlichte handelt es sich um eine Beschichtung der Fasern mit Silikon, welche durch Veresterung mit den OH-Gruppen an der Oberfläche des Glases die Polarität stark senken [37]. Sie soll die Verbindung der Kunststoffmatrix zu den Fasern verbessern. Beim Abkühlen des Kunststoffes sollten sich Kanäle zwischen den polaren Fasern und der Matrix bilden, welche dann zur Migration der Additive beitragen können. Bei den Glasfasern mit Schlichte dürften keine Kanäle auftreten, da eine gute Anbindung der Faser an die Matrix durch den Haftvermittler gegeben sein sollte.

Die unbeschichteten, polaren Glasfasern sollten das ABS abstoßen, wodurch Kanäle um die Fasern herum gebildet werden. Die Schlichte auf den Fasern sollte dagegen für den besseren und festeren Einbau in die Kunststoffmatrix ohne Kanäle sorgen. Es wurden Proben mit 1% sowie mit 2% Glasfaseranteil hergestellt. Die Gewichtsanteile der Silikonverbindungen wurden je nach Anteil der Glasfasern angepasst, sodass der Gesamtanteil der Zusätze in Bezug auf 1 kg ABS immer 5 Gew.-% betrug. Die Glasfasern mit und ohne Schlichte wurden ebenfalls mit den gleichen Anteilen an Silikonverbindungen verarbeitet, wie die Fasern in Kapitel 4.2.3.1. Für die Proben mit 2% Glasfaseranteil wurde eine eigene Vergleichsprobe hergestellt.

4.2.3.3 Viskosehohlfaser

Die Viskosehohlfasern beinhalten Hohlkammern, welche in der Regel mit Wasser befüllt werden können. Das Faservolumen vergrößert sich deutlich. Dieser Vorgang ist reversibel. Die Hohlkammern sollten statt mit Wasser mit niedermolekularen Silikonverbindung befüllt werden. Dafür wurden beide Komponenten miteinander verrührt und anschließend Unterdruck ausgesetzt, um die Hohlkammern der Fasern mit der Silikonverbindung zu füllen. Danach wurde die Suspension in ABS eincompoundiert. Für die Herstellung der Nullprobe wurde der gleiche Anteil an niedermolekularem Silikonadditiv verwendet.

4.2.3.4 Hydrogel

Hydrogele sind für die starke Volumenänderung durch Aufnahme von Flüssigkeiten bekannt [29]. Durch unterschiedliche Stimuli können, die von ihnen aufgenommenen (Wirk-)Stoffe wieder kontrolliert abgegeben werden [29].

Für die Versuche wurde das Hydrogel mit Additiv 7 für einige Zeit verrührt, um die Silikonverbindung aufzunehmen. Danach wurde die Mischung in ABS eincompoundiert. Die Nullprobe enthielt die gleiche Menge Additiv 7, jedoch kein Hydrogel.

4.2.3.5 β -Cyclodextrine

Cyclodextrine sind Oligosaccharide, welche von Mikroorganismen beim enzymatischen Abbau von Stärke synthetisiert werden [38]. Durch ihre zyklische Struktur, der Hydrophobie im Inneren und der Hydrophilie außen, können hydrophobe Stoffe gut in den Ring aufgenommen werden, wodurch ihre Wasserlöslichkeit gesteigert wird [38]. Als wasserlöslicher, biokompatibler Einschließungskomplex werden sie für die Medikation sowie in der Lebensmitteltechnik z. B. für die Verbesserung der Bioverfügbarkeit eines Stoffes verwendet [39] [40] [41].

β -Cyclodextrin wurde in eine 1:1 Mischung bestehend aus niedermolekularem Silikonadditiv und Chloroform (als Lösungsmittel) gegeben und verrührt. In dieser Zeit soll das Cyclodextrin das Additiv einschließen. Anschließend wurde das Chloroform im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde beim anschließenden Compoundiervorgang dem Kunststoff zugegeben.

4.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Oberflächenenergien, welche direkt nach der Herstellung sowie nach 2, 4 und 6 Monaten gemessen wurden, werden im Folgenden dargestellt.

4.2.4.1 Kanäle/Poren

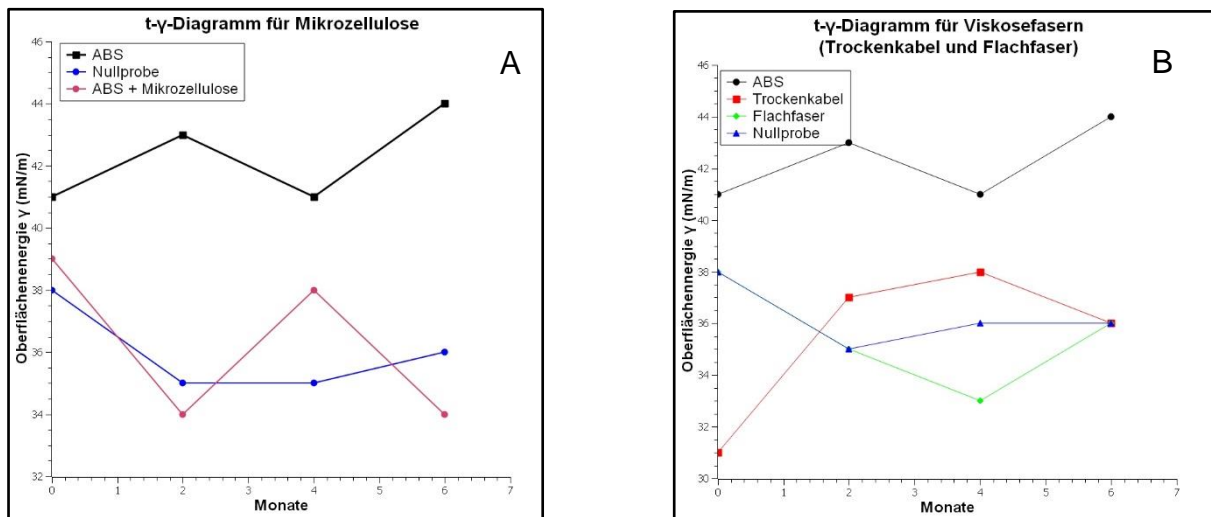


Abbildung 8: Oberflächenenergie Mikrozellulose (A) und Viskosefasern (B)

