# Steuerung von Grenzflächenphänomenen bei der Strukturierung von Fotolacken mit hohen Aspektverhältnissen

Ziel der mikroelektronischen Chipfertigung ist es, immer kleinere Strukturen (derzeit unter 100 nm) zu erzeugen. Diese werden fotolithografisch durch Belichten und Entwickeln einer Fotolackschicht erzeugt und anschließend auf die darunter liegende Halbleiterschicht übertragen. Die Verkleinerung der Strukturen führt zur Vergrößerung des Aspektverhältnisses, d.h. des Verhältnisses zwischen Höhe und Breite der Strukturen. Wird dabei ein kritischer Wert überschritten, kommt es zum Linienkollaps, die Strukturen kippen um und sind für die Produktion unbrauchbar.

Ursache des Linienkollaps sind unausgewogene Kapillarkräfte zwischen den Strukturen während des Entwicklungsprozesses. Ziel des Projektes war es, durch Verringerung dieser Kräfte den Linienkollaps zu minimieren. Dies konnte durch Spülung mit kationischen Tensiden nach dem Entwickeln erreicht werden. Die Adsorption eines ausgewählten kationischen Tensids auf der Fotolackschicht wurde mit einer Reihe von Methoden (Ellipsometrie, elektrokinetische Messungen, Röntgenstreuung, Kontaktwinkelmessungen, Rasterkraftmikroskopie) untersucht. Es wurde gezeigt, dass

- eine Tensidadsorptionsschicht von wenigen Nanometern Dicke gebildet wird.
- die Adsorption innerhalb weniger Sekunden erfolgt, also die Prozessdauer nur unwesentlich beeinflusst.
- das Tensid in dem f
  ür die Reduktion des Linienkollaps g
  ünstigsten Konzentrationsbereich (II in Abb.) eine Monoschicht bildet, die nach au
  ßen elektrisch ann
  ähernd neutral ist.
- die Ausbildung der Monoschicht zu einer Hydrophobierung des Photolackes und damit zur Verringerung der Kapillarkräfte führt.
- das kritische Aspektverhältnis f
  ür den Linienkollaps durch die Tensidsp
  ülung merklich erh
  öht wird.
- eine teilweise Belichtung des Fotolackes die Ausbildung der Tensidadsorptionsschicht nicht beeinflusst.



- Atkin, R.; Craig, V.S.J.; Wanless, E.J.; Biggs, S.: Adv. Colloid Interf. Sci. 103 (2003), S. 219-304
- [2] Wunnicke, O.; Reichelt, J.; Busch, P.; Petong, N.; Bellmann, C.; Pinter, B.; Mäge, I.; Pearce, T.; Voigt, M.; Hermsdorf, N.; Drechsler, A.; Stamm, M.; Grundke, K.: High Aspect Ratio Patterning by Utilizing Surfactant Rinse Process, Proc. Interface 2004 Symposium, Arch Chemicals (2004)
- [3] Patent E 50563 DE: Verfahren zur Herstellung einer Resistmaske für die Strukturierung von Halbleitersubstraten

## Keywords

photolithography photoresist pattern collapse surfactant rinse surfactant adsorption surface hydrophobization

# Bearbeiter

- A. Drechsler N. Petong
- C. Bellmann
- K. Grundke
- P. Busch
- M. Stamm

# Förderer

Bundesministerium für Bildung und Forschung, Projektnummer 01M3154D Infineon Technologies SC300, Dresden

# Kooperation

Dr. O. Wunnicke, J. Reichelt, B. Pinter, Dr. I. Mäge, T. Pearce, M. Voigt, Infineon Technologies SC300, Dresden

Adsorptionsisotherme eines kationischen Tensids auf einem Fotolack (a) und schematische Darstellung der Tensidadsorption in den vier Bereichen der Adsorptionsisotherme [1]

surface tension axisymmetric drop shape analysis reactive multi-component polymer mixtures reactive epoxide-amine systems

#### Bearbeiter

- A. Synytska
- S. Michel
- C. Bellmann
- K.-J. Eichhorn
- K. Grundke
- D. Pleul
- R. Schinner
- M. Stamm

## Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft Sonderforschungsbereich 287

## Kooperation

Prof. A.W. Neumann, University of Toronto, Kanada

## Gastwissenschaftler

M. Hoorfar, Prof. A.W. Neumann, University of Toronto, Kanada

# Abb. 1:

Zeitlicher Verlauf der Oberflächenspannungen ( $\sigma_{sv}$ ) des Epoxidharzes (a), des Härters (b) und der reaktiven Mischung (c) mit fortschreitender Vernetzung des Systems unter normalen Umgebungsbedingungen (Luft), Sessile-drop-Messungen

#### Abb. 2:

I

Zeitlicher Verlauf der Oberflächenspannungen ( $\sigma_{sv}$ ) der reaktiven Expoxid-Amin-Mischung mit fortschreitender Vernetzung des Systems unter den verschiedenen Umgebungsbedingungen: Luft (a), trockenes Argon (b) und feuchtes Argon (c), Pendant-drop-Messungen [2]

# Eine neue Methode zur Untersuchung der Oberflächenspannung reaktiver Polymermischungen

Für die Anwendung reaktiver Polymermischungen als Klebstoffe, Beschichtungen oder Matrixmaterialien für faserverstärkte Verbunde ist die gezielte Steuerung der Oberflächenspannung und Benetzung von großer Bedeutung. Die Optimierung dieser Parameter ist sowohl eine notwendige Voraussetzung für eine gute Adhäsion an den Phasengrenzen als auch für ein ansprechendes optisches Erscheinungsbild von Beschichtungen. Im komplizierten Zusammenspiel zwischen rheologischen und Grenzflächeneigenschaften sind die Oberflächenspannungen des Vielkomponentensystems die treibende Kraft für eine gute Filmbildung oder spontane Faserimprägnierung.

