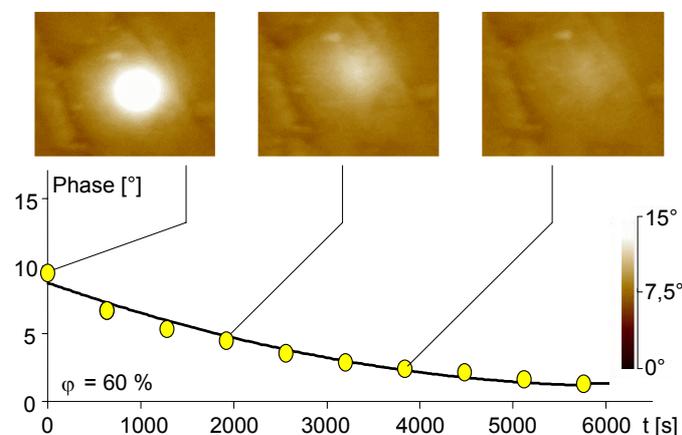


# Kinetik der Entladung an Polymeroberflächen

Polymere laden sich beim Kontakt mit Leitern oder Nichtleitern elektrostatisch auf. Dieses Phänomen ist lange bekannt und wird in vielfältiger Weise technisch genutzt. Über die Ursachen der Aufladung und das Verhalten von Ladungen auf Polymeroberflächen ist nur wenig bekannt. Zweifellos kann das unterschiedliche Aufladeverhalten verschiedener Polymere mit Eigenschaften korreliert werden, die sich unmittelbar aus deren molekularer Struktur ergeben [1]. Aber auch die Art und Weise der Kontaktierung sowie das umgebende Medium üben einen erheblichen Einfluss sowohl auf die Aufladekinetik als auch auf den absoluten Betrag der ausgetauschten Ladungen aus. Die laterale Ausdehnung von Ladungsdomänen auf Oberflächen [2] und die bekannte bipolare Aufladung bei Kontaktierung von Teilchen einer Polymerspezies zeigen, dass neben molekularen auch kollektive Mechanismen zur Ladungsbildung und -verteilung beitragen. Aus kinetischen Untersuchungen zum Verhalten von Ladungsdomänen auf Polymeroberflächen können Aussagen zur Ladungsstabilität und zum Entladungsmechanismus bei variierten äußeren Bedingungen (z.B. relative Luftfeuchte  $\varphi$ ) abgeleitet werden. Solche Untersuchungen wurden an ausgewählten Polymeren mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) im *Electric-Field-Gradient Force Microscopy* Modus (EFM) durchgeführt. Mit einem elektrisch leitfähigen *Cantilever* wurden definierte Ladungsdomänen auf die Polymeroberflächen aufgebracht und deren zeitliches Abklingen (Entladen) bei bestimmten Luftfeuchten verfolgt. Auf Polyolefinen zeigten die abgelegten Ladungen eine hohe Zeitstabilität, während bei Polymeren mit Heteroelementen ein schnelles Abklingen beobachtet wurde. Bei allen Proben flossen die aufgebrauchten Ladungen bei erhöhten Luftfeuchten wesentlich schneller ab. Quantitative Auswertungen der EFM-Messungen erlaubten das Ableiten von Zeitgesetzen, aus denen unter Berücksichtigung von Messungen zur Wasserdampfadsorption und Quellschichtbildung an den Polymeroberflächen auf wesentliche Mechanismen beim Ladungstransport geschlossen werden konnte [2].



- [1] Albrecht, V.; Németh, E.; Schubert, G.; Simon, F.: J. Electrostat. 58 (2003), S. 3-16.  
[2] Albrecht, V.; Janke, A.; Németh, E.; Schubert, G.; Simon, F.: Tribo-electrical charging of polymers. II. Visualization and kinetics of charge domains on polymer surfaces.- J. Electrostat., eingereicht.

## Keywords

electrostatic charging of polymers  
triboelectric charging  
charging and discharging kinetics  
discharging mechanisms  
atomic force microscopy (AFM)  
electric-field-gradient force microscopy (EFM)

## Bearbeiter

V. Albrecht  
A. Janke  
F. Simon

## Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

## Kooperation

Technische Universität  
Bergakademie Freiberg, Institut für  
Mechanische Verfahrenstechnik  
und Aufbereitungstechnik

## Gastwissenschaftler

Dr. D. Marinine,  
Russische Akademie der Wissen-  
schaften, Fernost-Department,  
Institut für Chemie, Wladiwostok  
Dr. E. Litmanovich,  
Lomonossow Universität Moskau,  
Institut für Chemie

*Abfluss definiert aufgebrauchter  
Ladungen (Entladekinetik) an  
Poly(vinylchlorid)-Oberflächen.  
Die Visualisierung und Quantifi-  
zierung der Ladungsdomänen  
erfolgte mittels EFM [2].*

## Quellungsmessungen an dünnen B<sup>+</sup>-implantierten Polyimidschichten (PI) mit dynamischer spektroskopischer Ellipsometrie

### Keywords

polyimide layer  
ion bombardment  
swelling  
dynamic spectroscopic ellipsometry

### Bearbeiter

K. Sahre  
K.-J. Eichhorn

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

### Kooperation

Dr. M. Günther, Dr. G. Suchaneck  
Prof. G. Gerlach  
Technische Universität Dresden,  
Institut für Festkörperelektronik  
Dr. E. Richter  
Forschungszentrum Rossendorf

Dünne PI-Schichten werden zunehmend als polymere Funktionsschichten in der Sensortechnik verwendet. Die Ionenimplantation wird hierbei erfolgreich zur Verbesserung der mechanischen und optischen Eigenschaften durch die gezielte Modifizierung der chemischen Struktur und Morphologie dieser Polymerschichten eingesetzt. So werden bei hohen Borionendosen und Energien kohlenstoffreiche, graphitähnliche und amorphe Strukturen in den PI-Schichten erzeugt, die mit einem deutlichen Anstieg in den optischen Konstanten bei gleichzeitiger optischer Isotropisierung verbunden sind (Abb. 1).

Im Zusammenhang mit der Entwicklung von Feuchtesensoren wurde die Sensitivität und Stabilität solcher modifizierten PI-Schichten gegenüber Luftfeuchte durch Quellungsmessungen mit dynamischer spektroskopischer Ellipsometrie (428-763 nm, Einfallswinkel: 74,8°) untersucht. Es zeigte sich, dass die Quellfähigkeit der modifizierten PI-Schichten deutlich von der Implantationsdosis abhängt. So wird bei Zunahme der Dosis von  $0,5 \cdot 10^{15}$  auf  $5 \cdot 10^{15} \text{ B}^+ \text{ cm}^{-2}$  (180 keV) unter Einwirkung definierter relativer Luftfeuchten von 1 bis 90 % ein Optimum in der Schichtdickenänderung (*out-of-plane*) im Dosisbereich  $0,5$  bis  $0,7 \cdot 10^{15} \text{ B}^+ \text{ cm}^{-2}$  erreicht. Die Werte dieser Schichtdickenänderung liegen bei maximal 2,5 %, gemessen bei hoher relativer Luftfeuchte von 90 % (Abb. 2).

Die gesamten Sorptionsprozesse verlaufen relativ schnell und reversibel. Außerdem erwiesen sich die mit Dosen von  $0,5$  bis  $5 \cdot 10^{15} \text{ B}^+ \text{ cm}^{-2}$  bei 180 keV modifizierten PI-Schichten als langzeitstabil gegenüber der Einwirkung von Luftfeuchte.

Abb. 1:  
Optische Konstanten  $n$ ,  $k$  der PI-Schicht in Abhängigkeit von der Implantationsdosis (Energie 180 keV), gemessen bei  $\lambda = 670 \text{ nm}$

●  $n_{\text{in-plane}}$ , ○  $n_{\text{out-of-plane}}$ , ●  $n_{\text{isotrop}}$ ,  
■  $k_{\text{in-plane}}$ , □  $k_{\text{out-of-plane}}$ , □  $k_{\text{isotrop}}$

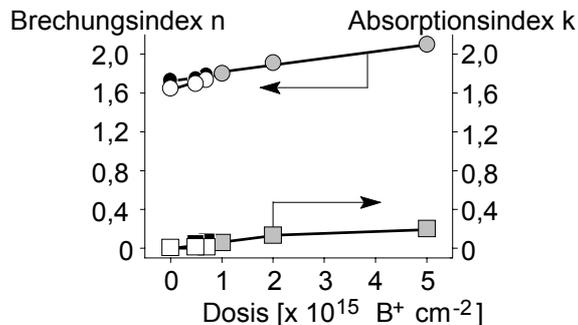
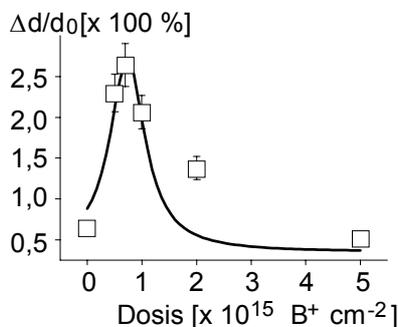


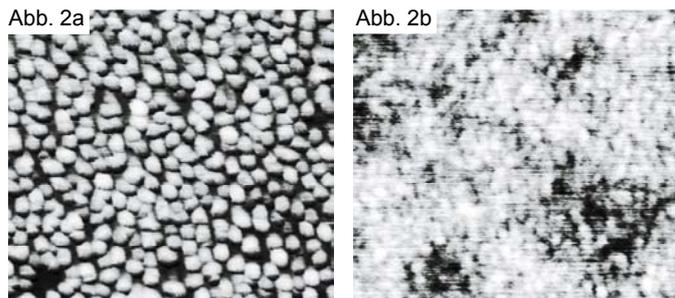
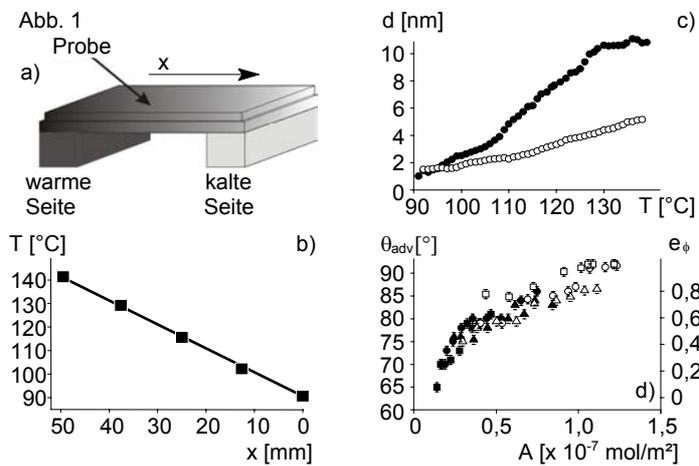
Abb. 2:  
Relative Dickenänderung  $\Delta d/d_0$  einer PI-Schicht bei 90 % relativer Luftfeuchte und bei 22 °C  
 $d_0$  = Dicke bei minimaler Luftfeuchte (1 %)  
 $\Delta d$  = Differenz zwischen Dicke bei 90 % Luftfeuchte und  $d_0$



- [1] Eichhorn, K.-J.; Sahre, K.; Günther, M.; Suchaneck, G.; Gerlach, G.: Swelling of a thin B<sup>+</sup> implanted polyimide layers – a dynamic spectroscopic ellipsometry study., Thin Solid Films, im Druck.  
[2] Sahre, K.; Eichhorn, K.-J.; Günther, M.; Suchaneck, G.; Gerlach, G.: J. Anal. Bioanal. Chem. 378, 2 (2004), S. 396-401.