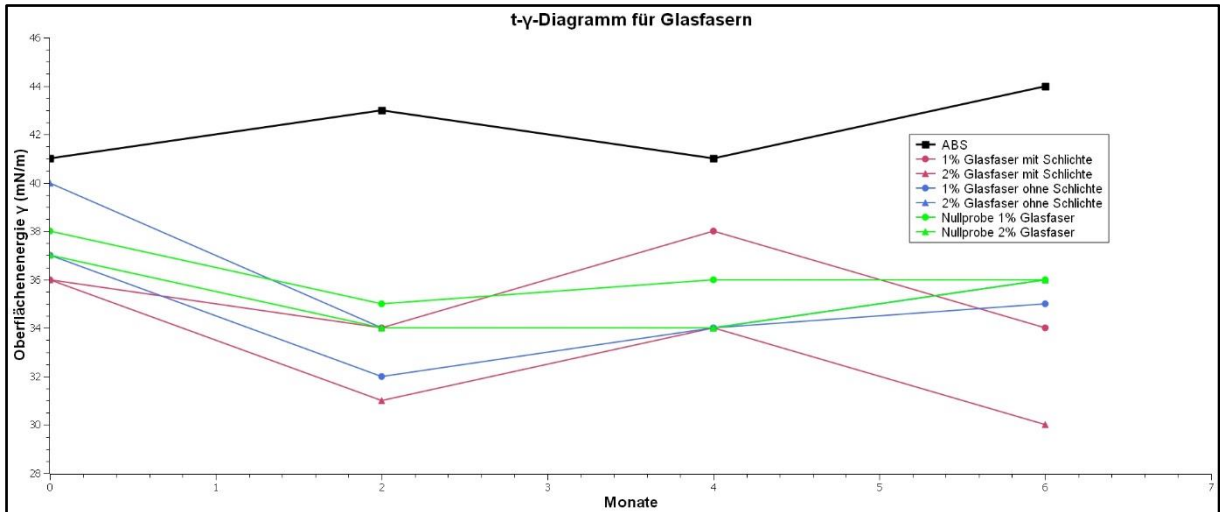


Abbildung 9: Oberflächenenergie von ABS mit Glasfasern

Passive Kanäle in Zellmembranen garantieren einen Austausch ausgewählter Moleküle zwischen den Zellen [8]. Im Kunststoff integrierte Kanäle sollen die Wanderung der Silikonverbindungen an die Oberfläche erleichtern und nach Möglichkeit steuerbar machen. Auf diese Weise könnten Silikonverbindungen durch sich ändernde Umgebungsbedingungen an die Oberfläche transportiert werden, um eine leicht zu reinigende Oberfläche zu erzeugen. Durch eine kontrollierbare Wanderung kann die Langzeitwirkung und damit auch die Langlebigkeit der Funktion im Kunststoff verbessert werden.

Bei den Proben, in welche die Zusatzstoffe (Mikrozellulosefasern, Glasfasern mit/ohne Schlichte, Viskosefasern) zur Kanalbildung eingearbeitet wurden, konnten keine Unterschiede zu den Nullproben bzgl. der zeitlichen Entwicklung der Oberflächenenergie festgestellt werden.

Nur bei der 1%- Mischung mit Glasfasern mit Schlichte nach vier Monaten war eine akzeptable Verringerung der Oberflächenenergie erkennbar. Die Oberflächenenergie der Nullprobe für den Glasfaseranteil von 1% blieb dabei stets konstant. Aufgrund dieser Werte könnte eine verbesserte Migration der Silikonverbindungen vermutet werden. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da die Schlichte in der Regel dafür sorgt, dass die Fasern fester in der Matrix verankert werden. Eine Kanalbildung und somit eine Wanderung durch Kanäle sollte daher ausbleiben. Der Verdacht auf eine Migration wurde verworfen, nachdem die Werte nach 6 Monaten wieder ähnlich zu den Nullprobe waren. Die Frage, wieso ein so deutlicher Unterschied nach vier Monaten bei dieser Probenplatte erkennbar war, blieb ungeklärt. Ein Messfehler als Ursache konnte dabei nicht ausgeschlossen werden.

Beim Brechen der Probenplatten für die REM-Aufnahmen (Anhang A) fiel auf, dass die eingearbeiteten Fasern (mit und ohne Schlichte) überwiegend sauber und ohne Rückstände aus der Kunststoffmatrix gezogen wurden. Des Weiteren waren schmale

Kanäle (ca. 90-500 nm) um die Fasern erkennbar. Somit war die Kanalbildung nachweisbar.

Durch EDX-Messungen konnten bei keiner der Fasern eine Siliziumaufnahme festgestellt werden. Eine bevorzugte Wanderung über die Kanäle an die Oberfläche oder eine Reaktion der Silikonverbindungen mit den Fasern ist daher nicht anzunehmen. Das bedeutet, dass die gebildeten Kanäle um die Fasern herum vermutlich keinen Einfluss auf die Migration der Silikonverbindungen an die Oberfläche hatten. Möglicherweise waren die gebildeten Kanäle zu eng für die Silikonverbindungen oder nicht senkrecht zur Oberfläche gerichtet, sodass die Spalten ein Hindernis darstellten. Aufgrund der Ergebnisse konnte keine Steuerung der Silikonwanderung erreicht werden.

4.2.4.2 Vakuolen/Stomata

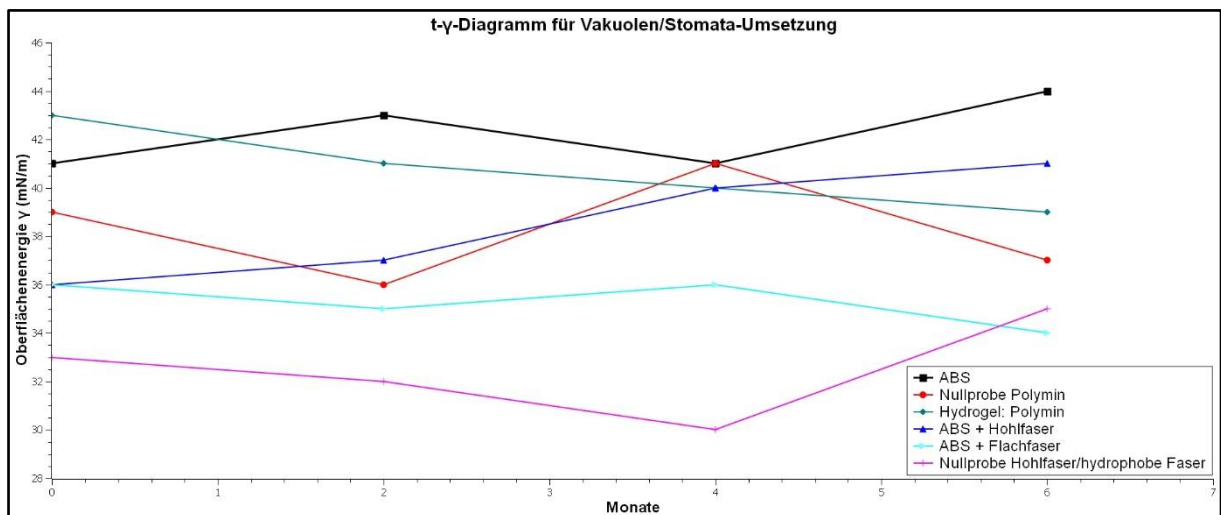


Abbildung 10: Oberflächenenergie von ABS mit Hydrogel, Flach- und Hohlfasern

Dem Vorbild der Vakuolen für die Akkumulation von Stoffen folgend, wurden technische Versuche durchgeführt, um ein Speicherdepot zu bilden, in dem die gewünschten Additive angesammelt und nach einer gewissen Zeit wieder abgegeben werden können.