Durch Weiterentwicklung eines neuen Messverfahrens [1] auf der Basis von Tropfenprofilanalysen gelang es, die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung aminhärtender Epoxidharzformulierungen *in situ* in unterschiedlichen Umgebungsbedingungen bei gleichzeitig ablaufenden Vernetzungsreaktionen zu studieren [2]. Es wurde gezeigt, dass

- die Dichte und die Oberflächenspannung von reaktiven Epoxid-Amin-Mischungen simultan mit der neuen Methode gemessen werden können.
- in den untersuchten Formulierungen die Oberflächenspannungen der aminbasierenden Härter niedriger sind als die der Epoxidharze, aber nicht notwendigerweise die Oberflächenspannung der reaktiven Mischung beeinflussen.
- die Oberflächenspannung solcher Mischungen sehr empfindlich gegenüber Umgebungseinflüssen (Kohlendioxid, Wasserdampf) reagiert.
- unter Inertgasatmosphäre die Oberflächenspannung der reaktiven Epoxid-Amin-Mischung mit fortschreitender Vernetzung des Systems nur sehr geringen Änderungen unterliegt.



- [1] Wulf, M.; Michel, S.; Grundke, K.; Del Rio, O.I.; Kwok, D.Y.; Neumann, A.W.: J. Colloid Interface Science 210 (1999), S. 172-181
- [2] Synytska, A.; Michel, S.; Pleul, D.; Bellmann, C.; Schinner, R.; Eichhorn, K.J.; Grundke, K.; Neumann, A.W.; Stamm, M.: The Journal of Adhesion 80 (2004), S. 667-683

# Ermittlung der Adhäsionsfestigkeit zwischen einem beschichteten Teilchen und der Polymermatrix

Zur Simulation eines mechanischen Tests zur Bestimmung der Adhäsionsfestigkeit zwischen einem beschichteten, kugelförmigen Teilchen (Radius:  $r_p$ , Schichtdicke:  $r_i - r_p$ ) und einer Polymermatrix wurde die in Abb. 1 dargestellte Probengeometrie gewählt.

Die Verjüngung der Probe erzeugt bei Zugbelastung in z-Richtung einen inhomogenen Spannungszustand mit Spannungskonzentration im kleinsten Querschnitt, sodass transversale Spannungen im Zentrum, wo sich das eingebettete Teilchen befindet, hervorgerufen werden.

Durch Finite-Elemente-Modellierung wurden die Spannungsfelder in der gesamten Probe und insbesondere in der Umgebung des Teilchens berechnet. Dabei wurde für das Zwischenschichtmaterial ein elastisch-plastisches Materialgesetz (Abb. 2) verwendet.

Die Spannungskonzentrationsfaktoren wurden für Kugelkoordinaten (r, θ, φ) als Funktion der äußeren Last berechnet. Es wurde angenommen, dass kritisch große Radialspannungen  $\sigma_{rr}$  in der Grenzfläche für den Aufreißprozess verantwortlich sind. In Abb. 3 ist der berechnete Zusammenhang der Radialspannung am Pol des Teilchens mit der äußeren Last dargestellt. Aus dieser Kurve konnte durch experimentelle Bestimmung der kritischen äußeren Belastung (Beginn des Aufreißprozesses) die kritische lokale Radialspannung (Adhäsionsfestigkeit) entnommen werden. Durch Variation des Krümmungsradius  $R_0$  konnten unterschiedlich große Normalspannungen in der Grenzfläche erzeugt werden.



#### Keywords

adhesion strength finite-element modelling spherical particle

Bearbeiter B. Lauke

Abb. 1: Modellierte Probengeometrie,  $a_0 = 6mm$ ,  $b_0 = 24mm$ ,  $r_p = 0,05 mm$ ,  $r_r$ -  $r_p = 0,015 mm$ ,  $R_0 = 2,4 mm$ 

Abb. 2:

Materialgesetz der Zwischenschicht, Punkte sind experimentelle Werte, Linie ist Fitkurve, Fließspannung der Zwischenschicht:  $\sigma_{inl}$ = 15,38 MPa,  $\sigma$  = wahre Spannung,  $\varepsilon$  = logarithmische Dehnung,  $\varepsilon_{lin}$  = lineare Dehnung,  $\sigma_{nom}$  = nominale Spannung

Abb. 3:

Radialspannungen  $\sigma_{rr}$  am Pol zwischen Teilchen und Zwischenschicht bei zunehmender Last  $\sigma_b$ . Matrix: Epoxidharz, Zwischenschicht: thermoplastisches Polyurethan, Teilchen: Glas

# Novel organic-inorganic nano-hybrid materials with advanced properties

Novel organic/inorganic nano-hybrid materials based on modified titanium-oxo-clusters have been prepared *in situ* by polymerization of a dimethacrylate matrix.