# Gepfropfte Polymerschichten für kombinatorische Anwendungen

Für die Präparation ultradünner Schichten mit graduell abgestufter Schichtdicke wurde eine neue Methode entwickelt, bei der das mit Carboxylgruppen terminierte Polymer, in diesem Falle Polystyren (PS-COOH), mittels 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPS) oder Poly(glycidylmethacrylat) (PGMA) kovalent an Silicium-Wafer gebunden wurde. Da die Kinetik der Anbindung der Polymerketten bei der genutzten *Grafting-to*-Methode über die Temperatur gesteuert werden kann, ist es möglich, Temperaturgradienten auf der Substratoberfläche (Abb. 1a,b) zur Herstellung graduell abgestufter Pflropfungsdichten zu nutzen. Aus Abb. 1c ist ersichtlich, dass es gelang, den durch die Apparatur vorgegebenen Temperaturgradienten in einen Gradienten der Pflropfungsdichte, bzw. Polymerschichtdicke (zunehmend vom kälteren zum heißeren Ende der Apparatur) zu übertragen, wobei die Amplitude des Gradienten von der Art des Haftvermittlers zwischen Polymer und Substrat abhing. [1] Die so hergestellten Polymerfilme wurden mittels Kontaktwinkelmessungen (Abb. 1d) und Rasterkraftmikroskopie (AFM, Abb. 2) untersucht. Mittels AFM wurden nach Kontakt mit einem schlechten Lösungsmittel für das gepflropfte PS (Ethanol) unterschiedliche Schichtmorphologien gefunden: Bei niedrigen Pflropfungsdichten lag eine Mizell- und bei hohen Pflropfungsdichten die eigentliche Bürstenstruktur vor. Der Übergang von Mizellen zu Bürsten fand statt, wenn die gepflropfte Polymerschichtdicke der Größe der Polymerknäuel unter  $\Theta$ -Bedingungen entsprach (vgl. Abb. 2).



## Keywords

gradient  
thin film

## Bearbeiter

L. Ionov  
A. Sydorenko  
M. Stamm

## Kooperation

I. Luzinov  
Clemson University, School of  
Materials Science and Engineering,  
Clemson, South Carolina, USA  
S. Minko  
Clarkson University, Chemistry  
Department, Potsdam, New York

Abb. 1:  
Prinzipieller Aufbau der  
Temperaturgradienten-Apparatur  
(a); Temperaturverlauf (b);  
Dickenprofil von PS gepflropft auf  
modifizierten Substraten (●) PGMA  
(8 Std.) und (○) GPS (8 Std.) (c);  
Fortschreitrandwinkel  $\theta_{adv}$  und  
Bedeckungsgrad  $e_\phi$  von PS-COOH  
(gepflropft mittels PGMA) in  
Abhängigkeit von der Pflropfungs-  
dichte A (d)

Abb. 2:  
AFM Bilder ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) von PS-  
COOH-Schichten, gepflropft mittels  
PGMA bei verschiedenen  
Pflropfungsdichten  
(a:  $2,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ , b:  $10 \cdot 10^{-8}$   
 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Der maximale Skalenwert  
der z-Skala beträgt 15 nm für das  
linke und 3 nm für das rechte Bild.

[1] Zdyrko, B.; Luzinov, I.; Minko, S.; Sydorenko, A.; Ionov, L.; Stamm, M.: ACS Polym. Preprints 44 (2003), S. 522-523.

## Scanning X-Ray Microscopy for Polymer Applications

### Keywords

microfocus X-ray scattering  
deformation  
small angle X-ray scattering (SAXS)  
wide angle X-ray scattering (WAXS)

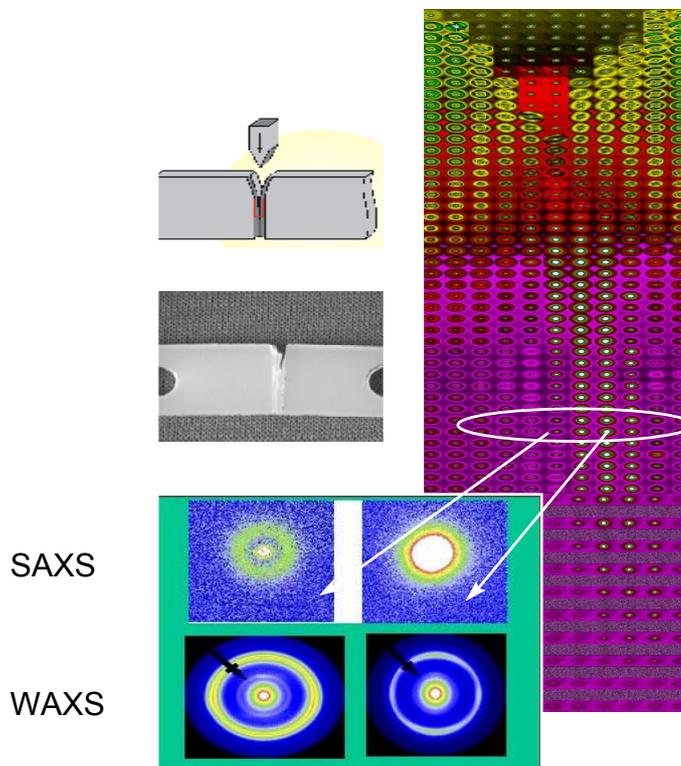
### Bearbeiter

N.E. Zafeiropoulos  
K. Schneider  
D. Jehnichen  
M. Stamm

### Kooperation

Dr. S.V. Roth, Dr. R.J. Davies,  
Dr. C. Riekkel,  
ESRF, Grenoble, France

The development of micro-focus techniques coupled with the high brilliance of synchrotron X-rays has opened new applications for X-ray scattering. In particular, the very small focal beamspot ( $< 5 \mu\text{m}$ ) of the ID13 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, allows spatially resolved studies to be carried out. We have employed this powerful technique in a number of different systems until now, and we present the results here. In the figure the SAXS patterns of polamide-6 (PA-6) samples, into which a crack has been initiated via a wedge, are shown. Each pattern corresponds to a  $5 \mu\text{m}$  beamspot, and the distance between each pattern is  $100 \mu\text{m}$ . One can clearly see the propagated crack, manifested by a severe increase in intensity due to the presence of nanovoids and nanocracks. The conclusion that the increase of the intensity is due to the presence of nanovoids and not to the primary crack is supported by the WAXS patterns shown also in the figure. As seen in the WAXS patterns there is still mater inside the deformation zone. Further analysis of the data has revealed that the nanovoids are disk shaped with a diameter of about  $13 \text{ nm}$ . Furthermore the long period of PA-6 decreases from  $8.2 \text{ nm}$  in the undeformed region to  $7.3 \text{ nm}$  in the deformed region. This decrease indicates a severe plastic deformation ahead of the crack tip.



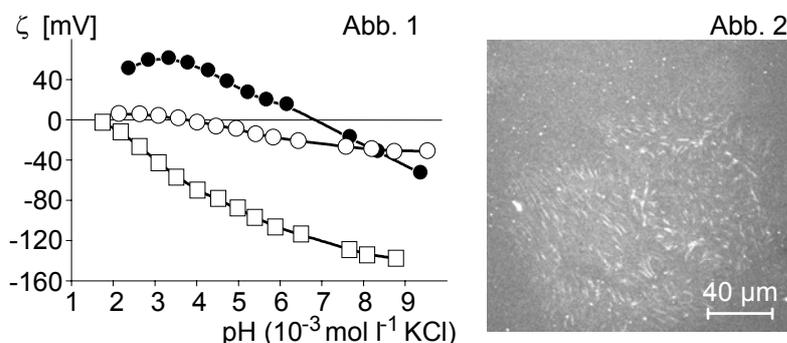
*Preparation and SAXS-patterns of a PA-6 sample*

# Plasmamodifizierung von PHB-Oberflächen zur Steuerung der Zell-Matrix-Adhäsion

Das Wachstum von Zellen auf Polymer substraten wird durch deren Wechselwirkung mit Proteinen bestimmt. Dafür entscheidend sind vor allem die Hydrophobizität sowie die Art und Dichte geladener Gruppen an der Polymeroberfläche. Eigene Untersuchungen an Maleinsäureanhydridcopolymeren haben dementsprechend gezeigt, dass sich durch die Variation der Dichte von Carbonsäuregruppen die Verankerung des Matrixproteins Fibronectin und infolgedessen Adhäsion, Wachstum und Differenzierung humaner Endothelzellen steuern lassen [1]. Im Berichtszeitraum wurde die Übertragung dieser Erkenntnisse auf bioabbaubare Substrate aus Poly(hydroxybuttersäure) (PHB) untersucht, da dieses Material für die Herstellung von Polymer-Scaffolds für die regenerative Medizin von Interesse ist.

Durch die Behandlung in  $\text{NH}_3$ - oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Niederdruckplasmen konnte eine abgestufte Absenkung der Hydrophobizität der PHB-Oberfläche erreicht werden. Elektrokinetische Messungen belegten, dass diese Hydrophilierung auf die Einführung positiv bzw. negativ geladener Oberflächenfunktionalitäten zurückgeht (Abb. 1). In Proteinverdrängungsexperimenten wurde die Anbindung der Proteine Fibronectin und Serumalbumin untersucht. Sowohl unmodifizierte, stark hydrophobe PHB-Proben als auch im  $\text{NH}_3$ -Plasma hydrophilisierte PHB-Oberflächen wiesen dabei eine sehr starke Proteinverankerung auf. Dagegen konnte an negativ geladenen PHB-Oberflächen, die durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Plasmabehandlung erhalten wurden, eine ausgeprägte Verdrängbarkeit der voradsorbierten Proteine beobachtet werden.

Diese Eigenschaftsabstufung spiegelt sich auch in den Zellkultur-experimenten mit Endothelzellen wider. Nach einer Vorbeschichtung mit Fibronectin erlaubten unmodifiziertes PHB und positiv geladene PHB-Oberflächen zwar ein Anwachsen der Zellen, jedoch keine Reorganisation des voradsorbierten Proteins unter Bildung fokaler Adhäsionskontakte. Im Gegensatz dazu wurde voradsorbiertes Fibronectin auf negativ geladenen PHB-Oberflächen (nach  $\text{H}_2\text{O}$ -Plasmabehandlung) von den Zellen in fibrillärer Netzwerkstrukturen umgeordnet und es werden fokale Adhäsionskontakte ausgebildet (Abb. 2). Dies bildet die Voraussetzung für die angestrebte Differenzierung der Zellen in kapillare Netzwerke.



## Keywords

Poly(hydroxybutyrate)  
fibronectin  
endothelial cells  
low-pressure plasma

## Bearbeiter

M. Teese  
T. Pompe  
M. Nitschke  
R. Zimmermann  
C. Werner

Abb 1:

Zetapotential ( $\zeta$ ) von plasma-modifizierten PHB-Oberflächen. Der isoelektrische Punkt wird je nach Art der eingebrachten Ladung zu höheren ( $\text{NH}_3$ -Plasma) oder niedrigerem ( $\text{H}_2\text{O}$ -Plasma) pH-Wert verschoben.

○ PHB unmodifiziert, ● PHB  $\text{NH}_3$ -plasmamodifiziert, □ PHB  $\text{H}_2\text{O}$ -plasmamodifiziert

Abb. 2:

Durch Endothelzellen umgeordnete Fibronectinfibrillen auf einer im  $\text{H}_2\text{O}$ -Plasma modifizierten PHB-Oberfläche.

[1] Pompe, T.; Kobe, F.; Salchert, K.; Jørgensen, B.; Oswald, J.; Werner, C.: J. Biomed. Mat. Res. 67A (2003), S. 647-657.

## ***In vitro* rekonstituierte Collagen-I-Glycosaminoglycan-Cofibrillen als biomimetische Zell-Scaffolds**

### **Keywords**

collagen  
fibrillogenesis  
glycosaminoglycans  
immobilization  
biomimetic surface modification

### **Bearbeiter**

K. Salchert  
P. Welzel  
J. Oswald  
C. Werner

### **Förderer**

Bundesministerium für Bildung und  
Forschung  
Dendron GmbH

### **Kooperation**

Prof. G. Ehninger  
Dr. M. Bornhäuser, TU Dresden,  
Medizinische Klinik und Poliklinik I

Collagen gehört zu den am häufigsten in Säugetierorganismen vorkommenden Proteinen. Neben seiner wichtigen Funktion für die mechanischen Eigenschaften nahezu aller Gewebe geht Collagen mit einer großen Anzahl von Komponenten der extrazellulären Matrix wie Glycosaminoglycanen und Wachstumsfaktoren spezifische Wechselwirkungen ein und beeinflusst so die Funktionalität verschiedener Zelltypen. Auf die Nutzung dieser Eigenschaften von Collagen zielt die Erzeugung oberflächengebundener biomimetischer Matrixstrukturen durch Konjugation von Collagen-I mit den Glycosaminoglycanen (GAG) Heparin und Hyaluronsäure. Die Assemblierung der Collagen-GAG-Aggregate erfolgte durch Initiation der Bildung von Collagenfibrillen aus monomerem Tropocollagen in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen von Heparin und Hyaluronsäure.