Für die gezielte Aufnahme und Abgabe wurden die Schließzellen (Stomata) als Vorbild der Natur herangezogen und dementsprechend quellfähige Komponenten (Viskosehohl- und flachfasern, Hydrogel) in den Versuchen verwendet. Die Zugabe von Komponenten, welche auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen produziert wurden, würde die umweltfreundliche und nachhaltige Produktion des Kunststoffes fördern.

Die Kammern der Hohlfaser ließen sich nicht mit den Silikonverbindungen befüllen. Dies lag möglicherweise an der Polarität im Inneren der Hohlkammern oder der Molekülgröße der Silikonverbindungen.

Bei den REM-Aufnahmen (Anhang A) fiel auf, dass die Fasern zusammengedrückt und nicht befüllt eingearbeitet wurden. Ebenfalls konnte keine Aufnahme von Chloroform oder NaCl durch die Fasern nachgewiesen werden. Das deutet darauf hin, dass selbst eine leichte Modifizierung der verwendeten Silikonverbindung nicht für eine Aufnahme in die Hohlkammern ausreichend wäre. Möglicherweise würde ein erhöhter polarer Anteil in einer Silikonlösung zu einer besseren Aufnahme führen. Es ist auffällig, dass sich Spalten um die Fasern, welche im Kunststoff eingearbeitet waren, gebildet haben, die demnach als Kanäle für die Wanderung der Silikonverbindungen dienen könnten. Die Oberflächenenergie wurde mit der Zeit immer höher und die Oberfläche dadurch weniger schmutzabweisend. Somit gab es keine Migration der Silikonverbindungen.

Die Viskoseflachfasern haben hydrophobe Eigenschaften, weswegen sie mit den Silikonverbindungen im Kunststoff wechselwirken und auf diese Weise ein Speicherdepot bilden sollten. Aufgrund der Hydrophobie wurden die Fasern fester in die Matrix eingebaut, so dass sich keine Kanäle um die Fasern herum bildeten. Die Oberflächenenergie war im zeitlichen Verlauf ähnlich der Nullprobe.

Bei den REM-Aufnahmen (Anhang A) konnten Silikonablagerungen auf den Fasern erkannt werden. Demnach gab es Wechselwirkungen zwischen den Additiven und den Fasern. Eine Art Speicherdepot wurde also erreicht, jedoch zeigte dies keine Auswirkungen auf die Oberflächenenergie. Es ist bisher noch unklar, ob die Flachfasern selbstständig an die Oberfläche wandern, oder ob sich die Silikonverbindungen nach einer gewissen Zeit von den Fasern wieder ablösen.

Die Einarbeitung des Hydrogels führte zu keiner Bildung eines Speicherdepots. Dieses konnte trotz langer Einwirkzeit kein niedermolekulares Additiv aufnehmen, da es vermutlich nur polare Substanzen absorbieren kann. Durch eine EDX-Messung konnte nur wenig Silizium am eingearbeiteten Hydrogel identifiziert werden. Die Oberflächenenergie war im zeitlichen Verlauf stets etwas höher als die der Nullprobe, wodurch der schmutzabweisende Effekt an der Oberfläche der Probenplatten schwächer war. Vermutlich müsste eine wässrige Silikonlösung verwendet werden, damit die Silikonverbindungen durch die polaren Anteile in der Lösung leichter durch das Hydrogel aufgenommen werden können. So könnten diese Komponenten, eingearbeitet im Kunststoff, durch das Aufquellen als Speicherdepot für Silikonverbindungen eingesetzt werden.

4.2.4.3 Phospholipid-Doppelschicht/Mizellen

Bei Phospholipiden handelt es sich um Fette, welche einen hydrophilen „Kopf“ und einen lipophilen „Schwanz“ besitzen [32]. In wässriger Umgebung ordnen sie sich zu einem Ring (außen hydrophil, innen lipophil), einer Mizelle, an. So können lipophile Moleküle im Inneren der Mizellen aufgenommen werden. Dieses Prinzip wird in der Medizin verwendet, aber auch bei Waschmitteln, um lipophile Verunreinigungen von Textilien oder Geschirr zu entfernen [42] [43].

Die Compounds mit 5 Gew.-% β -Cyclodextrin ließen sich auch nach intensiven Versuchen nicht im Spritzguss verarbeiten. Daher liegen keine Ergebnisse für diesen Versuchsteil vor.

4.2.4.4 Klimawechseltests

Analog zu 4.1.4 wurden für ausgewählte Compounds Klimawechseltests durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11 dargestellt.

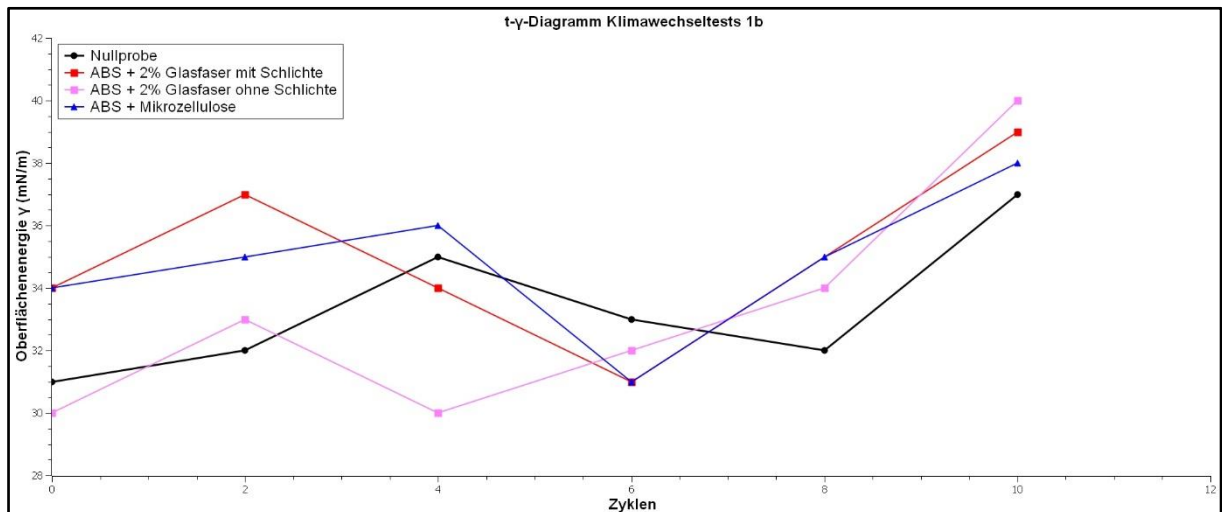


Abbildung 11: Oberflächenenergie bei Klimawechseltest, Laborphase 1b

Beim Klimawechseltest wurde ersichtlich, dass sich die Oberflächenenergie der mit Fasern versetzten Proben fast analog zur Nullprobe verhält. Dies lässt darauf schließen, dass es im Material zu keiner Depotwirkung kam. Auch eine Steuerung der Migrationsgeschwindigkeit war nicht ersichtlich.