Investigations combining small angle X-ray scattering (SAXS), transmission electron microscopy (TEM) and energy-filtered transmission electron microscopy (EFTEM) have lead to consistent structural and morphological characteristics for the hybrids. Structural features, such as the subunit size and fractal dimensions have been extracted from the SAXS profiles, and aggregates with ramified structures were found. Semi-quantitative studies of TEM and EFTEM images reveal the presence of an uniform size distribution in the case of 2.5 wt-% titanium cluster content with a typical size of 30 nm. A larger size distribution was found for the 5 wt-% and 7.5 wt-% between 30 and 180 nm. A significant increase of the storage moduli for these nano-materials was revealed by dynamic mechanical analysis (DMA) in both the glassy and Thermogravimetric analysis indicated an rubbery regions. enhancement of the thermal stability compared to the neat matrix, probably due to the antioxidant effect of the titanium-oxo-clusters.



Keywords organic/inorganic hybrid materials thermal stability SAXS

# Bearbeiter N.E. Zafeiropoulos

S. Trabelsi M. Stamm

# Kooperation

Prof. J.-F. Gérard, INSA de Lyon, France Dr. C. Sanchez, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

Abb. 1: SAXS curve for 7.5 % Ti nanohybrid materials (I = intensity, q = scattering vector)

Abb. 2: TEM micrograph for 5 % Ti nanohybrid materials

# Untersuchungen zur Relevanz von Oberflächenfunktionalitäten für die Blutkompatibilität von Festkörpern

Selbstorganisierte Monoschichten von Alkylthiolen auf Goldschichten mit verschiedenen terminierenden Funktionalitäten (-OH, -CH<sub>3</sub>, -COOH) sowie Schichten aus binären Mischungen dieser Alkylthiole in verschiedenen Zusammensetzungen wurden mit einem in den vergangenen Jahren am Institut entwickelten Verfahren hinsichtlich ihrer Hämokompatibilität bewertet. Bei den Experimenten wurden die Proben über zwei Stunden mit frisch gewonnenem humanem Vollblut inkubiert und im Anschluss Blutparameter und die Deposition von Blutbestandteilen auf der Probenoberfläche erfasst. Die Modellsubstrate mit abgestufter chemischer Oberflächenzusammensetzung und entsprechend variierten chemisch-physikalischen Eigenschaften wurden gezielt ausgewählt, um verschiedene Hypothesen zum Einfluss der Grenzflächeneigenschaften von Festkörpern auf die Aktivierung der Gerinnung und der Immunreaktionen des Blutes zu verifizieren. Im Einzelnen wurden dabei die Relevanz von aziden Oberflächengruppen auf die durch Kontaktaktivierung (Kinin-System) induzierte Blut-gerinnung, die Wirkung der Hydrophobizität auf Adhäsion und Aktivierung von Thrombozyten, das Zusammenspiel beider Prozesse, sowie die Aktivierung der Komplementkaskade durch Hydroxyl-Oberflächenfunktionalitäten analysiert. Alle Substrate wurden vor der Durchführung der Blutinkubationsuntersuchungen eingehend hinsichtlich ihrer Konstitution, Morphologie, Benetzbarkeit und Grenzflächenladung charakterisiert [1].

Die Ergebnisse für die Aktivierung von Kininsystem, Thrombozytenadhäsion und Komplementaktivierung bestätigten frühere Berichte:

- Für hydrophile Oberflächen (Kombination von –OH und –COOH Funktionalitäten) skalierte die Aktivierung des Kininsystems mit dem Anteil azider Gruppen;
- Thrombozytenadhäsion trat verstärkt an hydrophoberen Oberflächen auf;
- erhöhte Komplementaktivierung wie auch die durch diese hervorgerufene Adhäsion von Leukozyten waren an hydroxylhaltigen Oberflächen zu beobachten.

Während diese Prozesse klare und voneinander weitgehend unabhängige Korrelationen mit bestimmten auslösenden Oberflächenfaktoren erkennen ließen, waren für die besonders bedeutsamen Phänomene der Gerinnungs- und der Thrombozytenaktivierung keine einfachen Zusammenhänge mit Oberflächenparametern erkennbar. Es wird angenommen, dass diesen Prozessen eine Überlagerung der Aktivierung des Kininsystems und der Thrombozytenadhäsion zugrunde liegt [2].

- Schweiss, R.; Pleul, D.; Simon, F.; Janke, A.; Welzel, P.; Voit, B.; Knoll, W.; Werner, C.: J. Phys. Chem. B108 (2004), S. 2910-2917
   Sperling, C.; Schweiss, R.; Werner, C.: In-vitro hemocompatibility of self-as-
- [2] Sperling, C.; Schweiss, R.; Werner, C.: In-vitro hemocompatibility of self-assembled monolayers displaying various functional groups – Hypothesises on blood activation revisited.– Biomaterials, eingereicht.

# Keywords

self-assembled monolayers blood compatibility coagulation immune response

# Bearbeiter

C. Sperling R. Schweiss C. Werner

# Förderer/Kooperation

Bundesministerium für Bildung und Forschung, Projektnummer 03N4022: Kompetenzzentrum für Materialien im Blut- und Gewebekontakt

maleic anhydride copolymer fibronectin fibril cell adhesion

# Bearbeiter

- T. Pompe L. Renner
- C. Werner

## Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Abhängigkeit des Abstandes der Fibronektinfibrillen (FN) von der Anbindungsstärke des Fibronektins an das Substrat, dargestellt als die Zeitkonstante ( $\tau_1$ ) der Verdrängungskinetik

# Fibronektinfibrillen als Ergebnis der Kräftebilanz von Zell-Matrix-Bindung und Fibronektin-Substratverankerung

Fibronektin ist eine wichtige Komponente der extrazellulären Matrix. Zusammen mit anderen Bestandteilen dieser Matrix gewährleistet das Protein die Verbindung der Zellen und die Präsentation von wichtigen Signalmolekülen. Fibronektin wird dabei aktiv von den Zellen in fibrillären Netzwerken angeordnet, wobei dieser Prozess zwar bisher kaum verstanden, jedoch als entscheidend für die Ausbildung neuer Blutgefäße angesehen wird.