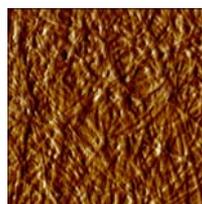
Die so erhaltenen Fibrillen und Cofibrillen wurden an dünnen Filmen von Poly(octadecen-*alt*-maleinsäureanhydrid) immobilisiert und anschließend mittels AFM und REM charakterisiert. Im Vergleich zu reinem fibrillärem Collagen unterschieden sich die Fibrillen, die in Gegenwart der GAG erzeugt wurden, in Ausdehnung, innerer Struktur und Netzwerkeigenschaften (Abb. 1). Während durch reines Collagen Fibrillen vergleichbarer Größe gebildet wurden, entstanden in Gegenwart von Heparin und Hyaluronsäure sowohl Fibrillen mittlerer Größe als auch – zu einem geringeren Anteil – größere fibrilläre Strukturen, die sich morphologisch voneinander unterschieden.

Mikrokalorimetrische Messungen konnten belegen, dass auch die thermische Stabilität der in Gegenwart der GAG gebildeten Fibrillen von der reiner Collagenfibrillen deutlich abweicht. Diese Stabilitätsunterschiede waren von der zugesetzten GAG-Konzentration abhängig und bei Verwendung von Heparin stärker ausgeprägt als bei Hyaluronsäure.

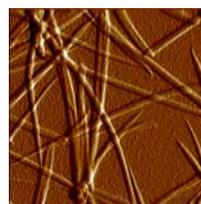
Die substratgebundenen fibrillären Strukturen konnten auch mittels fluoreszenzmarkierter GAG visualisiert und hinsichtlich der Komplexierung von GAG mit Collagen quantitativ bewertet werden. Während für Hyaluronsäure keine Abhängigkeit der gemessenen Fluoreszenzintensität von der eingesetzten GAG-Menge detektiert wurde, konnte für Heparin eine Abhängigkeit der komplexierten von der eingesetzten Menge nachgewiesen werden.

Untersuchungen zum Migrationsverhalten von Blutstammzellen auf verschiedenen collagenmodifizierten Oberflächen zeigten verstärkte Migrationsraten auf nichtfibrillärem Tropocollagen und auf Hyaluronsäure-enthaltenden Fibrillen, während für Zellen auf reinem fibrillärem und Heparin-enthaltenden Collagen eine verminderte Beweglichkeit beobachtet wurde.

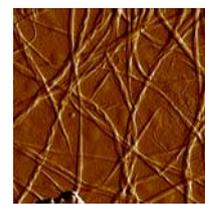
*AFM-Aufnahmen oberflächengebundener Collagenstrukturen. Fibrillogenese und Immobilisierung erfolgten ausgehend von*  
a)  $1,2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  Collagen  
b)  $1,2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  Collagen;  $5,0 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  Heparin  
c)  $1,2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  Collagen;  $5,0 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  Hyaluronsäure  
*Bildausschnitt:  $10 \times 10 \mu\text{m}$*



a)



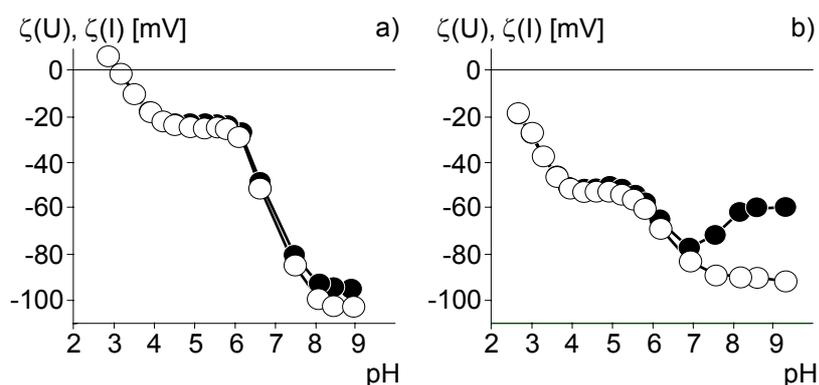
b)



c)

# Ionization and Structural Transitions in Thin Films of Alternating Maleic Acid Copolymers

Alternating maleic acid copolymers dissolved in aqueous solutions exhibit characteristic two-step dissociation profiles and charge-induced structural transitions depending on their comonomer units. In extension of these findings we analyzed a set of thin films of maleic acid copolymers (poly(octadecene-*alt*-maleic acid) = POMA, poly(propylene-*alt*-maleic acid) = PPMA, poly(styrene-*alt*-maleic acid) = PSMA) randomly attached to planar glass surfaces by covalent binding. Streaming potential/streaming current measurements with a Microslit Electrokinetic Set-up (MES) were applied to determine zeta potential ( $\zeta$ ) and surface conductivity ( $K^\sigma$ ) data of the polymer layers in aqueous solutions of varied pH. The results confirmed the two-step dissociation behaviour for all immobilized co-polymers (Fig. 1). The isoelectric points (IEP) indicate that for PPMA and PSMA layers the acidic functions dominate the interfacial charging and exhibit an enhanced acidity which can be explained by hydrogen bonds between the anion formed in the first dissociation and the proton of the adjacent undissociated group. In contrast, the layered POMA showed significantly less acidic IEP values due to the large comonomer. A dramatic increase of  $K^\sigma$  was observed for PPMA and PSMA but not for POMA layers at alkaline pH values, which indicates that electrostatic repulsion of ionized groups controls the extension of the confined layers as long as hydrophobic interactions between the comonomers do not inhibit this effect (Table 1). Hysteresis effects in the  $\zeta$  vs. pH profiles were observed and attributed to the reduced dynamics of structural transitions in the immobilized as compared to the dissolved copolymers.



## Keywords

maleic acid copolymers  
zeta potential  
surface conductivity

## Bearbeiter

T. Osaki  
C. Werner

Fig. 1:  
Zeta potential vs. pH plots for POMA (a) and PPMA (b). Data obtained from streaming (○) current and streaming potential (●). The magnitude of the difference between the two plots on each graph indicates the magnitude of the surface conductivity.

	$K^\sigma$ [nS]			IEP
	at pH = 6	at pH = 9	pH 6/pH 9	
POMA	6.7	9.2	0.72	3.2
PPMA	6.6	61.8	0.11	2.0
PSMA	10.5	80.1	0.13	1.9

Table 1:  
Survey on surface conductivity data and isoelectric points for the compared maleic acid copolymer layers

[1] Osaki, T.; Werner, C.: Langmuir 19 (2003), S. 5787-5793.

## Mikrostrukturierte Poly(ethylenoxid)-Hydrogele als Reaktionsräume

### Keywords

microstructured PEO-hydrogels  
electron beam lithography  
microfluidic  
DNA-molecules

### Bearbeiter

H.-G. Braun  
E. Meyer

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

### Kooperation

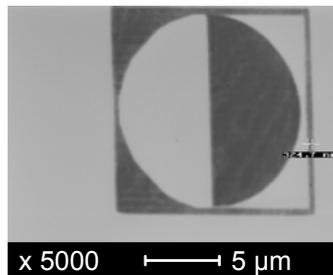
Dr. Opitz,  
Max-Bergmann-Zentrum für Bio-  
materialien (MBZ/TUD)  
Dr. Steiner,  
Technische Universität Dresden,  
Institut für Analytische Chemie

Mikro- und submikrometerstrukturierte oberflächengebundene Poly(ethylenoxidschichten) (PEO) lassen sich durch Elektronenstrahl-lithographie dünner PEO-Filme auf diversen anorganischen Substraten erzeugen (a, b). Durch die Elektronenbestrahlung wird sowohl eine Anbindung der PEO Schicht an die Oberfläche als auch eine Vernetzung in der Schicht erreicht. Die Elektronenstrahl-dosis bestimmt den Vernetzungsgrad und damit das Quellverhalten der PEO-Hydrogelschichten (c).

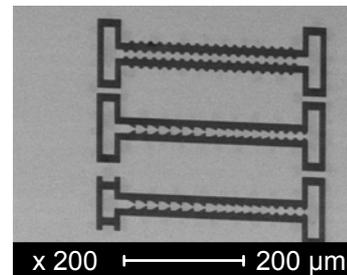
Die Endgruppen der PEO-Moleküle werden durch die Elektronenbestrahlung nicht nennenswert verändert und sind als chemische Reaktionspartner zur Modifizierung der Hydrogelphase verfügbar. Beispiele zur Reaktivität geeigneter Endgruppen sind

- die Immobilisierung fluoreszenzmarkierter DNS-Moleküle an kationische Ammoniumendgruppen (d)
- die reduktive Erzeugung nanoskopischer Silberpartikel an aldehydterminierten PEO-Molekülen

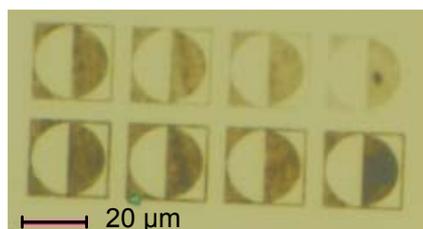
Die mikrostrukturierten PEO-Hydrogele erlauben die Erzeugung „quasi“-zweidimensionaler offener mikrofluidischer Systeme, wobei die thermische Stabilität der Wasserphase in der Hydrogelschicht deutlich höher ist als auf hydrophil benetzenden strukturierten Oberflächen, deren Benetzungsverhalten durch selbst-assemblierende molekulare Monoschichten bestimmt ist.



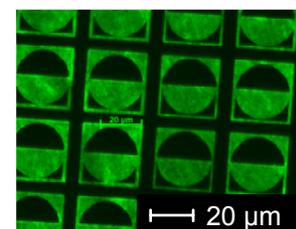
a)



b)



c)



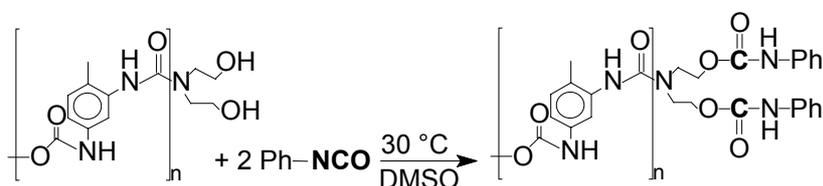
d)

a, b) Elektronenstrahlstrukturierte PEO-Hydrogelschichten (MBZ-Logo, mikrofluidische Struktur), c) Einfluss der Vernetzungsdichte auf die Schichtdickenzunahme, nachweisbar durch Farbänderung im Auflichtmikroskop bei Wasserkondensation, d) Fluoreszenzmarkierte DNS-Moleküle in aminoterminierter PEO-Hydrogelschicht

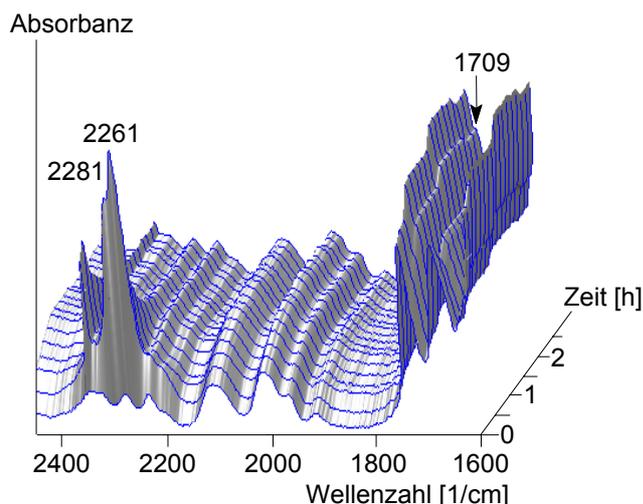
## In-situ-Verfolgung chemischer Reaktionen mit abgeschwächter Totalreflexions (ATR)-FTIR-Spektroskopie

Durch Adaption eines im mittleren Infrarot-Bereich arbeitenden ATR-FTIR-Messsystems (ReactIR™ 4000) direkt an einen Reaktor gelingt es, chemische Reaktionen in Echtzeit zu verfolgen [1]. Über die Bestimmung des Reaktionsverlaufs und des Umsatzes sind Aussagen zum Synthesefortschritt, zum Reaktionsmechanismus, zur Kinetik und zu Nebenreaktionen der betrachteten chemischen Reaktionen möglich.