4.3 Arbeitspaket 3: Laborphase 2

Auf Basis der Ergebnisse in Laborphase 1 wurden die vier besten Additivkombinationen ausgewählt und weitere Versuche bezüglich Materialeigenschaften und Anwendung in der Produktion und im Realeinsatz vorgenommen. Aufgrund der Verschiebungen wegen Corona und der Komplexität aktiver Stofftransporte und natürlicher Speichervorgänge, konnte kein Material aus Laborphase 1b in die Laborphase 2 übernommen werden.

4.3.1 Plattenhaftung

Das endgültige Produkt soll in einem Mehrschichtaufbau unter anderem aus ABS (Trägerschicht, Depot) und PMMA (Schutz- und Funktionsschicht) verarbeitet werden. Hierzu ist es notwendig, dass die verschiedenen Kunststoffe heiß miteinander verbun-

den werden können und eine hohe Verbundfestigkeit aufweisen. Um dies zu überprüfen, wurde das ABS-Compound mit der niedrigsten Oberflächenenergie (ABS + Additiv 8) mit Hilfe eines Heißluftföns mit einer PMMA-Platte verschweißt und bei Zugversuchen nach 1, 2 und 4 Monaten wieder getrennt. Als Vergleichsprobe diente reines ABS, verschweißt mit PMMA.

Bei allen Zugversuchen trat vor Versagen der Verschweißung eine Zerstörung der PMMA- oder ABS-Platte ein. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Haftung für ein Multilayercompound mehr als ausreichend ist. Bei der nachträglichen manuellen Trennung der Platten wurden sowohl bei ABS als auch bei PMMA auf den Verbundseiten Silikonrückstände erkannt. Das PMMA wies dort eine leichte Verbesserung der Oberflächenenergie auf, was auf eine langsame Migration über die Grenzflächen hinweg schließen lässt.

4.3.2 Top 4 – Entwicklung nach 14 Monaten

Aufgrund von Lieferengpässen mussten für die Probe mit Additiv 8 eine 3%-Mischung statt einer 5%-Mischung verwendet werden. Fehlende Messwerte sind auf eine Schließung der Hochschule aufgrund der Corona-Pandemie zurückzuführen.

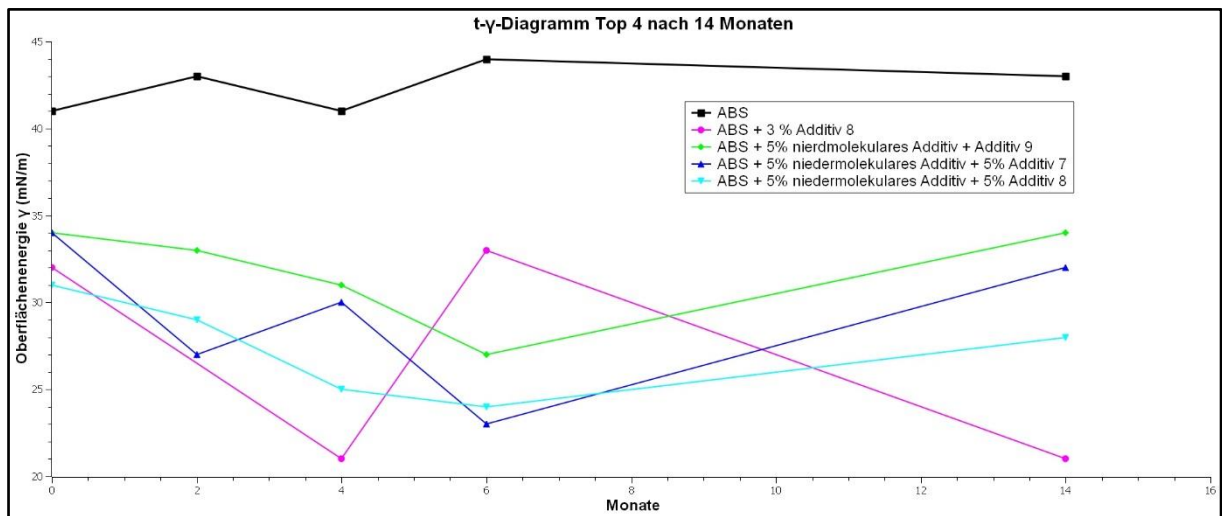


Abbildung 12: Oberflächenenergie der Top 4 nach 14 Monaten

In Abbildung 12 ist zu erkennen, dass sich die Oberflächenenergie aller Compounds mit niedermolekularen Additiven nach 14 Monate leicht verschlechtert haben. Bei der 3%-Mischung mit Additiv 8 war der Wert nach 14 Monaten jedoch annähernd bei 50% von reinem ABS. Der Ausreißer bei 6 Monaten konnte nicht erklärt werden. Ein Messfehler konnte nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund dieser Daten konnte man davon ausgehen, dass bei Additiv 8 eine Depotwirkung auftritt, welche das Silikon fortlaufend an die Oberfläche abgibt.

4.3.3 Medienbeständigkeit

Um festzustellen, ob die Compounds für einen Außeneinsatz an Fahrzeugen in Frage kommen, wurde von der Firma Parat ein Medienbeständigkeitstest an den Top 4 ABS-Spritzgussplatten durchgeführt.

Bei der Medienbeständigkeitsprüfung wurde ein saugfähiges, mit der jeweiligen Chemikalie getränktes Tuch für 30 Minuten auf die Spritzgussplatte gelegt. Anschließend wurde das Tuch entfernt und die Rückstände mit Wasser und handelsüblicher Seife abgewaschen. Die Oberfläche wurde auf optische Veränderungen untersucht.

Die einzelnen Ergebnisse und Bilder befinden sich in Anhang B. Auf den Bildern (Abbildung B1 im Anhang B) ist gut zu erkennen, dass alle Materialien nur auf zwei Testflüssigkeiten reagierten. Schwach auf Scheibenreiniger und stark auf Bremsflüssigkeit. Beides war bei ABS zu erwarten. Im Hinblick einer Verwendung in einem Mehrschichtaufbau mit einer PMMA-Deckschicht sind diese Ergebnisse akzeptabel.

4.3.4 Extrusionsfolie

Um eine Depotwirkung und einen Oberflächeneffekt auch bei anderen Herstellungsarten und bei dünneren Schichten nachweisen zu können, wurden von einem Zulieferer der Firma Parat Gießfolien mit einer Dicke von ca. 400 µm hergestellt. An diesen Folien wurden Klimawechseltests durchgeführt. Hergestellt wurden zwei Vergleichsproben (ABS, PMMA), eine PMMA-Folie mit 5 Gew.-% niedermolekularem Additiv sowie eine Folie mit 5 Gew.-% Additiv 8 und zwei Folien mit 5 Gew.-% niedermolekularem Additiv je einmal 5 Gew.-% Additiv 7 und einmal 5 Gew.-% Additiv 9.

An allen Proben wurde ein Klimawechseltest analog zu Kapitel 4.1.4 durchgeführt (Abbildung 1).