Auf planaren, mit dünnen Filmen aus Maleinsäureanhydrid-(MSA)copolymer-beschichteten Modelloberflächen wurde Fibronektin in einer variablen Verankerung aufgebracht. Die Bindungsstärke des Fibronektins zu den verschiedenen MSA-Copolymeroberflächen wurde quantitativ aus dynamischen Proteinverdrängungsexperimenten ermittelt [1]. Die Reorganisation des aufgebrachten Fibronektins durch adhärent wachsende Endothelzellen ergab eine substratabhängige Fibrillenbildung, aus der ein direkter Zusammenhang der Fibronektin-Substrat-Wechselwirkung mit dem Abstand der gebildeten Fibronektinfibrillen erkennbar war (Abb.).

Mit Hilfe weiterer Experimente zur Quantifizierung der fokalen Adhäsionskontakte war es möglich, ein einfaches Modell zur Ermittlung der Anbindungsstärke der Fibronektinmoleküle auf der Substratoberfläche zu entwickeln. Anhand dieses Modells wurden Bindungsenergien im Bereich von 3 bis 7 kT abgeschätzt.

Das Modell geht davon aus, dass der Adhäsion von Zellen auf verschiedenartigen Oberflächen ein ähnliches Kräftegleichgewicht zugrunde liegt. In Abhängigkeit von der Anbindungsstärke des Fibronektins an das Substrat reguliert die Zelle die Anzahl der fokalen Adhäsionspunkte sowie die über das Zellskelett auf diese Kontaktpunkte übertragene Kraft. Dementsprechend wurden durch unterschiedlich starke Fibronektinanbindung auf den von uns untersuchten MSA-Copolymer-Schichten verschiedene Dichten der fokalen Adhäsionpunkte und der Fibronektinfibrillen gefunden.



 [1] Renner, L.; Pompe, T.; Salchert, K.; Werner, C.: Langmuir 20 (2004), S. 2928-2933

# Kovalent immobilisierte Celluloseschichten als Modellsubstrate

Die Untersuchung von Celluloseschichten, z.B. als Modell für Textil- oder Papieroberflächen, in wässrigen Lösungen war wegen deren mangelnder Stabilität gegen Delamination in der Vergangenheit nur eingeschränkt möglich. Um definierte Celluloseoberflächen auch unter mechanischer Beanspruchung untersuchen zu können, wurde deshalb eine neuartige Methode zur Präparation von kovalent verankerten Cellulosemodellschichten entwickelt. Dabei wurden dünne Celluloseschichten durch Veresterung von Cellulosehydroxyl- mit Anhydridgruppen von Maleinsäureanhydridcopolymerschichten (MSA) immobilisiert. Hierfür wurde mikrokristalline Cellulose in einer Mischung aus N-Methylmorpholin-N-oxid/-Dimethylsulfoxid gelöst und durch Spincoating auf eine Grundschicht aus den alternierenden Copolymeren des Maleinsäureanhydrides mit Styren, Propen bzw. Ethen aufgebracht und dabei kovalent fixiert. Die Schichten wurden durch Ellipsometrie (Schichtdicke), Rasterkraftmikroskopie (Morphologie) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, chemische Zusammensetzung) umfassend charakterisiert. Die kovalente Anbindung einer Celluloselage wurde durch Lösungsversuche mit dem o.g. Lösungsmittelsystem und nachfolgend wiederholter XPS-Analyse belegt [1, 2]. Vorteile der auf diesem Wege erzeugten Modellschichten gegenüber bisherigen Ansätzen sind zum einen die sehr gute Scherstabilität der erzeugten Cellulosemodellschichten und zum anderen die Verwendung eines großtechnisch angewandten (Lyocell Prozess) Lösemittelsystems, welches ein sehr gutes Lösevermögen für verschiedenste Celluloserohstoffe besitzt und somit die Erzeugung anwendergerechte Cellulosemodellschichten erlaubt. Darüber hinaus sind chemische Modifikationen der erhaltenen Modellschichten (z.B. Vernetzung) in verschiedensten organischen oder wässrigen Lösungsmittelsystemen möglich. Schwerpunkt der laufenden Untersuchungen ist die Aufklärung von

Zusammenhängen zwischen Ladungsbildung und Quellung an Cellulose durch kombinierte Bestimmung von Zetapotential ( $\zeta$ ), Grenzflächenleitfähigkeit und Schichtausdehnung in wässrigen Elektrolytlösungen variierter Zusammensetzung.



- Freudenberg, U.; Zschoche, S.; Simon, F.; Janke, A.; Behrens, S.H.; Schmidt, K.; Auweter, H.; Werner, C.: Covalent immobilization of cellulose layers onto maleic anhydride copolymer thin films. Biomacromolecules, eingereicht
- [2] Freudenberg, U.; Zschoche, S.; Behrens, S.H.; Schmidt, K.; Auweter, H.; Werner, C.: Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Flächengebilden, Partikeln oder Fasern, Patentanmeldung AE 200404470/ZI / 102004052120.4

## Keywords

cellulose model layers covalent immobilzation maleic anhydride copolymer zeta potential