Im Rahmen der Synthese von hochverzweigten AB<sub>2</sub>-Polymeren [2] wurden mit dieser speziellen FTIR-Analysentechnik die Reaktionen von OH-Endgruppen in Poly(urea-urethanen) mit Phenylisocyanat untersucht:



Der durch die chemische Reaktion der beiden Komponenten resultierende Isocyanatverbrauch und die sich gleichzeitig bildenden neuen Urethanbindungen wurden anhand der charakteristischen Streckschwingungsbanden der N=C=O<sub>Isocyanat</sub>-Gruppe bei 2281 bzw. 2261 cm<sup>-1</sup> und der C=O<sub>Urethan</sub>-Gruppe bei 1709 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen. Die Messzeit betrug drei Stunden. Anhand der ATR-Spektren ist erkennbar, dass die Reaktion bereits nach der ersten Stunde weitgehend abgelaufen ist.



Die Gesamtbilanz der chemischen Reaktion kann anschließend über die Erstellung von Komponentenprofilen durch Auswertung der charakteristischen Banden ermittelt werden.

[1] Mettler-Toledo, ASI Applied Systems Inc., Millersville, USA..

[2] Gao, C.; Yan, D.: *Macromolecules* 36 (2003), S. 613-620.

### Keywords

ATR-FTIR spectroscopy  
in-situ monitoring  
hyperbranched polymers

### Bearbeiter

K. Sahre  
M. Abdelrehim  
D. Fischer  
K.-J. Eichhorn  
B. Voit

### Förderer

BASF AG, Ludwigshafen

### Kooperation

Dr. B. Bruchmann, BASF AG,  
Polymerforschung, Ludwigshafen

*Charakterisierung des Syntheseverlaufs anhand der ATR-Spektren (3 Stunden)*

## Neue hochverzweigte [1,2,3]-Polytriazole mittels Click-Chemie

### Keywords

click chemistry  
hyperbranched  
polyaddition  
polytriazole

### Bearbeiter

A. Scheel  
H. Komber  
B. Voit

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft:  
Sonderforschungsbereich 287  
Deutscher Akademischer  
Austauschdienst

### Kooperation

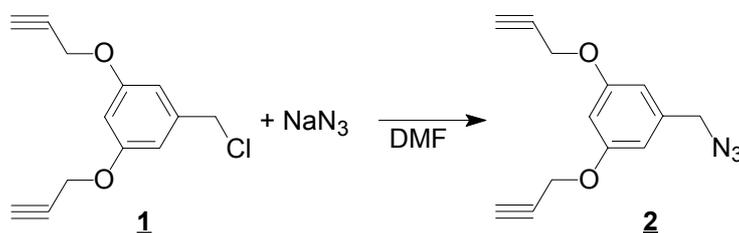
Dr. C. J. Hawker  
IBM Almaden Research Center,  
San Jose, USA

### Arbeitsaufenthalte

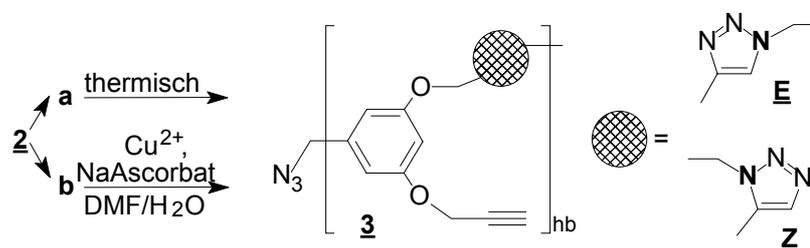
A. Scheel,  
IBM Almaden Research Center,  
San Jose, USA

Unter dem Begriff *Click-Chemie* werden hochselektive Reaktionen zusammengefasst, in deren Verlauf nur Nebenprodukte anfallen, die mit nichtchromatographischen Methoden abgetrennt werden können. Die Synthesen sollen stereoselektiv und unempfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser sein [1]. Die Cycloaddition von Organoaziden an C≡C-Dreifachbindungen unter Bildung von [1,2,3]-Triazolen erfüllt diese Bedingungen.

Es ist gelungen, aus **1** das AB<sub>2</sub>-Monomer **2** zu synthetisieren und dieses dann auf zwei verschiedenen Wegen zu polymerisieren.



Zum einen polymerisierte es in Substanz bei Raumtemperatur (**a**), zum anderen ließ es sich katalytisch polymerisieren, wobei Cu(I) die aktive Katalysatorspezies war (**b**).



Die Polymerisation in Substanz (**a**) hat den Nachteil, dass keine sterische Kontrolle über die Addition der Azidgruppe an die Dreifachbindung möglich ist. Allerdings ließ sie sich problemlos ohne großen experimentellen Aufwand durchführen. Mittels NMR-Spektroskopie wurden die beiden möglichen Additionsprodukte **E** und **Z** in einem Verhältnis von 3:2 nachgewiesen. Thermogravimetrische Untersuchungen zeigten zudem, dass das Produkt thermisch relativ stabil ist. Die Zersetzung begann erst bei einer Temperatur von etwa 330 °C.

Bei der katalysierten Polymerisation (**b**) erhält man die aktive Katalysatorspezies durch Reduktion von Cu(II) mittels Natriumascorbat zu Cu(I). Auf diesem Weg konnte erreicht werden, dass die Addition nur noch in **E** Konformation erfolgte. Unter noch nicht optimierten Reaktionsbedingungen wurden jedoch unlösliche Produkte erhalten. Basierend auf HRMAS-NMR-Messungen ließ sich ein Verzweigungsgrad nach Fréchet von 0,61 berechnen.

Aufgrund der hohen Funktionalisierung mit reaktiven Dreifachbindungen bieten sich für zukünftige Arbeiten viele Möglichkeiten an, die erhaltenen Polymere zu modifizieren und hochverzweigte Polymere mit interessanten Eigenschaften zu synthetisieren.

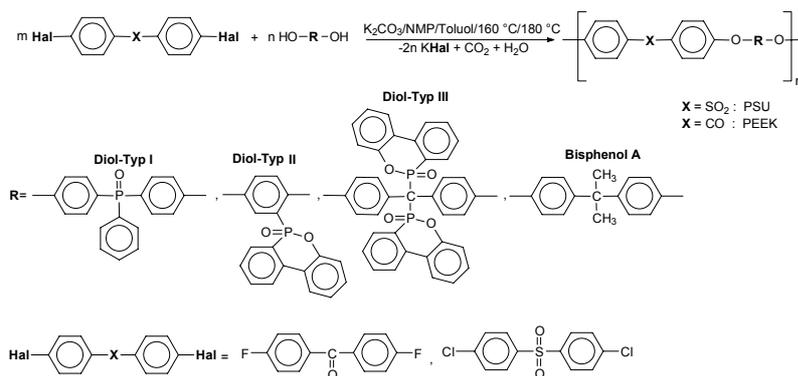
[1] Kolb, H.C., Finn M.G., Sharpless B.: *Angew. Chem. Intern. Ed.* 40 (2000), S. 2004-2021.

# Neue phosphorhaltige Polyarylether

Durch die Verwendung von phosphorhaltigen aromatischen Diolen [1-3] als Monomere an Stelle von Bisphenol A konnten neue aromatische Polyether auf der Basis von Poly(etheretherketon) (PEEK) und Polysulfon (PSU) synthetisiert werden, in denen sich der Phosphor sowohl in der Hauptkette als auch in der Seitenkette befindet (Abb.). Eine Ausnahme stellt das phosphorhaltige Diol III dar, das unter den gewählten Reaktionsbedingungen thermisch instabil ist und, wie durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen, während der Polykondensation einen Phenantren-Ring abspaltet ( $T > 80\text{ °C}$ ). Eine weitere Verwendung von Diol-Typ III erschien daher nicht sinnvoll.

Die neuen phosphorhaltigen Thermoplaste wurden durch chemische und thermische Untersuchungsmethoden charakterisiert. Alle Produkte zeichnen sich durch eine deutliche Erhöhung der Glasübergangstemperatur ( $< 200\text{ °C}$ ) aus. Die TGA-Untersuchungen (bis  $700\text{ °C}$ , unter  $N_2$ ) zeigen höhere Kohlerückstände im Vergleich zu den PEEK- und PSU-Homopolymeren. Zusätzlich besitzen die Thermoplaste mit dem Diol-Typ II zwei Abbaustufen [4].

Mit Hilfe der Ergebnisse von Pyrolyse GC-MS und der TGA-Untersuchungen konnten in Abhängigkeit vom verwendeten Diol-Typ zwei Flammenschutzmechanismen abgeleitet werden, die entweder zu einem höheren Anteil an Kohlerückstand (1) oder zu einer Freisetzung von Phosphor (als PO) (2) führen. Der Thermoplast mit dem Diol-Typ I setzt keinen Phosphor frei und besitzt daher einen Festphasenmechanismus. Demgegenüber entsteht Phosphor, wenn der Thermoplast mit dem Diol-Typ II zerfällt. Dieser über die Gasphase wirkende Flammenschutzmechanismus ist effektiver, da Phosphor schnell an die Oberfläche gelangen kann.



Im Projekt wird der Einsatz der phosphorhaltigen Thermoplaste als neuer Typ von kombinierten *Fire-Smoke-Toxicity-* (FST) und Zähigkeitsmodifiern für härtbare Hochleistungsepoxyharze angestrebt. Dabei konnten erste Erfolge erzielt werden.

- [1] Senear, A.E.; Valient, W.; Wirth, J.: J. Org. Chem. 25 (1960), S. 2001-2006.  
 [2] Cho, C.S.; Chen, L.W.; Chiu, Y.S.: Polym. Bull. 41 (1998), S. 45-52.  
 [3] Liu, Y.L.; Chiu, Y.C.; Wu, C.S.: J. Appl. Polym. Sci. 87 (2003), S. 404-411.  
 [4] Hoffmann, T.; Pospiech, D.; Häußler, L.; Komber, H.; Kollann, C.; Ciesielski, M.; Döring, M.; Perez, R.; Altstädt, V.: Novel phosphorus polyethers - Synthesis and Characterization.- Macromol. Rapid Commun. (2004), eingereicht.

## Keywords

high performance polymers  
phosphorus polyethers  
thermal properties

## Bearbeiter

T. Hoffmann  
D. Pospiech  
U. Wagenknecht

## Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

## Kooperation

V. Altstädt, R. Perez  
Universität Bayreuth  
M. Döring, C. Kollann, M. Ciesielski  
Forschungszentrum Karlsruhe

*Synthese von neuen  
phosphorhaltigen Polyarylethern*

## Korrelationen zwischen Bulk- und Oberflächeneigenschaften in semifluorierten Polymeren

### Keywords

semifluorinated polymers  
microphase separation  
self-organization  
low surface free energy materials

### Bearbeiter

D. Pospiech  
D. Jehnichen  
P. Friedel  
K. Eckstein  
L. Häußler  
K. Grundke  
R. Keska  
R. Frenzel

### Förderer

Sächsisches Staatsministerium für  
Wissenschaft und Kunst,  
NATO

### Kooperation

Prof. F. Kremer, Universität Leipzig  
Prof. C. K. Ober, Cornell University,  
Ithaca, NY  
Dr. M. Beiner, Martin-Luther-  
Universität Halle  
Prof. H. Menzel, Technische  
Universität Braunschweig  
Prof. F. Pilati, University of Modena,  
Italien  
Prof. A. Yu. Bilibin, University of St.  
Petersburg, Russland  
DESY Hamburg, HasyLab

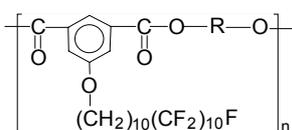
### Gastwissenschaftler

Dr. P. Fabbri, University of Modena  
et Reggio Emilia, Modena, Italien  
R. Keska, Hochschule Radom,  
Polen  
Prof. A. Yu. Bilibin, Universität  
St. Petersburg, Russland

### Arbeitsaufenthalte

D. Jehnichen, D. Pospiech,  
P. Friedel, DESY Hamburg,  
HasyLab  
D. Pospiech, University of Modena  
e Reggio Emilia, Modena, Italien

Tab. 1:  
Strukturkorrelationen in  
semifluorierten Polymeren des Typs



In aromatischen Polyestern mit semifluorierten (SF) Oxydecylperfluorodecylseitenketten ( $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{10}-(\text{CF}_2)_9-\text{CF}_3$ ) wurde eine starke Selbstorganisation der SF-Seitenketten mit ausgeprägtem thermischen Strukturverhalten sowohl im Bulk als auch an der Oberfläche nachgewiesen. Diese führte zu extrem niedrigen Oberflächenenergien [z.B. 1, 2]. Basierend darauf wurden Polymere mit unterschiedlicher Flexibilität der Hauptkette und gleichen SF-Substituenten synthetisiert und das Strukturverhalten vorrangig mit temperaturabhängiger Kleinwinkel- bzw. Röntgenweitwinkelstreuung (T-SAXS/WAXS), Differential-Scanning-Calorimetry und Röntgenreflektometrie (XR) untersucht [3]. Mittels Tropfenprofilanalyse (ADSA) wurden Oberflächenenergien ( $\gamma_{sv}$ ) bestimmt, mit XR die Oberflächenstruktur untersucht und der Platzbedarf der Grundeinheiten in Langmuir-Blodgett-Experimenten (Universität Braunschweig) ermittelt um eine Korrelation zwischen Oberflächeneigenschaften und chemischer Grundstruktur zu finden.