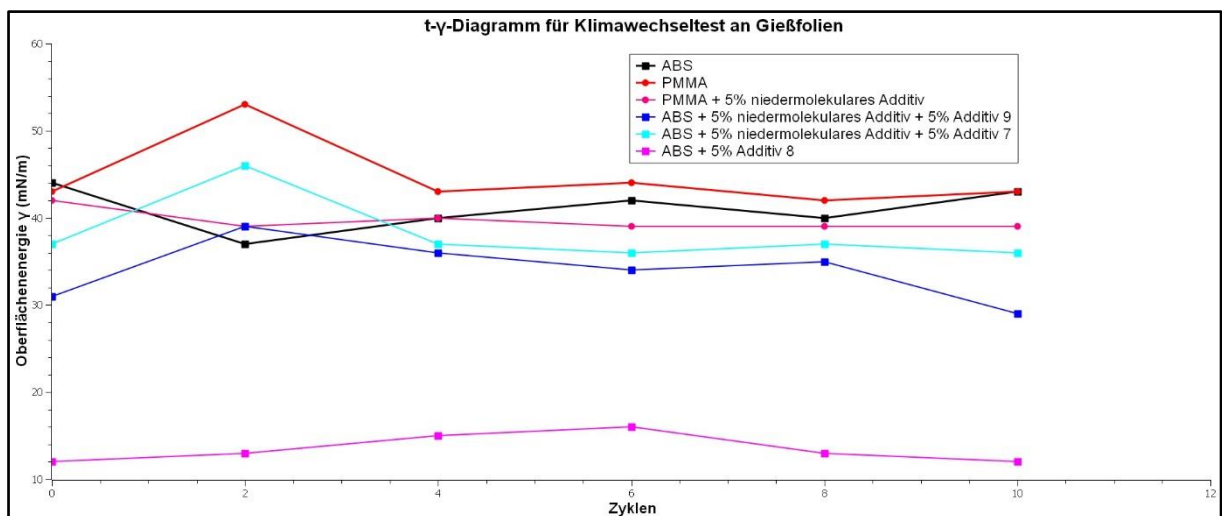


Abbildung 13: Oberflächenenergie Extrusionsfolien beim Klimawechseltest

Beim Klimawechseltest war zu erkennen, dass alle Compounds einen relativ gleichmäßigen Verlauf nahmen. Dies deutet auf eine Depotfunktion hin. Die Werte bei den Mischungen mit niedermolekularem Additiv lagen sehr nahe an der ABS-Folie. Dies könnte bedeuten, dass ein Großteil der Additive bereits bei oder nach der Herstellung verloren ging und diese nur langsam nachmigrierten. Am auffälligsten war die Folie mit Additiv 8. Sie wies über den gesamten Verlauf eine Reduzierung der Oberflächenenergie im Vergleich zum reinen ABS von 92 bis 95% auf. Dabei schien sowohl die Depotwirkung als auch das Migrieren des Silikons an die Oberfläche sehr gut zu funktionieren.

4.3.5 Grenzflächenmigration

Zur Untersuchung der Grenzflächenmigration zwischen den Folien wurde die reine PMMA-Gießfolie unter Zuhilfenahme eines Heißluftföhns mit der ABS-Gießfolie mit 5 Gew.-% Additiv 8 verschweißt. An diesem Zweischichtaufbau wurde ein Klimawechseltest (Kapitel 4.1.4) durchgeführt. Die Oberflächenenergien wurden jeweils auf der ABS- und auf der PMMA-Seite gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 dargestellt.

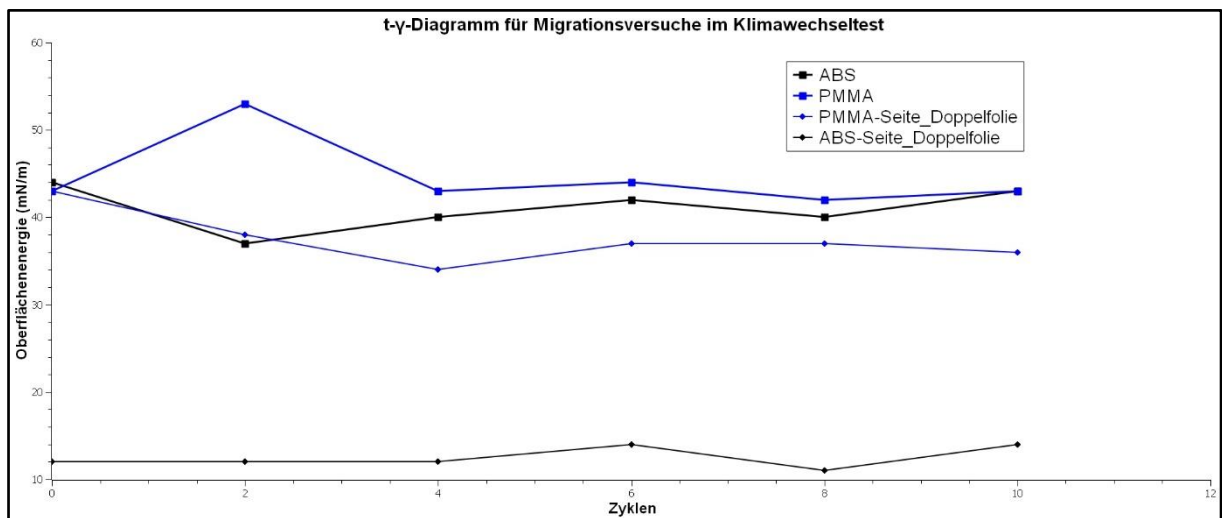


Abbildung 14: Oberflächenenergien einer Doppelschichtfolie (Migrationsversuch) beim Klimawechseltest

Während die Oberflächenenergie in der ABS-Schicht annähernd konstant blieb, war ein Absinken der Oberflächenenergie an der PMMA-Schicht bereits nach zwei Zyklen bemerkbar. Nach dem 4. Zyklus stellte sich eine konstante Oberflächenenergie ein, welche ca. 5% unter der des reinen PMMA lag. Dies deutet darauf hin, dass eine stetige Migration über die Grenzflächen von ABS und PMMA stattfand und somit das ABS als Depot für die PMMA-Schicht fungieren kann.

4.3.6 Reinigungsversuch

Der Reinigungsversuch wurde in Anlehnung an die österreichische Norm ÖNorm B 5106 „Abwasserverhalten von Reinigungs- oder Pflegemitteln in Fahrzeug-Waschanlagen und Waschplätzen für die Außenreinigung von Kraftfahrzeugen mit nicht oder gering ölbehafteten Oberflächen - Anforderungen und Prüfung, Normkennzeichnungen“ angelehnt. Hierzu wurde ein in der Norm definierter Schmutz aus Fetten, Ölen, Gesteinsmehl, Metallen und Aktivkohle hergestellt. Dieser wurde auf verschiedene Arten (sprühen, pinseln, tropfen) auf definierten Flächen auf den Probenfolien und Platten aufgetragen und eingetrocknet. Die Reinigung erfolgte bei den Folien nach Norm mit einem vordefinierten Schwamm. Bei den Platten erfolgt die Reinigung anwendungsnah mit einer Gießkanne mit definierten Auslässen, um Regen zu simulieren. Die Auswertung soll unter dem Lichtmikroskop erfolgen, indem auf einer vordefinierten Fläche ein Schwarz-/weiß- Kontrastbild erstellt und der Schwarzanteil mit einem Bild einer beim Schmutzauftrag abgeklebten Fläche verglichen wird. Zum Zeitpunkt dieses Berichts befinden sich die Probenplatten in der Reinigungsphase.