#### Bearbeiter

U. Freudenberg

- S. Zschoche F. Simon
- A. Janke
- C. Werner

# Förderer/Kooperation

Dr. S.H. Behrens, Dr. K. Schmidt, Dr. H. Auweter, BASF AG, Ludwigshafen

Abb. 1: Schematischer Schichtaufbau der Cellulosemodellschichten

#### Abb. 2:

Bestimmung des Zetapotentials (ζ) in Abhängigkeit des pH-Wertes der Lösung an einer 170 nm dicken Cellulosemodellschicht

hemocompatibility heparin analogous persulfated glycoside immobilization polymer film bio-activity assay

# Bearbeiter

R. Grombe M.-F. Gouzy H. Komber B. Voit C. Werner

#### Förderer

Bundesministerium für Bildung und Forschung Projektnummer 03N4022: *Kompetenzzentrum für Materialien im Blut- und Gewebekontakt* 

Darstellung des Aufbaus der synthetisierten Glycoside mit R<sup>1</sup> als Abstandshalter und R<sup>2</sup> als Ringsubstituenten

# Persulfatierte Glucose- und Maltose-Derivate zur Herstellung von bioaktiven Beschichtungen

Heparin, ein hochsulfatiertes Glycosaminoglycan, das als Antikoagulans in der Medizin weit verbreitet ist, wurde zur Verbesserung der Hämokompatibilität von medizinischen Geräten, wie Kathetern und extrakorporalen, künstlichen Organen an Biomaterialoberflächen immobilisert [1]. Die Wirkung von Heparin beruht auf der ternären Bindung zwischen Heparin, Antithrombin [AT(III)] und Thrombin, einem Schlüsselenzym der Blutgerinnungskaskade, das in dem gebildeten Komplex effektiv gehemmt wird [2]. Auch synthetisch gewonnene sulfatierte Glycopolymere zeigten teilweise mit Heparin vergleichbare antikoagulante Eigenschaften [3].

Wir synthetisierten persulfatierte Mono- und Oligosaccharide (Abb.), um sie für die Funktionalisierung von Polymeroberflächen heranzuziehen. Die Synthese ermöglicht eine genaue Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der Glycoside, was gegenüber dem aus tierischen Organismen gewonnenen Heparin vorteilhaft ist. Glucose- und Maltosebausteine wurden mit 2-Azidoethanol bzw. 2-[2-(2-Azidoethoxy)-ethoxy]-ethanol glycosidisch verknüpft. Die kovalente Immobilisierung dieser persulfatierten Glycoside an eine Polymerschicht, wie zum Beispiel an Poly(propylen-*alt*-maleinsäureanhydrid)-Dünnschichtfilme [4], kann über die Aminofunktionalität erfolgen, was einen aussichtsreichen Weg zu blutkompatiblen Beschichtungen eröffnet.



 $\begin{array}{l} \mathsf{R}^1 = \mathsf{CH}_2\mathsf{CH}_2\mathsf{N}_3, \ \mathsf{CH}_2\mathsf{CH}_2\mathsf{OCH}_2\mathsf{CH}_2\mathsf{OCH}_2\mathsf{CH}_2\mathsf{N}_3\\ \mathsf{R}^2 = \mathsf{COCH}_3, \ \mathsf{H}, \ \mathsf{SO}_3^- \end{array}$ 

Die Konformation der Zuckerbausteine konnte durch <sup>1</sup>H-NMR Messungen geklärt werden, wobei eine durch die Sulfatierung auftretende Konformationsänderung gefunden wurde. Erste Immobilisierungsversuche an den o.g. Polymerfilmen wurden mit 2-Aminoethoxyl-β-D-glucopyranosid als Vorläufer eines sulfatierten Produkts durchgeführt und durch ein Anwachsen der Schichtdicke um etwa 3 nm ellipsometrisch nachgewiesen. Die Anbindung konnte auch mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) quantitativ bestätigt werden.

Um die biologische Aktivität der sulfatierten Glycoside im Vergleich zu Heparin zu testen, wurde ein photospektroskopischer Assay etabliert, in dem hoch- und niedermolekulares Heparin als Referenzproben einbezogen wurden.

- Wendel, H.P.; Ziemer, G.: Eur. J. Cardio-Thoracic Surgery 16 (1999), S. 342-350
- [2] Olson, S.T.; Björk, I.: Seminars in Thrombosis and Hemostasis 20 (1994) 4, S. 373-409
- [3] Sun, X. L., Grande, D. Biomacromolecules 3 (2002), S. 1065-1070
- [4] Pompe, T.; Zschoche, S.; Herold, N.; Salchert, K.; Gouzy, M.F.; Sperling, C.; Werner, C.: Biomacromolecules 4 (2003), S. 1072-1079

# Protein adsorption onto thin layer of hyperbranched aromatic polyesters (HBP)

As protein adsorption plays a key role in different fields of biology, biotechnology and medicine, considerable research activity is directed towards the understanding of dynamic properties of protein-interface interaction under non-equilibrium conditions. Our focus has been on the application of HBP with their outstanding molecular architecture and numerous functional groups [1,2] as biofunctional materials. In this work the adsorption behaviour of human serum albumin (HSA) and lysozyme (LSZ) onto thin layers of hyperbranched aromatic polyesters containing hydroxyl (HBP-OH) and acetate (HBP-OAc) terminal groups was investigated. Two in situ techniques to study the protein adsorption at solid/liquid interface were combined. Spectroscopic ellipsometry [3] was applied to estimate the layer architecture of adsorbed protein molecules and adsorbed amount of protein based on the DeFeijter approach. The time-dependent changes in the solid/liquid interfacial tension were determined by measuring simultaneously the contact angle and liquid surface tension during protein adsorption using axisymmetric drop shape analysis (ADSA) [4].