Polymertyp, R	Bulkstruktur	Oberflächenstruktur (XR)	Platzbedarf der Grundeinheit [ $\text{\AA}^2$ ]	$\gamma_{sv}$ [mN/m]	Ultrahydrophobie auf Al ?
Ph	+	+	43,0	9	+
Segmentierte Blockcopolymerer SF-PES (R = Ph) mit Polysulfon	+	?		9-16	+ (bis $\gamma_{sv} = 15$ mN/m des BCP)
$-(\text{CH}_2)_2-$	+	+	37,5	10	
$-(\text{CH}_2)_6-$	+		38,0	15	
PSU mit SF-Seitenketten, statistisch verteilt	+	(bis 25 mol-% SF-Seitenkette)	90	11,5	+ (bis 33 mol-% SF-Seitenkette)
PP (0,5 mol-% SF-Seitenkette)	+	-		14,5	

Die Selbstorganisation der SF-Seitenketten führt selbst bei niedrigen Konzentrationen zu einer geordneten Bulkstruktur. Die Oberflächenstruktur dieser Polymere wird derzeit untersucht. Werden die SF-Polymere auf anodisch oxidiertes Aluminium (Rauigkeit: ca. 300 nm) als dünne Filme aufgebracht, entstehen ultrahydrophobe Oberflächen mit Fortschreit- und Rückzugswinkeln um  $152^\circ$  [4].

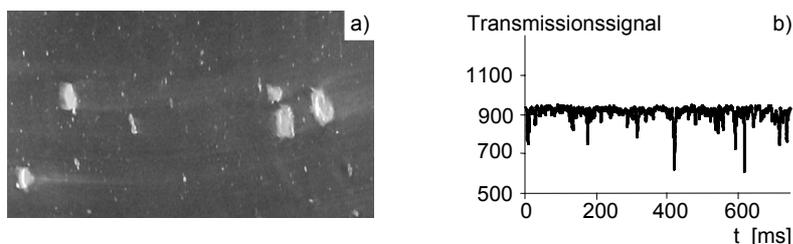
- [1] Pospiech, D.; Jehnichen, D.; Gottwald, A.; Häußler, L.; Kollig, W.; Grundke, K.; Janke, A.; Schmidt, S.; Werner, C.: Surf. Coat. Intern. B85 (2003), S. 43-52.
- [2] Jehnichen, D.; Pospiech, D.; Janke, A.; Friedel, P.; Häußler, L.; Gottwald, A.; Kummer, S.; Kollig, W.; Grundke, K.: Mat. Sci. Forum (2001), S. 378-382.
- [3] Pospiech, D.; Komber, H.; Voigt, D.; Jehnichen, D.; Häußler, L.; Gottwald, A.; Kollig, W.; Eckstein, K.; Baier, A.; Grundke, K.: Macromol. Symp. 199 (2003), S. 173-186.
- [4] Pospiech, D.; Eckstein, K.; Keska, R.; Grundke, K.; Frenzel, R.; Hoffmann, T.: Ultrahydrophobic, self-cleaning surfaces based on polysulfone, Proceedings of the Bayreuth Polymer Symp. (2003), S. PIII-25.

# Echtzeitanalyse des Aufschmelzverhaltens von Granulat auf Labor-Doppelschneckenextrudern

Das Erreichen einer erhöhten Wirtschaftlichkeit zur Erhaltung der Wettbewerbsfähigkeit eines Unternehmens erfordert immer mehr die Optimierung aller Produktionsprozesse bei Sicherung höchster Produktqualitäten. Dies trifft auch auf die Aufbereitung und die Verarbeitung von Polymeren/Kunststoffen zu. Ein Ansatzpunkt hierfür wird insbesondere in einer effektiveren Gestaltung der Aufschmelz- und Homogenisierprozesse der Polymergranulate und -pulver auf Kunststoffextrudern erwartet. Die intelligente Überführung der Polymergranulate und -pulver in den fließ-, d.h. umformfähigen Zustand bei gleichzeitiger Sicherung optimaler Schmelzeigenschaften sind zwei wesentliche Voraussetzungen für die Gestaltung effektiver Verarbeitungsverfahren und die stabile Gewährleistung höchster Werkstoffeigenschaften.

Das Aufschmelzen nimmt den größten Teil der gesamten notwendigen Prozessenergie in Anspruch, wodurch das Optimierungspotential an dieser Stelle entsprechend hoch ist. Als wesentliche Extrusionsparameter sind die eingebrachte Heizleistung sowie der mechanische Energieeintrag über die rotierenden Extruderschnecken zu nennen. Zum Zweiten stellt die Länge der Aufschmelzzone einen zu optimierenden Parameter dar – jeder Zentimeter Extruderlänge ist mit hohen Investitionskosten verbunden. Zur Kontrolle der Schmelzequalität im Zuge einer solchen Prozessoptimierung ist der Einsatz einer geeigneten Echtzeitanalytik erforderlich.

Die von uns entwickelten unikaligen Prozess-Micro-Photometer vom Typ PMP [1] wurden zur Lösung der o.g. Aufgabenstellungen an verschiedene Positionen des Verfahrensteils von Labor-Doppelschneckenextrudern sowohl *in-line* als auch *on-line* adaptiert. Hierdurch wurde eine echtzeitnahe mikrophotometrische Detektion des Homogenitätszustands der durch den Extruder strömenden Polymerschmelze möglich [2]. Diese infolge ungünstiger Prozessbedingungen vorhandenen Granulatreste werden anhand von Peaks im Signalverlauf der PMP registriert. Im Extrusionsprozess kann dann – im Gegensatz zur meist noch üblichen *Off-line*-Prozesskontrolle – ohne jede zeitliche Verzögerung sofort gegengesteuert werden. Gegenwärtig erfolgt die Einsatzweiterung unserer PMP-Partikelsensoren auf andere kunststofftechnische Problemstellungen. So soll u.a. auch der Einsatz auf dem Gebiet der Echtzeitkontrolle von Schäumprozessen untersucht werden.



[1] Patentanmeldung: DE 10001701.0.

[2] Schällig, J.: Echtzeitanalytische Detektion von niedrigkonzentrierten partikulären Inhomogenitäten in strömenden Kunststoffschmelzen im Doppelschneckenextruder.- Diplomarbeit, Technische Universität Dresden (2003).

## Keywords

micro-photometric particle sensors  
real-time process control  
extrusion processing  
pellets melting monitoring

## Bearbeiter

M. Stephan  
S. Große  
J. Schällig

## Förderer

Topas GmbH Dresden

## Kooperation

Technische Universität Dresden,  
Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik

Aufschmelzende Polyamid-Granulate (a) und zugehörige Spannungssignale eines Prozess-Micro-Photometers PMP (b)

## Kombination von Ultraschallsensorik und NIR-Spektroskopie zur *In-line*-Prozessanalyse von Polymerblends im Extrusionsprozess

### Keywords

process analysis  
extrusion monitoring  
near infrared spectroscopy (NIR)  
Raman spectroscopy  
ultrasonic  
polymer blends  
in-line analysis

### Bearbeiter

D. Fischer  
J. Hutschenreuter

### Förderer

Arbeitsgemeinschaft industrieller  
Forschungsvereinigungen  
Sentronic GmbH Dresden

### Kooperation

Dr. I. Alig, Dr. D. Lellinger  
Deutsches Kunststoff-Institut  
Darmstadt

Das Ziel dieses Projektes ist die Entwicklung eines kombinierten *In-line*-Messverfahrens, zunächst für Extrusionsprozesse, welches chemische Strukturinformationen, viskoelastische Eigenschaften und Morphologie gleichzeitig und in Echtzeit erfassen und korrelieren kann. Die Realisierung erfolgt durch die Kombination von schwingungsspektroskopischen Methoden (NIR und Raman) und Ultraschallmessungen (US). Die Integration der verschiedenen Sensoren (Abb. 1) für diese Methoden in einen Messadapter ermöglicht die Erfassung von Informationen bei gleichen Schmelzezuständen, wie Strömungsbedingungen, Morphologie, Mischzustand usw.

Die Bestimmung der Zusammensetzung von Polyethylen/Polystyren-Blends (PE/PS) während der Extrusion mittels NIR-Spektroskopie und US wurden erste Ergebnisse erhalten. Elf verschiedene PE/PS-Blends von 0 bis 100 Ma-% wurden im Doppelschneckenextruder (Micro-Leistritz) bei 200 °C und 70 bar gemischt. Die NIR- und US-Messungen wurden in einem Messadapter mit einer Breitschlitzdüse von 4 mm durchgeführt. Die Messzeit betrug bei der NIR-Messung 50 s (Messung in diffuser Reflexion) und bei der US-Messung 15 s bei 5 MHz Messfrequenz. Die quantitative Bestimmung des PS-Gehalts erfolgte an Hand der NIR-Daten chemometrisch. Der mittlere Fehler betrug 0,97 %. Die quantitative Auswertung der US-Daten ergab für die Korrelation der Schalldämpfung (D) mit der PS-Konzentration einen mittleren Fehler von 1,9 % und für die Korrelation der Schallgeschwindigkeit (v) mit der PS-Konzentration einen mittleren Fehler von 2,2 % (Abb. 2).

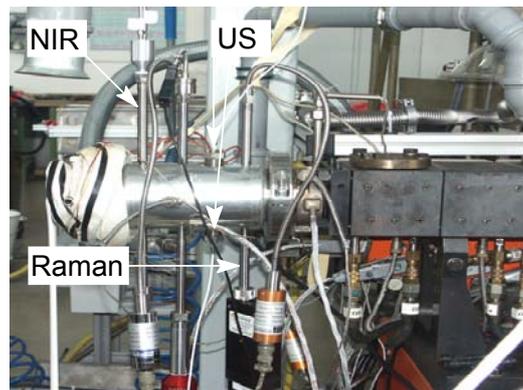


Abb. 1

Abb. 1:  
NIR-, Raman- und US-Sensoren im  
Messadapter während der  
Extrusion

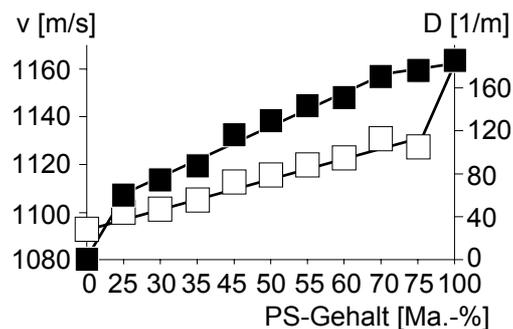


Abb. 2

Abb. 2:  
Korrelation der *In-line*-Ultraschall-  
messdaten v und D mit der Zusam-  
mensetzung des PE/PS-Blends (□  
korrigierte Schallgeschwindigkeit v,  
■ Schalldämpfung D)

## Chemische Befestigung von Ankern in Mauerwerken

Im Rahmen eines Verbundvorhabens wurden chemische und anwendungstechnische Grundlagen für eine innovative chemische Befestigungstechnologie auf Basis kommerzieller Phenolharze und Urotropin als Reaktivkomponenten entwickelt. Die Vernetzung der gefüllten Duromer-Masse erfolgte dabei über eine thermisch kontrollierte Kondensationsreaktion in Schmelze bei Schmelzetemperaturen zwischen 200 und 300 °C. In diesem Temperaturbereich traten während der Vernetzungsreaktion keine thermischen Abbauerscheinungen auf. In Gegenwart anorganischer Füllstoffe, wie Quarz oder Calcit (z.T. oberflächenfunktionalisiert), läuft die Vernetzungsreaktion durch verbesserte Wärmeleitfähigkeit des Komposits beschleunigt ab.