4.4 Arbeitspaket 4: Technikumsphase

Aufgrund des Screenings in der Laborphase 1 und insbesondere der Ergebnisse in der Laborphase 2 wurde das Additiv 8 für weitere Versuche in der Technikumsphase ausgewählt. Es zeigt sowohl eine starke Absenkung der Oberflächenenergie bei ABS als auch Migrationsfähigkeit und eine lange Verweildauer als Reserve.

Für die Außenversuche wurden bei einem Zulieferer der Firma Parat großformatige Mehrschicht-Extrusionsplatten hergestellt. Hergestellt wurden Verbünde, aus additiviertem ABS mit einer PMMA-Deckschicht und mit additiviertem ABS mit einer additivierten PMMA-Deckschicht in der Farbe Weiß. Bei der Musterherstellung konnte der exakte Farbton für Parat nicht ganz erreicht werden, der Zulieferer sieht darin jedoch für die Serienfertigung kein Problem. Eine weitere Schwierigkeit war das Anbringen der Schutzfolie. Aufgrund der geringen Oberflächenenergie gab es keine Haftung des Klebers. Ein positiver Nebeneffekt der Additivierung des PMMA mit Additiv 8 war, dass die Deckschicht bei ersten Versuchen beim Zulieferer kratzfester war als die übliche Deckschicht. Außerdem konnten die Verarbeitungstemperaturen im Schnitt um mehr als 10 K gesenkt werden.

Zum Zeitpunkt dieses Berichts befinden sich die Musterplatten bei der Firma Parat und werden zu Tiefziehteilen weiterverarbeitet. Diese werden dann an der TH Deggendorf untersucht und auf einem Außenbewitterungsstand ausgestellt. Ein Teil der Tiefziehteile wird als Spoiler an Wohnwägen eingesetzt und währenddessen weiter beobachtet.

5 Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts

17.10.2019 Projektvorstellung/Vortrag; Fachtagung BayBionik, Bionicum Nürnberg

13.12.2019 Projektvorstellung/Projektmarktplatz; kick-off BayBionik, Bionicum Nürnberg

13.02.2020 Vortrag beim Ideenforum Bionik; Bionicum Nürnberg

24.03.2021 Vortrag beim Ideenforum, Bionicum Nürnberg, Virtuell

11.08.2021 Kurzvideo auf der Facebookseite des TC Freyung

27.10.2021 Projektvorstellung im Planetarium Nürnberg als Teil einer Vortragsreihe

2022: Video für das Hochschulprojekt TRIO (noch nicht veröffentlicht, 20.01.22)

6 Zusammenfassung und Ausblick

Durch das Screening vieler verschiedener Silikone konnte ein Additiv identifiziert werden, das sowohl eine leicht zu reinigende Oberfläche als auch eine Depotwirkung erzielt. Eine Kombination aus Additiven mit kurzen und langen Ketten führte zu einer Verbesserung einzelner, Funktionsschichten bildender Additive.

Die Umsetzung der Vorbilder aus der Natur funktionierte teilweise. Es konnten Kanäle im Kunststoff gebildet, jedoch keine Wanderung durch die Kanäle beobachtet werden. Eine gesteuerte Migration an die Oberfläche ist aufgrund der Ergebnisse vorerst unwahrscheinlich. Die Bildung eines Wirkstoffreservoirs konnte nur bei der Einarbeitung hydrophober Fasern erreicht werden. Jedoch wurde der Effekt einer schmutzabweisenden Oberfläche auch hier noch nicht erreicht.

Die Ergebnisse sind vielversprechend, da bereits Kanäle im Kunststoff gebildet werden konnten und hilfreiche Ergebnisse für die Bildung eines Speicherdepots vorliegen. Jedoch sind noch zusätzliche Recherchen und Experimente für die erfolgreiche Implementierung der biologischen Prinzipien notwendig. Nur so kann ein nachhaltiges Kunststoffprodukt entwickelt werden, bei dem der schmutzabweisende Effekt an der Oberfläche selbstständig und gesteuert wiederhergestellt und demnach ein zusätzlicher Beschichtungsschritt mit umweltgefährlichen Stoffen vermieden werden kann.

Am Ende wurde, auf Grund der sehr guten Ergebnisse und der einfacheren Verarbeitbarkeit ein Silikonadditiv ausgewählt, welches sowohl eine Depotfunktion als auch die Prämisse einer stark reduzierten Oberflächenenergie erfüllte. Weitere Effekte des gewählten Compounds waren eine verbesserte Kratzfestigkeit von PMMA und eine Reduzierung der Verarbeitungstemperaturen.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass durch die Selbstorganisation einer leicht zu reinigenden Oberfläche sowohl Rohstoffe als auch Energie und die damit verbundenen Kosten eingespart werden können. Ein zusätzlicher Verfahrensschritt, wie die Lackierung mit einem Funktionslack, kann ebenfalls eingespart werden.

Die bionischen Ansätze aus Laborphase 1b zeigen Potential auf und sollten daher weiterverfolgt werden.

Literaturverzeichnis

- [1]K. Wanieck, P.-E. Fayemi, N. Maranzana, C. Zollfrank, S. Jacobs: Biomi-metic and Nanobiomaterials. *In: Bioinspired* (2017), Heft 6, S. 53.
- [2]P. E. Fayemi, K. Wanieck, C. Zollfrank, N. Maranzana, A. Aoussat: Bioinspir. Bio-mim (2017), Heft 12, S. 11002.
- [3]Kaelble, D.H.: Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *In: J. Adhesion* (1970), Heft 2, S. 66-81.
- [4]Owens, D.; Wendt, R.: Estimation of the Surface Free Energy of Polymer. *In: J. Appl. Polym. Sci* (1969), Heft 13, S. 1741-1747.
- [5]Rabel, W.: Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. *In: Farbe und Lack* (1971), Heft 77,10, S. 997-1005.
- [6]Ström, G.e.a.: Contact Angles, Work of Adhesion, and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface. *In: Journal of Colloid Interfacial Science* (1987), Heft 2, S. 352-361.
- [7]Credi, A. *In: Angewandte Chemie* (2019), 131, 4152.
- [8]A. M. Katz, F. C. Messineo, L. Herbette: *Circulation* (1982), Heft 1, S. 65.
- [9]Schulz, G. *In: Current Opinion in Structural Biology* (1996), S. 485-490.
- [10]W. Zhang, Q. Zhao und J. Yuan. *In: Angewandte Chemie* (International ed. in English) (2018), 57, 6754-6773.
- [11]C. Popp, M. Burghardt, A. Friedmann, M. Riederer. *In: J Exp Bot* (2005), 56, 2797-2806.
- [12]J. M. Wigzell, R. C. Racovita, B. G. Stentiford, M. Wilson, M. T. Harris, I. W. Fletcher, D.P.K. Mosquin, D. Justice, S. K. Beaumont, R. Jetter und J.P.S. Badyal: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.
- [13]Plowden, C.: *Economic Botany*.
- [14]E. Werker, A.F. *In: Botanical Journal of the Linnean Society* (1969), Heft 62, S. 379-411.
- [15]Marty: *The Plant cell* (1999), Heft 11, S. 587-600.
- [16]Buckley, T.N.: *The New phytologist*.