The time-dependent changes of the adsorbed amount of HSA onto HBP-OH are shown in Fig. 1: 95 % of the saturation adsorption is reached after less than 10 min. The adsorbed layer thickness for HSA was from 4.5 to 6.0 nm depending on protein concentration, which closely corresponds to side-on adsorption of HSA to these surfaces. Fig. 2 shows the changes in the solid/liquid interfacial tension  $\Delta\gamma_{sl}$  due to HSA and LSZ adsorption onto HBP-OH and HBP-OAc surfaces. The value  $\Delta\gamma_{sl}$  increases due to increasing protein solution concentration. The changes in  $\Delta\gamma_{sl}$  for HBP-OH surface is relatively small in comparison with surface of HBP-OAc. The results of this study underline that a combination of two in situ techniques to study protein-polymer surface interactions allows novel insights into the adsorption processes on HBP. The changes in layer thickness and  $\Delta\gamma_{sl}$  proved to be very complex. They were not only affected by the rearrangement and conformation changes of

the adsorbed protein molecules but also by the different surface



Beyerlein, D.; Belge, G.; Eichhorn, K.J.; Gauglitz, G.; Grundke, K.; Voit, B.: Macromol. Symp. 164 (2001), S. 117-132

## Keywords

hyperbranched aromatic polyester protein adsorption adsorbed amount interfacial tension

# Bearbeiter

Y. Mikhaylova K. Grundke K.-J. Eichhorn B. Voit

#### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft Sonderforschungsbereich 287

# Kooperation

Prof. G. Gauglitz, Universität Tübingen, Institut für Physikalische Chemie

#### Gastwissenschaftler

Prof. A.W. Neumann, M. Hoorfar, University of Toronto, Canada

#### Fig. 1:

Time-dependent variation of adsorbed amount of HSA ( $\bigcirc$  1.0 and  $\precsim$  0.1 mg·m<sup>-1</sup>) onto HBP-OH thin layers.

#### Fig. 2:

Changes in  $\Delta \gamma_{sl}$  with protein concentration (c). Adsorption data from protein solution droplets onto HBP-OH ( $\bigcirc$  HSA,  $\triangle$  LSZ) and HBP-OAc ( $\square$  HSA,  $\diamond$  LSZ) surfaces.  $\gamma_0$  and  $\gamma_{eq}$  are the initial and final average values of the solid/liquid interfacial tension, respectively.

<sup>[2]</sup> Mikhaylova, Y.; Pigorsch, E.; Grundke, K.; Eichhorn, K.J.; Voit, B.: Macromol. Symp. 210 (2004), S. 271-280

<sup>[3]</sup> Werner, C.; Eichhorn, K.J.; Grundke, K.; Simon, F.; Grählert, W.; Jacobasch, H.J.: Coll. Surf. A156 (1999), S. 3-17

<sup>[4]</sup> Grundke, K.; Werner, C.; Pöschel, K.; Jacobasch, H.J.: Coll. Surf. A156 (1999), S. 19-31

atom transfer radical polymerization functionalization of polymers poly(methyl methacrylate) MALDI

# Bearbeiter

- J. Pionteck V.B. Sadhu D. Voigt H. Komber
- D. Fischer
- B. Voit

#### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft Sonderforschungsbereich 287

Scheme: Synthesis of amino-functionalized PMMA free of halogen by ATRP

# A new amino-terminated poly(methyl methacrylate) (PMMA) by atom transfer radical polymerization (ATRP)

ATRP is a useful tool for the synthesis of well defined functional polymers. Undesired side reactions during ATRP may limit the applicability of it, but, on the other side, opens the possibility to obtain polymers with better processing stability than typical ATRP products. We analyzed such side reactions in ATRP of methyl methacrylate (MMA) with the purpose to obtain amino-terminated PMMA devoid of terminal halogen.

In order to obtain such PMMA in a one-pot ATRP we have used an initiator, which contains an alkyl bromide unit and a protected amino functional group, and CuBr/N,N,N',N",N"-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) as catalyst system in the ATRP of MMA (Scheme). This catalyst system should replace the terminal bromines by hydrogen atoms of the PMDETA ligand [1]. However, terminating side reactions like disproportionation or dehydrobromination reduces the initiator efficiency even under mild polymerization conditions [2]. Kinetic studies of the ATRP of MMA by in-line Raman spectroscopy and off-line <sup>1</sup>H NMR spectroscopy revealed that the controlled character of the ATRP is lost under the used conditions [3]. The measured molecular weights were consistently higher than the theoretical ones and the molecular weight distributions are relatively broad. However, most of the terminal bromines originating from the initiator are removed during the polymerization either by chain transfer combined with hydrogen abstraction from the ligand or by terminating side reactions as bimolecular disproportionation or head-to-head coupling and elimination [3]. All irreversible termination reactions are detectable at early stages of the polymerization by MALDI-TOF MS and <sup>1</sup>H NMR techniques. Thermal analysis of obtained PMMA shows two main degradation steps, one starting from unsaturated end groups (depolymerization), and one caused by main chain scission, a further proof of the occurrence of terminating side reactions.

However, the main product contains one amino end group and is almost free of terminal halogens. During melt processing of the product at 180 °C no structural changes could be observed, so that it can be used for reactive melt processing, e.g. in blends, under suitable conditions.