Die Applikation der härtbaren Masse wurde im Labormaßstab über das Einbringen einer definierten festen Reaktionsmasse in ein speziell vorbereitetes Bohrloch in einem Betonstein und anschließendes Eindrehen einer vorgewärmten Ankerstange realisiert. Bei Füllstoffanteilen zwischen 30 und 60 Ma.-% gegenüber der ungefüllten Masse stiegen die ermittelten Auszugskräfte und damit die Verbundfestigkeit deutlich an.

Im Vergleich zum Stand der Technik weist das neue Befestigungssystem folgende Vorteile auf:

- Das Bindemittel härtet bei Temperaturen > 200 °C in weniger als fünf Minuten vollständig aus, und der Verbund erreicht sofort nach dem Abkühlen seine optimale Festigkeit.
- Die Befestigungsmasse enthält keine toxischen oder flüchtigen organischen Inhaltsstoffe.
- Die reaktive Duromer-Masse ist auf kommerzieller Technik herstellbar, liegt homogen vorgemischt vor und ist unter normalen Lagerbedingungen unbegrenzt lagerstabil.
- Das Bindemittelsystem Phenolharz/Urotropin ist selbstschäumend. Der Schäumungsgrad lässt sich über den Urotropingehalt einstellen. Bei Hohlkammeranwendungen kann auf den Zusatz externer Schäumungsmittel verzichtet werden.
- Die feste Konsistenz der Masse bei Raumtemperatur und die Schmelzeviskosität der Reaktionsmasse ermöglichen eine Ausweitung der Einsatzgebiete auf Überkopf- und hängende Applikation, was mit bisherigen Systemen nicht realisierbar war.

Das neue chemische Befestigungssystem wurde zum Patent angemeldet.

Polymerkomposit Phenolharz/Urotropin [Ma.-%]	Härtungs- bedingungen [T, t]	Auszugskraft (Mittelwert) [kN]	Auszugskraft (Maximalwert) [kN]
95 / 5	250°C, < 5 min	39,4	44,9
92,5 / 7,5		35,5	39,6
90 / 10		26,7	38,9
kommerzielles System	20°C, 45 min	32	36

### Keywords

chemical fixing  
polymer composite  
thermo-curing

### Bearbeiter

M. Gedan-Smolka  
D. Lehmann  
M. Pöhlmann  
R. Krüger  
H. Scheibner

### Förderer

Sächsisches Staatsministerium für  
Wissenschaft und Kunst

### Kooperation

KEW Kunststoffzeugnisse GmbH  
Wilthen

*Auszugskräfte applizierter reaktiver  
Duromer-Massen mit 50 Ma.-%  
Füllstoff im Vergleich zu einem  
kommerziellen System auf Basis  
ungesättigter Polyester*

## Leistungsniveau von Verbundwerkstoffen mit Basaltfasern

### Keywords

basalt fibre  
glass fibre  
composites  
mechanical properties  
adhesion strength  
energy release rate

### Bearbeiter

J. Liu  
E. Mäder

### Förderer

Bundesministerium für Bildung und  
Forschung

### Kooperation

Asglabas, Georgien

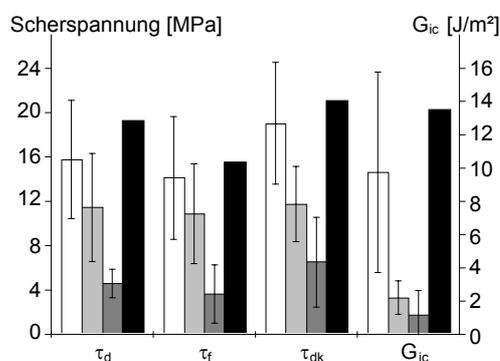
Basaltfasern sind alternative Verstärkungen für Thermoplaste, die das mechanische Leistungsvermögen weiter erhöhen und einen weiten Anwendungsbereich eröffnen. Sie werden aus vulkanischem Gestein hergestellt, das an verschiedenen Stellen der Lithosphäre vorkommt. Neben der hohen Steifigkeit und der exzellenten Wärmebeständigkeit haben die Fasern eine signifikante akustische Resistenz und herausragende Vibrationsdämpfung. Die Analyse in der Tabelle zeigt, dass Basaltfasern einen alternativen Weg eröffnen, das Eigenschaftsniveau bei Beibehaltung des geringen Preises zu erhöhen. Der Durchbruch in der kontinuierlichen Herstellung hochwertiger Basaltfasern macht es möglich und notwendig, Entwicklungen zu beginnen, die das Potenzial dieser neuen Verstärkungsfaser ausnutzen.

Bedingt durch die gegenüber Glasfasern anderen, durch die Herkunft variierenden chemischen Zusammensetzungen besitzen die Basaltfasern eine höhere Oberflächenpolarität, womit eine verbesserte Adhäsion gegenüber der Polymermatrix im ungeschichteten Zustand nachgewiesen wurde. Kommerziell verfügbare Basaltfasern besitzen jedoch keine kompatiblen Schichten für beispielsweise Polypropylenmatrizes. Beim Einsatz der Verbundwerkstoffe unter Umgebungsbedingungen, unter denen es zur partiellen Lösung von Schichten kommt, können diese Fasern auch weiterhin ihre hohe Leistungsfähigkeit erhalten. Langfristige Zielstellungen sind auf die Entwicklung kompatibler Oberflächenmodifizierungen gerichtet, um das Verstärkungspotenzial besser auszuschöpfen. Bedingt durch die bessere thermische Leitfähigkeit gegenüber Glasfasern wird eine Reduzierung der Zykluszeiten ermöglicht.

Eigenschaft	Basalt	E-Glas	Carbon	Aramid
Relativpreis	2-3	1	10	>15
Anwendungsgrenze [°C]	-260 ... +700	-60 ... +460	bis +2000	bis +250
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2,60 ... 2,80	2,52 ... 2,63	1,67 ... 2,15	1,38 ... 1,44
E-Modul [GPa]	91 ... 110	73	160 ... 830	58 ... 120
Feuchteaufnahme (65 %r.F.) [%]	< 0,1	< 0,1	0,01	3...7
thermische Leitfähigkeit [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	1,67	0,85 ... 1,3	5 ... 185	0,04 ... 0,13

Vergleich ausgewählter Eigenschaften von Basalt-, E-Glas-, Carbon- und Aramidfasern [1]

Vergleich der scheinbaren ( $\tau_d$ ) und lokalen ( $\tau_{dk}$ ) Adhäsionsfestigkeiten beim Rissbeginn, der Friktions-scherspannungen ( $\tau_f$ ) und kritischen Energiefreisetzungsraten  $G_{ic}$  für das Grenzflächenversagen für entschichtete Basalt- ( $\square$ ) und Glasfasern ( $\blacksquare$ ), kommerziell geschichtete Basaltfasern ( $\square$ ) sowie Glasfasern mit Modellschichten für Polypropylenmatrix ( $\blacksquare$ )



[1] Presley, M.; Miller, C.: JEC-Composites 1 (2003), S. 78-79.

# Untersuchung des Zusammenhanges von kritischer Energiefreisetzungsrate in der Grenzfläche und der fraktalen Dimension

Ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung der Grenzflächenbindung in Faserverbundwerkstoffen ist die kritische Energiefreisetzungsrate für das *Debonding*. Dieser Parameter hängt stark von der Adhäsion in der Grenzfläche ab, die wiederum durch die intermolekularen (physikalischen und chemischen) Wechselwirkungen zwischen den Komponenten auf der atomaren Skala bestimmt ist und durch die Grenzflächentopographie auf der Submikrometerskala beeinflusst wird. Die Oberflächenrauheit kann die Adhäsion im Verhältnis der wahren Grenzfläche zur projizierten Fläche erhöhen. Die meisten Bruchflächen können als Fraktale auf der Nanometerskala betrachtet werden, sodass die mikro-mechanischen Eigenschaften der Grenzfläche/Grenzschicht im Verhältnis zu den fraktalen Eigenschaften der Bruchfläche stehen. Aus der Kombination der Griffith-Theorie für einen Sprödbbruch mit der Gleichung für die fraktale Oberflächendimension nach Mandelbrot [1] folgt

$$G_{ic} = G_0 \cdot \varepsilon^{2-D} \quad (1)$$

worin  $G_{ic}$  die kritische Energiefreisetzungsrate für eine reale Bruchfläche,  $G_0$  für eine idealisierte glatte Oberfläche,  $D$  die fraktale Dimension und  $\varepsilon$  ein dimensionsloser, die *Strukturdichte* der fraktalen Bruchfläche charakterisierender Parameter ( $\varepsilon < 1$ ) ist [2]. Die  $G_{ic}$ -Werte für Faser/Matrix-Grenzflächen wurden mit dem quasistatischen Einzelfaserauszugtest bestimmt. Die fraktale Dimension der Bruchfläche nach dem Auszug wurde aus dem Anstieg der doppeltlogarithmischen Darstellung der gemessenen Fläche über dem mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmten Umfang berechnet. In der Tabelle werden die kritischen Energiefreisetzungsraten für einige Faser/Matrix-Systeme mit den fraktalen Eigenschaften der Bruchflächen verglichen. Es wurde eine strenge Korrelation zwischen  $G_{ic}$  und  $D$  gefunden, die eine Berechnung des Strukturparameters  $\varepsilon$  nach Gl. (1) ermöglichte. Die fraktalen Parameter hängen von der Natur des verwendeten Materials ab; z.B. zeigen sowohl höhere  $D$  als auch sehr kleine  $\varepsilon$ -Werte für Zementmatrizes sehr gewundene Bruchflächen an. Eine zielgerichtete Variation der fraktalen Dimension von Verstärkungsfasern kann zu einer erhöhten Grenzflächenhaftung und somit zu einem verbesserten Leistungsvermögen der Komposite führen.

Faser	Matrix	$G_{ic}$ [J/m <sup>2</sup> ]	D	$\varepsilon$
HM C-Fasern verschieden behandelt	Epoxidharz Rütapox	34	2,58	0,20
		44	2,74	
E-Glas verschieden behandelt	Epoxidharz Araldit	43	2,14	0,36
		54	2,36	
AR-Glas	Zement	0,60	2,67	0,016
		0,87	2,76	

[1] Mandelbrot, B.B.: The Fractal Geometry of Nature.- Freeman, New York (1983).  
 [2] DosSantos, S.F.; Rodrigues, J.A.: Mater. Res. 6 (2003), S. 219–226.

## Keywords

adhesion  
 critical energy release rate  
 fiber-reinforced composites  
 fractal dimension  
 fracture surface  
 interface/interphase  
 pull-out test  
 surface topography

## Bearbeiter

S.-L. Gao  
 E. Mäder  
 S. Zhandarov

## Förderer

Europäische Kommission

## Kooperation

FACT GmbH, Kaiserslautern

*Kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{ic}$ , fraktale Dimension der Bruchfläche  $D$  und Strukturparameter  $\varepsilon$  für einige Faser/Polymer- und Faser/Zement-Systeme*

## Entwicklung und Herstellung eines gekrümmten Omega-Spantes aus TFP-Verstärkungsstrukturen mit neuartigen, elektrisch beheizbaren CFK-GFK-Werkzeugen

### Keywords

tailored fibre preform (TFP)  
preform  
composite  
frame  
tool

### Bearbeiter

T. Hübner  
H. Orawetz

### Förderer

Bundesministerium für Bildung und  
Forschung

### Kooperation

AIRBUS Deutschland  
Hightex Verstärkungsstrukturen  
GmbH

Abb. 1:

Herstellung einer 3D-TFP-Preform

Abb. 2:

Gekrümmter Omega-Spant aus  
TFP-Strukturen

Ziel der Arbeiten war die Untersuchung der Möglichkeiten der Spant-herstellung aus *Tailored-Fibre-Perform*-Strukturen (TFP).

Schwerpunkt der bisherigen Arbeiten war die Entwicklung und Herstellung von 3D-TFP-Preforms für Omega-Spante. Erfolgreich nachgewiesen wurde dies mit dem membranunterstützten Vakuumfolieverfahren auf einem Stahlwerkzeug.