-
- [17] *I. Shtein, Y. Shelef, Z. Marom, E. Zelinger, A. Schwartz, Z. A. Popper, B. Bar-On und S. Harpaz-Saad: Annals of botany. In: , 2017, 119, 1021-1033.*
- [18] *Jasmund, K.: Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt. Dietrich Steinkopff, Heidelberg, 1993.*
- [19] *T. J. Tambach, E. J. M. Hensen und B. Smit. In: J. Phys. Chem. B (2004), Heft 108, S. 7586-7596.*
- [20] *E. Reyssat, L. Mahadevan, J. R. Soc. In: Interface (2009), Heft 6, S. 39.*
- [21] *Sigma-Aldrich: Natriumalginat aus Braunalgen Medium viscosity. Sigma-Aldrich, Natriumalginat aus Braunalgen Medium viscosity https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sigma/a2033?cm_sp=Insite-_-caContent_prodMerch_gru-CrossEntropy-_-prodMerch10-2 [Zugriff am: 21.6.2021].*
- [22] *W. Wang, C. Xiang, Q. Liu, M. Li, W. Zhong, K. Yan und D. Wang. In: J. Mater. Chem. A (2018), Heft 6, S. 22599-22608.*
- [23] *J. Sun, H.T. In: Materials (2013), Heft 6, S. 1285-1309.*
- [24] *Rinaudo, M. In: TIP (2014), Heft 17, S. 92-96.*
- [25] *J. Li, J. He, Y. Huang. In: International journal of biological macromolecules (2017), Heft 94, S. 466-473.*
- [26] *Press, C.R.: Regenerated cellulose fibres, 2001.*
- [27] *Kelheim Fibres: Viskosefaser Bramante. Kelheim Fibres, 2021, <http://kelheim-fibres.com/viskosefaser/bramante/>.*
- [28] *Kelheim Fibres: Viskosefaser Olea. Kelheim Fibres, 2021, <http://kelheim-fibres.com/viskosefaser/olea/>.*
- [29] *J. Thiel, G. Maurer, J. M. Prausnitz. In: Chemie Ingenieur Technik (1995), Heft 12, S. 67.*
- [30] *Kopeček, J. In: Journal of polymer science. Part A, Polymer chemistry (2009), Heft 47, 5929-2946.*
- [31] *J. Ma, X., Y. Bao. In: RSC Adv (2015), Heft 5, S. 5974-5975.*
- [32] *Bretscher, M.S. In: Science (1973), Heft 181, S. 622-629.*
- [33] *I. Shtein, Y. Shelef, Z. Marom, E. Zelinger, A. Schwartz, Z. A. Popper, B. Bar-On, S. Harpaz-Saad. In: Annals of Botany (2017), Heft 6, S. 119.*
- [34] *Kelheim Fibres GmbH: Viskosefaser DANUFIL® Kurzstapel. Kelheim Fibres GmbH, 2021, <http://kelheim-fibres.com/viskosefaser/danufil-kurzstapel/>.*

-
- [35] *Kelheim Fibres GmbH*: Viskosefaser VILOFT® Stapelfaser. Kelheim Fibres GmbH, <http://kelheim-fibres.com/viskosefaser/viloft-stapelfaser/> [Zugriff am: 21.6.2021].
- [36] *EPO - European publication server*: Glasfaserverstärkte ABS-Formmassen. EPO - European publication server, <https://data.epo.org/publication-server/document?iDocId=236361&iFormat=2> [Zugriff am: 16.8.2021].
- [37] *Teschner, R.*: Glasfasern. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2019.
- [38] *S. V. Kurkov, T. Loftsson*. In: International journal of pharmaceutics (2013), Heft 453, S. 167-180.
- [39] *G. Tiwari, R. Tiwari, A. K. Rai*. In: Journal of pharmacy & bioallied sciences (2010), Heft 2, S. 72-79.
- [40] *A. Gonzalez Pereira, M. Carpena, P. García Oliveira, J. C. Mejuto, M. A. Prieto, J. Simal Gandara*. In: International journal of molecular sciences 39 (2021), Heft 22.
- [41] *H.-J. Buschmann, E.S.* In: Journal of cosmetic science (2002), Heft 53, S. 185-191.
- [42] *S. Shailesh, S. Neelam, Sundeep K., G. GD.* In: Journal of Pharmacy Research (2009), S. 1163-1167.
- [43] *M. Nur-E-Alam, M. M. Islam, M. N. Islam, F. R. Rima, M. N. Islam*. In: Environmental science and pollution research international (2016), Heft 23, S. 5468-5476.

Anhang A

Anhand der REM-Aufnahmen konnten die Querschnitte der einzelnen Probenplatten im Detail angeschaut werden (Abbildung A1).

Bei der Vorbereitung der Hydrogel-Proben für die REM-Aufnahmen fand eine starke Ausgasung statt, sodass das Hydrogel nur im ungequollenen Zustand betrachtet werden konnte. Die Ursache der Ausgasung blieb bislang ungeklärt.

Bei allen Probenplatten sind Kanalbildungen um die Fasern (ca. 90-500 nm) herum erkennbar, außer bei denen, bei welchen Olea-Fasern sowie Glasfasern mit Schlichte eingearbeitet wurden.

Mithilfe von EDX-Messungen konnten einzelne Komponenten identifiziert werden. Nur auf den Olea-Fasern konnten Silizium-Atome nachgewiesen werden. Bei den restlichen Probenplatten wurden keine Rückstände der Additive identifiziert.

Um die Aufnahme von Flüssigkeiten in die Hohlräume der Bramante-Fasern zu untersuchen, wurden diese Fasern exemplarisch mit einer gesättigten NaCl-Lösung sowie mit Chloroform behandelt und diese Proben im REM angeschaut. Eine Benetzung der Fasern durch NaCl wurde beobachtet, jedoch nur auf der Außenseite. Generell konnte kein Chloroform an den Fasern gefunden werden. Vermutlich konnte keine der beiden Substanzen durch die Hohlkammern ins Innere der Faser aufgenommen werden.

Abbildung A1: REM-Aufnahmen der Probenplatten. Die Abbildungen zeigen REM-Aufnahmen von den Querschnitten der einzelnen Probenplatten.