- Schön, F.; Hartenstein, M.; Müller A.H.E.: Macromolecules 34 (2001), S. 5394-5397
- [2] Sadhu, V.B.; Pionteck, J.; Voigt, D.; Komber, H.; Voit, B.: Macromol. Symp. 210 (2004), S. 147-155
- [3] Sadhu, V.B.; Pionteck, J.; Voigt, D.; Komber, H.; Fischer, D.; Voit, B.: Macromol. Chem. Phys. 205 (2004), S. 2356-2365

# Polymeranaloge Funktionalisierung mittels *Click*-Chemie

Der Begriff *Click*-Chemie steht für spezielle chemische Reaktionen, auch *Click*-Reaktionen genannt, die sich durch eine Reihe charakteristischer Merkmale auszeichnen. Solche Reaktionen sind typischerweise modular und breit anwendbar, führen zu sehr hohen Ausbeuten, liefern lediglich nichtstörende Nebenprodukte, welche mit nichtchromatographischen Verfahren abgetrennt werden können und sind darüber hinaus noch stereospezifisch [1].

Die kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden mit terminalen Alkinen stellt eine solche Click-Reaktion dar. Unser Ziel war es. das Potential dieser Reaktion hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für eine polymeranaloge Funktionalisierung auszuloten. Hierzu wurde mittels NMRP (nitroxide mediated radical polymerization) ein statistisches Copolymer aus Styren und p-Acetoxystyren im Verhältnis 89:11 dargestellt [2]. Die Einführung von Alkingruppen in das statistische Copolymer gelang durch eine Sequenz von zwei quantitativ ablaufenden, polymeranalogen Reaktionen. Als erstes wurden die Acetylgruppen mittels Hydrazinmonohydrat abgespalten. Die nun freigesetzten phenolischen OH-Gruppen wurden dann mit Propargylbromid im Alkalischen umgesetzt, so dass die Alkingruppen in Form eines Propargylethers in das statistische Copolymer eingeführt wurden. Die Molmasse des letztlich erhaltenen modifizierten Copolymers betrug 47 000 g·mol<sup>-1</sup> und es wies außerdem eine für die NMRP typische niedrige Polydispersität von 1,14 auf. Die Alkingruppen wurden anschließend mit verschiedenen funktionellen Aziden in Gegenwart eines Kupfer-(I)-Katalysators sowie einer Base umgesetzt. Mit <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die Funktionalisierung des statistischen Copolymers mittels kupferkatalysierter 1,3-dipolarer Cycloaddition quantitativ und nahezu frei von Nebenreaktionen Das allgemeine Reaktionschema und ablief. die dabei eingesetzten funktionellen Azide sind in der Abb. dargestellt.



[1] Kolb, H.C.; Finn, M.G.; Sharpless, K.B.: Angew. Chem. 113 (2001), S. 2056-2075.

[2] Hawker, C.J.; Bosman, A.W.; Harth, E.: Chem. Rev. 101 (2001), S. 3661-3688.

#### Keywords

nitroxide mediated radical polymerization (NMRP) click chemistry polymer analogous functionalization

#### Bearbeiter

M. Messerschmidt H. Komber D. Voigt L. Häußler B. Voit

# Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft Sonderforschungsbereich 287 Deutscher Akademischer Austauschdienst

## Kooperation

C.J. Hawker University of California, Santa Barbara, USA

# Arbeitsaufenthalte

M. Messerschmidt, IBM Almaden Research Center, San Jose, USA

Allgemeines Reaktionsschema zur Funktionalisierung eines Copolymers mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition und die dabei verwendeten funktionellen Azide

# Photolabil geschützte Aminopolymere für Nanotechnologien auf Goldsubstraten

Dünne Funktionsschichten spielen eine entscheidende Rolle für die Erforschung der Nanotechnogien. Die Anwendungsgebiete reichen von der modernen Kommunikations-, Computer- und Speichertechniken bis hin zur Mikro- und Nanoreaktionstechnik. Verwendet werden u.a. spezielle Polymere, die auf planare Träger (z.B. goldbeschichtete Wafer) aufgebracht werden.

Es wurde ein Polymersystem basierend auf photolabil geschützten Aminen entwickelt, das sich zur Schichtbildung auf Goldsubstraten eignet und mit Licht strukturierbar ist. Das Funktionspolymersystem besteht aus der funktionellen Komponente (geschütztes Amin), Methylmethacrylat (MMA) oder Styren als schichtbildendes Comonomer sowie der Haftgruppe. Es wurde über radikalische Polymerisation hergestellt. Im hier dargestellten Beispiel diente eine Disulfidgruppe als Ankergruppe Das Amin wurde mit einer photolabilen Gruppe versehen (Abb. 1). Wird das Polymer als dünner Film mit Licht einer bestimmten Wellenlänge lokal bestrahlt, so wird die Schutzgruppe abgespalten und man erhält das freie Amin als nutzbare Funktionalität lateral definiert nur an den belichteten Stellen.

Freie Amine haben eine hohe Reaktivität und sind deshalb eine hervorragende Funktionalität zur Anbindung weiterer aktiver Moleküle und Nanotemplate (Abb. 2).

Das langfristige Ziel dieser Arbeit ist es, die Anbindungspunkte für Biomoleküle wie DNA-Stränge oder andere nanoskalige Objekte wie Kohlenstoffnanoröhren ortsselektiv zu steuern und ein koordiniertes Zusammenwirken mehrerer dieser Nanotemplate (z.B. innerhalb eines Mikroreaktors) zu erlauben.