Abb. 1

Abb. 2

Zweiter Schwerpunkt war die Entwicklung und Herstellung eines neuartigen Werkzeuges aus kohlenstofffaserverstärkten bzw. glasfaserverstärkten Kunststoffen (CFK bzw. GFK) mit integrierter elektrischer Carbonfaserheizung. Die Untersuchungen und Ergebnisse zeigten eine gute Temperaturbeständigkeit der Werkzeuge bis 180 °C und eine homogene Temperaturverteilung. Dies ist Voraussetzung für die zukünftige Herstellung von Omega-Spanten mit diesen neuen einseitigen und geschlossenen CFK-GFK-Werkzeugen im Rahmen des Projektes EMIR.

Abb. 3:

Thermoaufnahme des CFK-GFK-  
Werkzeuges

Abb. 4:

Carbonfasern für elektrische  
Heizungselemente

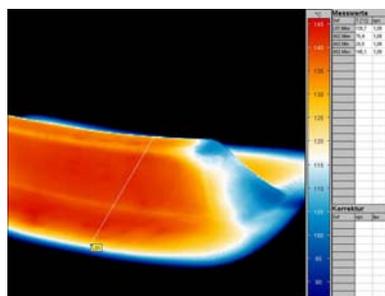


Abb. 3

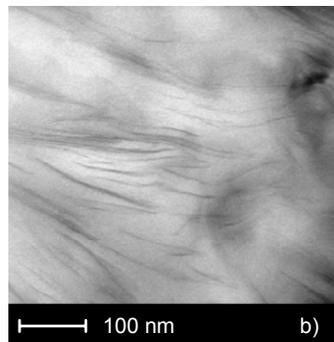
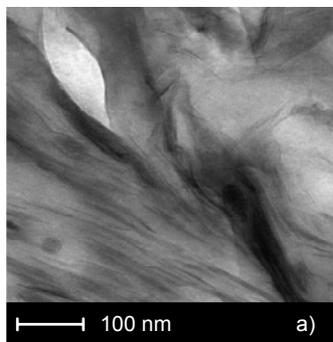
Abb. 4

# Entwicklung neuer Compatibilizer für Polypropylen/Schichtsilicat-Nanocomposites

Polypropylen/Schichtsilicat-Nanocomposites zeigen oft eine unbefriedigende Exfolierung und Verteilung der Silicatschichten in der Polymermatrix, was zu einer schlechten Balance des Werkstoffs zwischen Festigkeit und Zähigkeit führt. Grund dafür ist die erhebliche Oberflächenspannungsdifferenz zwischen Schichtsilicat und Polymerschmelze, die durch eine Oberflächenmodifizierung des Schichtsilicates allein zwar verringert, aber nicht beseitigt werden kann [1].

Daher ist es notwendig, durch weitere chemische Modifizierungen bei der Polymermatrix eine weitgehende Angleichung der Oberflächenspannungen zu erzielen. Zu diesem Zweck wurde mit Maleinsäure gepfropft Polypropylen (PP-g-MA), das als Compatibilizer in PP/Schichtsilicat-Nanocomposites eingesetzt wird, in einem Reaktivextrusionsschritt mit verschiedenen Poly(alkylenoxid)-Mono- und Diaminen modifiziert. Damit wurde eine Vergrößerung der Oberflächenspannung der Schmelze in den Bereich der an modifizierten Schichtsilicaten gemessenen ( $27,5$  bis  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) erreicht (Tab.). Die so erzeugten Compatibilizer wurden mit hydrophobierten Schichtsilicaten compoundingiert. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM) zeigten eine deutlich verbesserte Exfolierung und Verteilung der Silicatschichten (Abb.). In weiteren Untersuchungen gelang es, die Reaktivmodifizierung des Compatibilizers PP-g-MA und den *Batch*prozess (Mischung des modifizierten Schichtsilicats mit dem Compatibilizer) als Zwischenstufe für die Nanocomposit-erzeugung in einem Prozessschritt zusammenzuführen. Durch Variation der Prozessparameter in dieser Stufe ist es möglich, das Zähigkeits-/Steifigkeitsverhältnis des resultierenden PP/Schichtsilicat-Nanocomposites einzustellen.

Polymer	Oberflächenspannung bei 200 °C [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
PP	20,08
PP + 5 % PP-g-MA	20,22
PP-g-MA (Polybond 3200)	20,6
PP-g-MA-g-PEO 2000	30,6



[1] Pospiech, D.; Kretschmar, B.; Jehnichen, D.; Leuteritz, A.; Willeke, M.; Janke, A.: The influence of chemical modifications to tailor polypropylene nanocomposites.- 3<sup>rd</sup> World Congress Nanocomposites 2003, San Francisco (USA).

## Keywords

nanocomposites  
surface tension  
exfoliation  
clay modification  
compounding process  
reactive extrusion

## Bearbeiter

B. Kretschmar  
D. Pospiech  
A. Leuteritz  
M. Willeke  
D. Jehnichen  
A. Janke  
K. Grundke

## Förderer

Süd-Chemie AG, Moosburg  
Borealis GmbH, Linz  
DaimlerChrysler AG, Ulm

## Kooperation

Kometra AG, Schkopau  
Universität Bayreuth, Lehrstuhl für  
Polymere Werkstoffe

## Gastwissenschaftler

Dr. G. Khimich,  
Institut für Hochmolekulare  
Verbindungen, St. Petersburg,  
Russland

## Arbeitsaufenthalte

D. Pospiech, B. Kretschmar  
Università di Modena e Reggio  
Emilia, Italien  
D. Pospiech, D. Jehnichen, DESY  
Hamburg, HASYLAB

*Oberflächenspannungen von PP-  
und von Compatibilizer-Schmelzen*

*Compatibilizer/Schichtsilicat-  
Batches (50:50) (TEM-Aufnahmen)*  
a) Matrix PP-g-MA  
b) Matrix PP-g-MA-g-PEO

## Gegenionenkondensation an gelösten Polyelektrolyten

### Keywords

polyelectrolytes  
counterion condensation  
diffusion and electrophoresis NMR

### Bearbeiter

U. Böhme  
B. Fritzingler  
U. Scheler

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

### Kooperation

Prof. Dr. V.D. Skirda,  
Department of Molecular Physics,  
Kazan State University, Russland  
Prof. Dr. J. Stepisnik  
Physics Department,  
University of Ljubljana, Slovenien

### Gastwissenschaftler

A.I. Sagidullin  
Department of Molecular Physics,  
Kazan State University, Russland

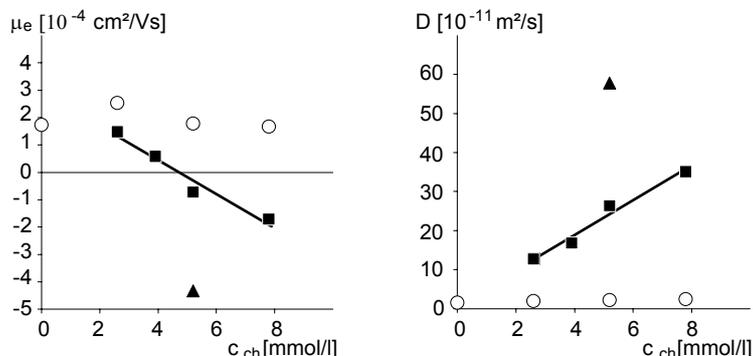
An gelösten Polyelektrolyten ist nur ein Teil der nominalen Ladungen wirksam, die übrigen sind durch Gegenionenkondensation, d.h. Reduktion bis zu einem Gleichgewicht zwischen elektrostatischer und thermischer Energie durch Lokalisierung von Gegenionen am Makromolekül [1], kompensiert. Die effektive Ladung bestimmt die Stärke der Wechselwirkungen mit anderen Molekülen oder geladenen Oberflächen und die Mobilität im elektrischen Feld. Mit Diffusions- und Elektrophorese-NMR [2, 3] wurden die Mobilitäten und Diffusionskoeffizienten von Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC,  $M_w \approx 240 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und Perfluorbernsteinsäure (PFBS) in Abhängigkeit von der der Polyelektrolytlösung zugesetzten Konzentration an PFBS bestimmt [4].

Die Mobilitäten von PDADMAC und PFBS in den jeweiligen Ausgangslösungen haben entgegengesetzte Vorzeichen. Die Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich um mehr als eine Größenordnung. Bei Zugabe von PFBS zu PDADMAC in einer Konzentration, die der Hälfte der nominalen Ladung des PDADMAC entspricht, ändert sich das Vorzeichen der Mobilität der PFBS und der Diffusionskoeffizient verringert sich drastisch; die Werte liegen im Bereich des Polyelektrolyten.

Mit schrittweiser Erhöhung der PFBS-Konzentration nähern sich die Mobilitäts- und Diffusionswerte der PFBS den Werten in der reinen Ausgangslösung, die Werte des PDADMAC ändern sich im Vergleich kaum. Die experimentell ermittelten Diffusionskonstanten und Mobilitäten von PFBS sind das Mittel aus den jeweiligen Anteilen der freien und kondensierten Gegenionen. Zwischen beiden Spezies findet ein auf der Zeitskala des NMR-Experiments schneller Austausch statt, sodass keine aufgelösten Mobilitäten und Diffusionskoeffizienten bestimmt werden können.

Die Richtungsänderung der Bewegung der PFBS im elektrischen Feld nach Zugabe zu PDADMAC in geringen Konzentrationen zeigt, dass ein Teil der PFBS sich mit dem Polyelektrolyten bewegt, und ist ein direkter Nachweis der Gegenionenkondensation.

Elektrophoretische Mobilität  $u_e$   
(links) und Diffusionskoeffizient  $D$   
(rechts) von (■) PFBS, (▲) PFBS  
ohne PDADMAC und (○) PFBS  
ohne PDADMAC, als Funktion der zuge-  
gebenen Ladungen  $c_{ch}$



- [1] Manning, G.S.: in: "Polyelectrolytes"/Hrsg. E. Sélégny; M. Mandel; U.P. Strauss.- Dordrecht (Niederlande) : D. Reidel Publishing Company, (1974)
- [2] Scheler, U.: in: "Handbook of Polyelectrolytes and their Applications"/Hrsg. S.K. Tripathy, J. Kumar, H.S. Nalwa.- Stevenson Ranch, CA: Am. Sci. Publ. (2002), S. 173-188.
- [3] Böhme, U.; Scheler, U.: Coll. Surf. A222 (2003), S. 35-40.
- [4] Böhme, U.; Scheler, U.: Counterion mobility and effective charge of polyelectrolytes in solution.- Macromol. Symp., im Druck.

## Strahlenchemische Pfropfung auf strahlenchemisch vernetztem Poly(tetrafluorethylen) (PTFE)

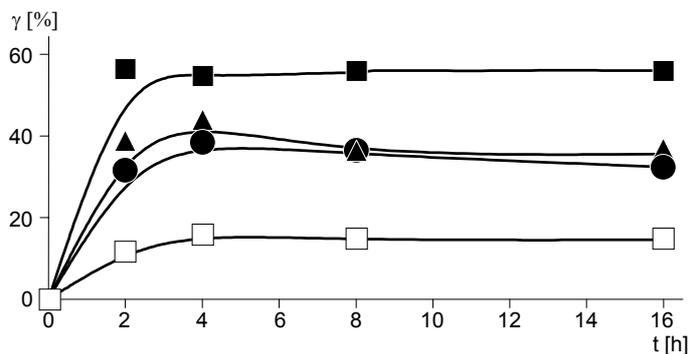
Eine wichtige Komponente von Polyelektrolytmembran-Brennstoffzellen sind die Membranen, deren Aufgabe die Protonenleitung und die Gastrennung sind. Überwiegend werden hochfluorierte Membranmaterialien wie z.B. NAFION<sup>®</sup> eingesetzt.

Die strahleninitiierte Pfropfpolymerisation auf Fluorpolymere ist eine interessante Alternative, um zu Ionenaustauschermembranen zu gelangen. Fluorpolymere werden aufgrund ihrer thermischen und chemischen Stabilität bevorzugt als Basismaterial gewählt.

Um die Pfropfpolymerisation zu starten, muss das Basispolymer energiereicher Strahlung ausgesetzt werden. Dabei entstehen jedoch nicht nur die zur Initiierung gewünschten Radikale, sondern es finden auch Hauptkettenspaltungen in den Polymeren statt, die die mechanischen Eigenschaften der Membran negativ beeinflussen. Es erschien daher zweckmäßig, das Basismaterial strahlenbeständiger zu gestalten bzw. die Radikalausbeute bei der Strahleninitiierung zu erhöhen.