A: Mikrozellulosefasern im Kunststoff; B: Glasfasern ohne Schlichte im Kunststoff; C: Trockenkabel im Kunststoff; D: Hydrophobe Faser im Kunststoff; E: Hohlleiter im Kunststoff; F: Flachfaser im Kunststoff; G: Hydrogel im Kunststoff

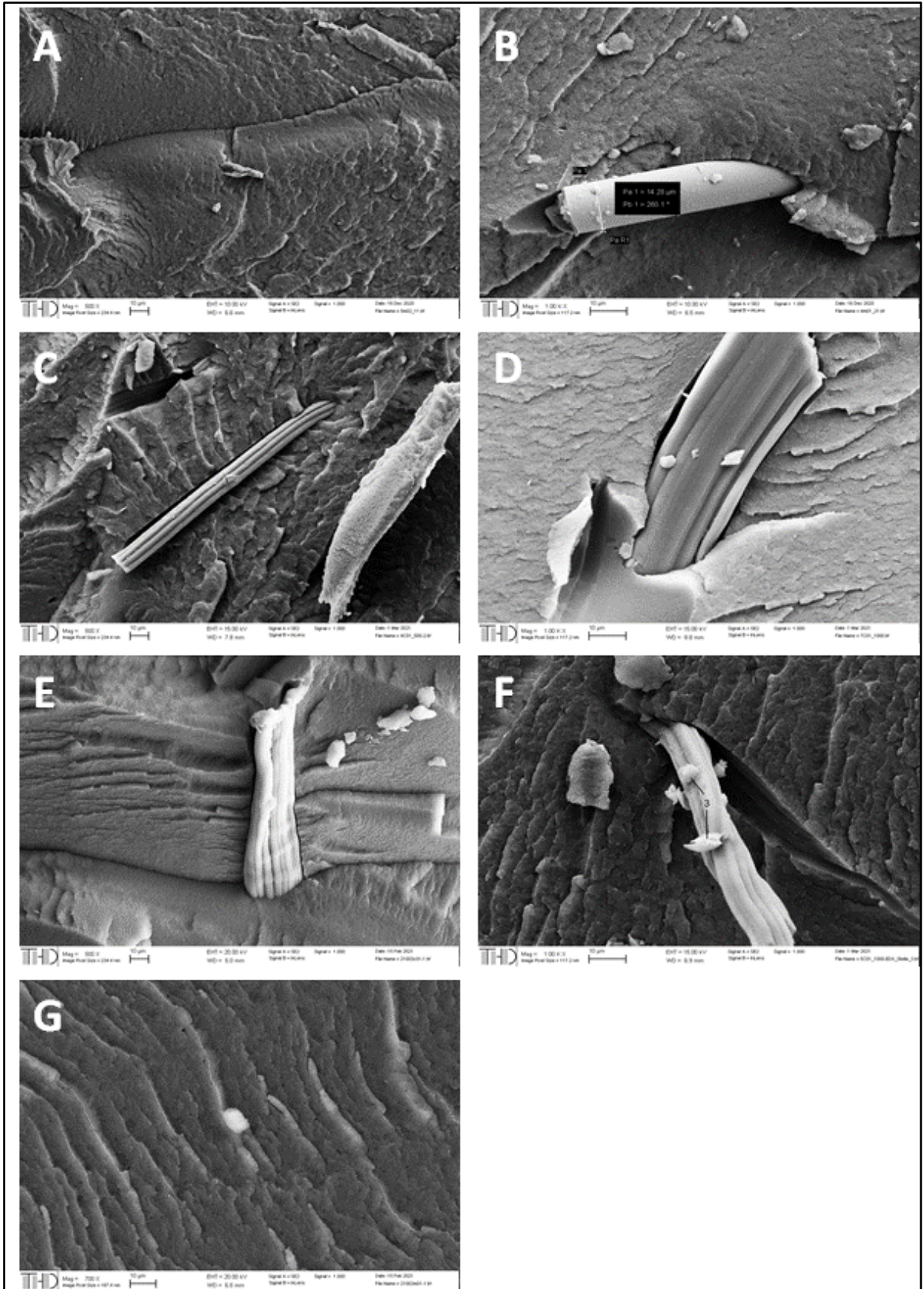


Abbildung A1

Anhang B

Die folgende Tabelle (Tabelle B1) zeigt die Ergebnisse der Medienbeständigkeitsprüfung.

Tabelle B1

	Additiv 8	Niedermol. Additiv + Ad- ditiv 9	Niedermol. Additiv + Ad- ditiv 7	Niedermol. Additiv + Ad- ditiv 8
1. Benzin	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert
2. Diesel	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert
3. Bremsflüssigkeit	deutliche Veränderung	deutliche Veränderung	deutliche Veränderung	deutliche Veränderung
4. Öl / Super HDT	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert
5. Öl / D10W40	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert
6. Öl / D30	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert
7. Ammonium Nitrat	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert
8. Batteriesäure	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert
9. Scheibenreiniger	geringfügige Veränderung	geringfügige Veränderung	geringfügige Veränderung	geringfügige Veränderung
10. Schmierfett	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert
11. Kühlerfrostschutz	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert

Die folgende Grafik (Abbildung B1) zeigt die Ergebnisse der Medienbeständigkeitsprüfung.

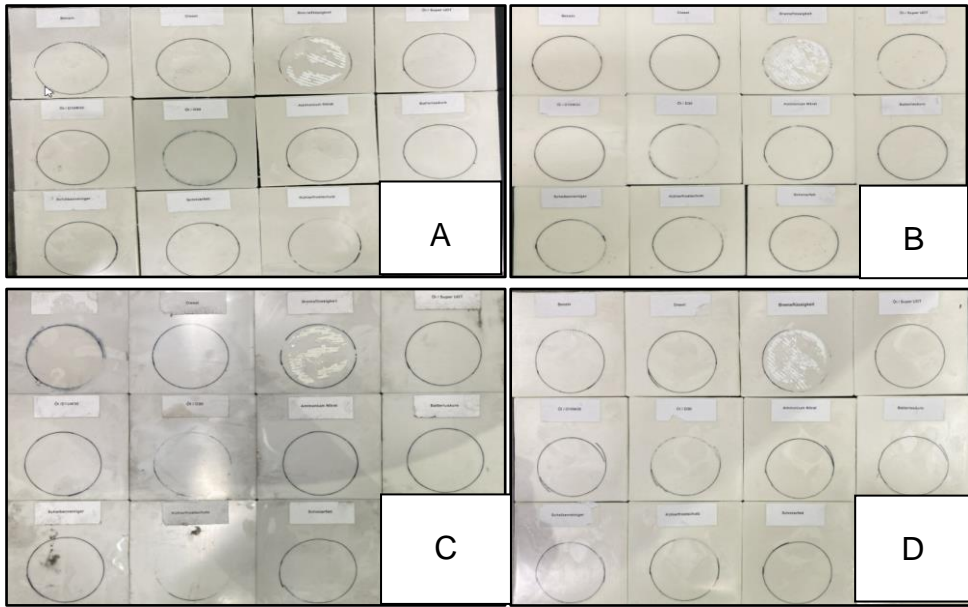


Abbildung B1