

Eisabweisende Mikrogel-basierte Textilbeschichtungen

Inga Litzen, Steven Zimmer, Jacek Walkowiak, Meike Emondts, Philippe Schumacher,
Isabel Sommerfeld, Thomke Belthle, Marta Santi, Robert Kaufmann, Andrij Pich

DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien e.V., Aachen

Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen des Antilce Projektes wurden Mikrogel als Eis-abweisende Beschichtungen für Polymer-Folien und Textilien eingesetzt. Hierzu konnten wir die Beschichtungen auch auf Stoffen und Planen unserer Partner aus der Industrie anwenden

Die Ziele des Projektes waren hierbei an Meilensteinen orientiert, welche die Synthese von geeigneten, wasser-bindenden, Mikrogelen, sowie die Optimierung und Charakterisierung der Beschichtung ausgewählter Materialien umfassen. Zudem war die Entwicklung einer belastbaren Messmethode und Nachweis der Eis-abweisenden Eigenschaften an der Oberfläche ein zentraler Baustein des Projektes. Die Entwicklung einer Strategie zum Recycling von Beschichtung und Substrat wurde ebenfalls angestrebt.

Zunächst wurden verschiedene Mikrogel basierend auf dem biokompatiblen Monomer *N*-Vinylcaprolactam (VCL) hergestellt, wobei unterschiedlichen Co-Monomeren integriert wurden, die die Koordination von Wasser ermöglichen. Da sich für Mikrogel mit dem Co-Monomer 1-Vinyl-3-methylimidazolium (VIM⁺) besonders vielversprechende Eigenschaften hinsichtlich der Eis-abweisenden Eigenschaften zeigten, wurde diese im Folgenden weitergehend untersucht. Unter Variation des Vernetzer-Anteils sowie des Co-Monomer-Anteils wurden für Proben mit 2 mol% Vernetzer-Anteil und 10 mol% VIM⁺ (VCL-10VIM⁺) ideale Homogenität und Ausbeute erhalten. Auch war es möglich die Synthese, welche als *one batch* Fällungspolymerisation durchgeführt wird, auf das sechs- bis sieben-fache des Ursprungsvolumens und der Produktemenge ohne Verluste an Ausbeute oder Qualität zu skalieren.

Die so hergestellten Mikrogel wurden zur Ausrüstung diverser Textilien und Planen der Firma *Gilles Planen GmbH* und *Mehler Technologies GmbH*. Dies umfasst Polyester- (PES) und Polyacrylonitril- (PAN) Stoffe und Planen aus Polyvinylchlorid laminiertem Polyester (PVC-PES). Zudem wurden Folien aus Polyamid-12 (PA12-F), Polyester (PES-F) und Polyvinylchlorid (PVC-F) untersucht. Für ausgewählte Proben wurden Parameter wie die Vorbehandlung, Beschichtungstemperatur und -dauer sowie Konzentration der Imprägnierlösung variiert. Die dabei jeweils aufgenommene Mikrogelmenge wurde gravimetrisch bestimmt. Es konnte festgestellt werden, dass durch eine Vorbehandlung mit Luft-

Plasma für 60 s die abgeschiedene Menge signifikant erhöht werden konnte. Für variable Imprägnierzeiten konnte eine Zunahme der Menge bis 180 min. festgesetzt werden. Bei verschiedenen Temperaturen konnten keine signifikanten Unterschiede ermittelt werden. Ausgewählte beschichtete Oberflächen wurden mittels Elektronenmikroskopie (SEM) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Mit diesen Methoden konnte sowohl die erfolgreiche Beschichtung und homogene Filmbildung bei idealen Beschichtungsparametern bewiesen werden.

Zur Quantifizierung der Eisadhäsion auf den unbehandelten Materialien und Untersuchung der Eisabweisenden, beschichteten Oberflächen wurde ein Messaufbau und eine Prozedur entwickelt um belastbare und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Hierzu wurde eine Materialprüfmaschine mit einer Kühlung durch dosierte Flüssig-Stickstoff-Zufuhr sowie einer Halterung ausgestattet, mit der das Eis *in situ* auf Oberfläche gebildet wird und die zur Entfernung notwendige, laterale Kraft gemessen werden kann. Die Eisadhäsion auf unbehandelten, mit Plasma-aktivierten sowie aktivierten und Mikrogel-beschichteten Oberflächen wurde jeweils für 5 Replika ermittelt und verglichen. Für Oberflächen, die ausschließlich mit Plasma behandelt wurde, wurde eine gleichbleibende oder erhöhte Eisadhäsion ermittelt. Für die Mikrogel-beschichteten Proben konnte sowohl für PES-F, als auch für PVC-PES-T eine deutliche Reduktion der Eisadhäsion um bis zu 90 % festgestellt werden.

Die Wasser-bindenden und Anti-Eis Eigenschaften von VCL-10%VIM⁺ konnten auch durch Analyse in Dispersion bestätigt werden. Somit konnte mit Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) nachgewiesen werden, dass in konzentrierten Dispersionen noch bis -28 °C ungefrorenes Wasser vorliegt. Reines Wasser hingegen taut bei Temperaturen um 0 °C. Mit Hilfe von Dynamischer Differenzkalometrie (DSC) konnte die Anzahl der pro Wiederholeinheit gebundenen Wassermoleküle quantifiziert werden. Diese liegt mit 4 – 5 deutlich über dem Wert, der für lineare VCL-Polymere in der Literatur ermittelt wurden.

Um die Nachhaltigkeit der hergestellten Beschichtungen weiter zu optimieren, wurden Mikrogele entwickelt, die neben VIM⁺ zusätzlich 5 mol% Phenylboronate acrylamide (PBA) enthalten. Da PBA, sich abhängig vom pH-Wert an Hydroxygruppen bindet, ist eine reversible Anbindung an funktionalisierte Oberflächen möglich. Die VCL-10VIM⁺-5PBA Mikrogele werden in einem *semi-batch* Verfahren hergestellt und zeichnen sich durch gute Homogenität und ebenfalls hohe Ausbeuten aus. Für PVC-PES-T und PES-F, die mit VCL-10VIM⁺-5PBA beschichtet wurden, konnten eine vergleichbar starke Reduktion der Eisadhäsion erreicht werden. Zusätzlich wurden die beschichteten Substrate in 10 Adhäsionszyklen mehrfach eingesetzt. Hierbei konnte im Rahmen des Fehlers keine signifikante Erhöhung der Eisadhäsion ermittelt werden, was auf eine verbesserte Beständigkeit der Beschichtung

hindeutet. Die Beschichtungen mit VCL-10VIM⁺-5PBA waren zudem stabil gegenüber intensivem Waschen mit Wasser und basischen Lösungen. Bei Behandlung mit Säuren war es möglich die Mikrogel-Beschichtung abzulösen.

Danksagung

Das IGF Vorhaben Nr. 21728 N „Eisabweisende Mikrogel-basierte Textilbeschichtungen (Antilce)“ der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil (FKT) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Wir danken ebenfalls den im projektbegleitenden Ausschuss engagierten Firmen, ohne deren Unterstützung das Projekt in dieser Form nicht hätte durchgeführt werden können.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