Es wurde untersucht, ob sich eine vorangestellte Strahlenvernetzung des Ausgangsmaterials in dieser Hinsicht positiv auswirkt. Frühere Arbeiten hatten gezeigt, dass Verzweigungs- und Vernetzungsreaktionen in perfluorierten Polymeren unter speziellen Bedingungen (Schmelzebestrahlung, Abwesenheit von Sauerstoff) gegenüber Abbaureaktionen begünstigt werden [1, 2].

Unter Variation von Parametern im Vernetzungs- sowie Initiierungsschritt wurde Styren auf PTFE und zwei perfluorierte Copolymere gepfropft. Abb. 1 zeigt den Pfropfgrad für unterschiedliche PTFE-Ausgangsmaterialien. Der Umsatz von Pfropfpolymerisationen wird üblicherweise als Pfropfgrad angegeben, der über die Massenzunahme berechnet wird. Der Pfropfgrad erreicht bei diesen Proben bereits nach zwei Stunden einen Plateauwert, der deutlich erhöht ist, wenn das PTFE-Material zuvor vernetzt wurde.



### Keywords

poly(tetrafluoroethylene)  
electron-beam irradiation  
cross-linking  
grafting

### Bearbeiter

U. Lappan  
U. Geißler  
S. Uhlmann  
G.M. Sekar  
U. Scheler

### Kooperation

D. Hill, A. Whittaker,  
University of Queensland, Australia

Abb. 1:

Pfropfgrad  $\gamma$  für unterschiedliche PTFE-Ausgangsmaterialien in Abhängigkeit von der Pfropfzeit  $t$ . Initiierung der Pfropfung: Dosis 25 kGy; □ PTFE; ● vernetztes PTFE, Vernetzungsdosis 100 kGy; ▲ vernetztes PTFE, Vernetzungsdosis 200 kGy; ■ vernetztes PTFE, Vernetzungsdosis 500 kGy.

[1] Fuchs, B.; Lappan, U.; Lunkwitz, K.; Scheler, U.: *Macromolecules* 35 (2002), S. 9079-9082.

[2] Lappan, U.; Geißler, U.; Scheler, U.; Lunkwitz, K.: *Radiat. Phys. Chem.* 67 (2003), S. 447-451.

## Multschichten mit leitfähigen Polyelektrolyten

### Keywords

conductive polymer  
polyaniline  
polyelectrolyte multilayers  
*in-situ*-ATR-FTIR spectroscopy  
orientation  
circular dichroism  
chiral

### Bearbeiter

M. Müller  
T. Reihls  
B. Keßler  
P. Pötschke  
K. Lunkwitz

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft,  
Sonderforschungsbereich 287

### Kooperation

Dr. J. Stejskal,  
Institute of Macromolecular  
Chemistry (IMC), Prag, Tschechien

Polykonjugierte Polymere wie Polyanilin (PANI) lassen sich bei pH < 4 von der nicht leitfähigen Base- (blau) in die leitfähige Salzform (grün) umwandeln. Leitfähige Polymere haben für antielektrostatische, sensorische und mikroelektronische Anwendungen Bedeutung. Nachteilig sind ihre schlechte thermoplastische Verarbeitbarkeit, Löslichkeit und Verfilmbarkeit, die auf ihre steife Konformation zurückgeführt wird. Inspiriert durch [1] haben wir untersucht, ob über Polyelektrolytmultschichten (PEM) PANI dennoch homogen auf Oberflächen immobilisiert werden kann. Dafür wurde hochmolekulares PANI ( $M_w \geq 300.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , IMC Prag) verwendet.

### Konformation von PANI in Lösung

Nach [2] wurden Circular dichroismus-Messungen (CD) an PANI-Lösungen in An- und Abwesenheit von Camphersulfonsäure (CSA(-)) durchgeführt. Abb. 1 zeigt CD-Kurven von CSA(-) (a), PANI (b), PANI+HCl (c) und PANI+CSA(-) (d) in N-Methylpyrrolidon (NMP), aus denen ein induzierter CD der PANI-Bande (400 nm) nur im Beisein von CSA(-) hervorgeht. Daraus lässt sich auf eine chirale helikale, also steife Konformation von PANI schließen.

### PEM aus PANI/Polyanion

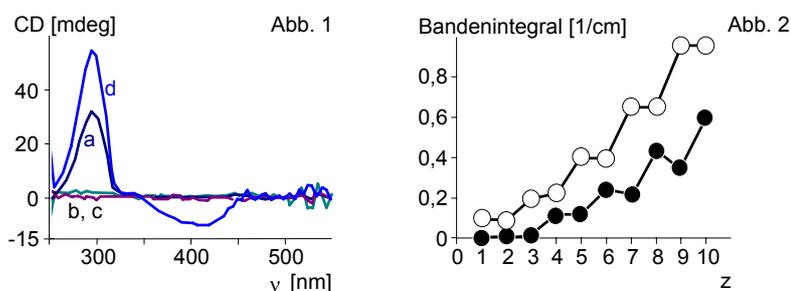
Der Aufbau von PEM auf Si-Trägern wurde mit *in-situ*-ATR-FTIR-Spektroskopie für verschiedene Polyanionen (PA) verfolgt. Abb. 2 zeigt die mit dem Adsorptionsschritt z lineare Zunahme der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande an PEM-z aus PANI und Poly(acrylsäure) (PAC) [3] sowie die Dissoziation der PAC bei PANI-Schritten (Ionenpaare).

### Leitfähigkeit

Entsprechende auf Transparentfolienstreifen abgeschiedene PEM ergaben bisher Leitfähigkeiten  $\sigma \approx 10^{-3}$  bis  $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ausgestrichene PANI-Filme führten zu ähnlichen Werten, waren jedoch bei Lagerung an Luft instabiler. Momentan wird untersucht, ob diese Werte durch induzierte Orientierung der PEM auf unidirektional texturierten Oberflächen gesteigert werden können. Der Ordnungsparameter S (hohe Ordnung für S=1, geringe für S=0) von PANI in PEM kann über den IR-Dichroismus bestimmt werden, wie für  $\alpha$ -helikale Polypeptide in PEM gezeigt wurde [4]. Bisher haben PEM aus PANI/Poly(vinylsulfat)e nur geringe S-Werte ergeben.

Abb. 1:  
CD-Spektren von CSA(-) (a), PANI-Base (b), PANI+HCl (c) und PANI+CSA(-) (d) in NMP

Abb. 2:  
Auftragung der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ - (○) und  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande (●) aus *in-situ*-ATR-FTIR-Spektren von PEM-PANI/PAC (NMP/H<sub>2</sub>O) in Abhängigkeit vom Adsorptionsschritt z



[1] Cheung, J.H.; Stockton, W.B.; Rubner, M.F.: *Macromolecules* 30 (1997), S. 2712-2716.

[2] Majidi, M.R.; Kane-Maguire, L.A.P.; Wallace, G.G.: *Polymer* 35 (1994), S. 3113.

[3] Müller, M.; Reihls, T.; Keßler, B.; Adler, H.-J.; Lunkwitz, K.: *Multilayers Consisting of Oriented Charged  $\alpha$ -Helical Polypeptides.* - *Macromol. Symp.*, im Druck.

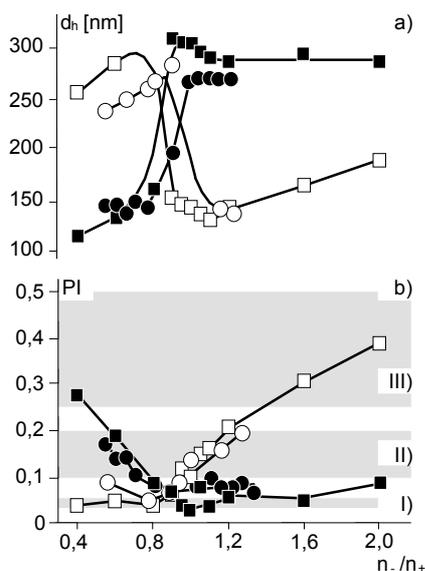
[4] Müller, M.; Keßler, B.; Lunkwitz, K.: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 8189-8197.

# Eigenschaften von Polyelektrolytkomplex-dispersionen

Polyelektrolytkomplexe (PEC) sind sowohl von praktischer Bedeutung als auch in der Grundlagenforschung von Interesse. Je nach Struktur und Molmasse der verwendeten Polyelektrolyte (PEL), der Polymerkonzentration sowie dem Mischungsverhältnis negativer zu positiver Ladung ( $n/n_+$ ) werden lösliche, kolloid-disperse oder feste Komplexe erhalten.

Unsere Untersuchungen beinhalteten die Herstellung und Charakterisierung einer Vielzahl von PEC-Systemen [1, 2], wobei in der Regel Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PD) als kationische Komponente eingesetzt wurde. Charakterisiert wurden alle PEC hinsichtlich ihrer Stabilität mittels UV/VIS-Spektroskopie. Für kolloid-disperse Systeme lassen sich die Größen der gebildeten Nanopartikel ( $d_h$ ) gut mittels Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) bestimmen. Über die Kumulantenanalyse wird auch der sogenannte Polydispersitätsindex (PI) erhalten, der ein Maß für die Verteilungsbereite der Partikelgröße ist. Allerdings kann nicht zwischen einer breiten Verteilung und einer bimodalen Verteilung unterschieden werden.

Abb. 1a und 1b zeigen die ermittelten Größen  $d_h$  und PI am Beispiel der PEC-Systeme: PD/Poly(propen-co-maleinsäure) (PMSP) und PD/Poly(acrylamid-co-natriumacrylat) (PR2540<sup>UD</sup>), wobei zum einen das Polykation (a) und zum anderen das Polyanion (b) vorgelegt wurde. Deutlich zu erkennen ist der abrupte Anstieg der hydrodynamischen Partikeldurchmesser  $d_h$ , wenn während der Komplexherstellung ( $n/n_+$ )<sub>IEP</sub> überschritten wird (IEP = isoelektrischer Punkt). Mit der Erhöhung von  $d_h$  verbunden ist eine deutliche Verringerung der PI auf Werte, die für monodisperse Partikelgrößenverteilungen stehen. In der Praxis gelten PI-Werte von  $0,25 \leq PI \leq 0,5$  als breite Verteilung, Werte von  $0,1 \leq PI \leq 0,2$  als enge Verteilung und Werte von  $0,03 \leq PI \leq 0,06$  als monodisperse Verteilungen.



## Keywords

polyelectrolyte complex  
particle size  
polydispersity index  
photon correlation spectroscopy

## Bearbeiter

S. Schwarz  
H.M. Buchhammer  
M. Oelmann  
M. Mende  
G. Petzold

## Förderer

Arbeitsgemeinschaft industrieller  
Forschungseinrichtungen

## Kooperation

Prof. W. Jaeger,  
Fraunhofer Institut für Angewandte  
Polymerforschung Golm

## Gastwissenschaftler

Dr. S. Dragan,  
Petru Poni Institute of Macromole-  
cular Chemistry, Iasi, Rumänien  
Dr. S. Bratskaya,  
Akademie der Wissenschaften,  
Wladiwostok, Russland  
Dr. E. Litmanovich,  
Lomonossow-Universität Moskau,  
Institut für Chemie, Russland

Abb. 1a:  
Partikelgröße  $d_h$  in Abhängigkeit  
vom Ladungsmischungsverhältnis  
 $n/n_+$ ;

■ PD/PR2540<sup>UD</sup>, Variante a;  
□ PD/PR2540<sup>UD</sup>, Variante b;  
● PD/PMSP, Variante a;  
○ PD/PMSP, Variante b

Abb. 1b:  
Polydispersitätsindex PI in  
Abhängigkeit vom Ladungs-  
mischungsverhältnis  $n/n_+$ ;  
Symbole: siehe Abb. 1a;  
III) breite Verteilung, II) enge  
Verteilung, I) monodisperse  
Verteilung

[1] Buchhammer, H.M.; Mende, M.; Oelmann, M.: Coll. Surf. A218 (2003), S. 151-159.

[2] Mende, M.; Petzold, G.; Buchhammer, H.M.: Coll. Polym. Sci. 280 (2002), S. 342-351.