Keywords

nano-technology functional layers photolabile amino terpolymers

## Bearbeiter

B. SieczkowskaB. VoitM. Millaruelo Boira

## Förder

Deutsche Forschungsgemeinschaft Forschergruppe Nanostrukturierte Funktionselemente in makroskopischen Systemen

# Kooperation

Prof. L. Eng, Technische Universität Dresden, Institut für Angewandte Photophysik Dr. M. Mertig, Dr. J. Opitz, J. Voigt, Technische Universität Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaft

# Gastwissenschaftler

M. Molenda Hochschule Warschau, Polen

Abb. 1: Schematische Darstellung des Aminoterpolymers

# Abb. 2:

Fluoreszenzmikroskopbild der Terpolymerschicht (80 nm) auf einem goldbeschichteten Wafer, für 360 s mit einer HgXe-UV-Lampe (ca. 100 mW·cm<sup>2</sup>) durch ein TEM-Gitter (3 mm Durchmesser, 400 Maschen, 52 µm Maschenbreite, 5 µm Stegbreite) belichtet, anschließend gewaschen (5 min Millipore-Wasser) und mit Fluoreszenzisothiocyanat (FITC) markiert

# Optische Sonden für Wechselwirkungen in Polymerblends

Die Morphologie mehrphasiger Polymerblends hängt im starken Maße von Wechselwirkungen und chemischen Reaktionen zwischen den Komponenten ab. Aufgrund des geringen Volumenanteils der Phasengrenzfläche lassen sich derartige kompatibilisierende Einflüsse jedoch nur schwer erfassen. Ziel unserer Arbeit war es, die Möglichkeit zur Quantifizierung derartiger Wechselwirkungen dadurch zu erhöhen, dass funktionelle Gruppen in ein Polymer eingebaut werden, deren Absorptionsverhalten sich beim Auftreten spezifischer Wechselwirkungen ändert.

Hierzu wurden aminogruppenterminierte aliphatische Polyether mit 4-Hydroxybenzaldehyd umgesetzt. Die bei der Reaktion entstehenden 4-(Iminomethyl)phenol-Endgruppen ( $\underline{1}$ ) ändern ihr UV-Absorptionsverhalten bei Deprotonierung. Ein ähnliches Verhalten zeigten 4-[5-(4-Hydroxyphenyl)-3-oxo-penta-1,4-dienyl]benzamid-terminierte Polyether ( $\underline{2}$ ), welche über einen mehrstufigen Reaktionsweg erhalten wurden.



In Mischungen mit aliphatischen Polyamidinen zeigten diese Polyether eine deutliche Farbvertiefung, was eine Quantifizierung der Wechselwirkungen anhand ihrer UV/Vis-Spektren zuließ. Die Auswertungen zeigten, dass die Mischungen aufgrund der Wechselwirkungen über einen weiten Konzentrationsbereich kompatibel sind. Diese Ergebnisse wurden durch DSC-Messungen gestützt, bei denen für die homogenen Mischungen nur eine Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) gefunden wurde (Abb.). Inhomogene Mischungen im mittleren Zusammensetzungsbereich zeigten hingegen zwei T<sub>g</sub>.



## Keywords

polymer blends interactions UV/Vis absorption interphase

# Bearbeiter

F. Böhme U. Oertel L. Häußler

## Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

# Gastwissenschaftler

Dr. H. Mart, Niğde University, Faculty of Science and Arts, Department of Chemistry, Niğde, Türkei A. Savitsky, Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russland

Glasübergangstemperaturen (T<sub>g</sub>) von Mischungen aus dem modifizierten Polyether 1 und einem aliphatischen Polyamid

# Novel coupling agents for the modification of interfaces in polymer blends

Most of the polymer blends are thermodynamically immiscible and exhibit multiphase morphologies. The improvement of the adhesion at polymer/polymer interfaces is a key point in order to obtain sufficient material properties. Our interest was to modify the blend interfaces by organo-functional coupling agents which contain 2-oxazoline and/or 2-oxazinone units, which can react with reactive polymer components during melt mixing, and as third reactive sites hydrosilane groups [1]. If the so called SCA react with both polymers of the blend (Scheme), the SCA should locate at the interface and the SiH groups may be used for further modifications, e.g. for the creation of cross-linked and stable interphases. Carboxylic acid terminated polystyrene (PS-COOH) was blended with amino-terminated polyamide-12 (PA-NH<sub>2</sub>) or poly(methyl methacrylate) (PMMA-NH<sub>2</sub>) as model blend systems. The investigation has been focussed mainly on the evaluation of the influence of SCA on the morphology of these immiscible but reactive blends. In PS:PA = 80:20 [wt-%] blends the processing conditions and the degree of SCA cross-linking, which can be increased by the addition of Pt catalyst, has strongly influenced the dispersion of the minor PA phase in the PS matrix [1]. Crosslinking of the SCA, which is in any cases at least partially located at the PS/PA interface as detected by AFM analysis (Fig.), supports the load transfer from the matrix to the particles in the shear field during melt mixing, thus causing fine dispersions of the PA phase in the PS matrix.

In PS/PMMA blends the presence of SCA favours the formation of co-continuous morphologies in the blend consisting of 40 vol-% PS-COOH and 60 vol-% PMMA-NH<sub>2</sub>. This co-continuity is even more pronounced when Pt-catalyst is present during blend preparation and stable even after 30 min mixing time. Such morphologies may have interesting diffusion properties which may be controlled by the degree of interfacial cross-linking.



[1] Sadhu, V. B.; Pionteck, J.; Pötschke, P.; Jakisch, L.; Janke, A.: Macromol. Symp. 210 (2004) pp. 165-174

# Keywords

blends morphology coupling agents interface modification

# Bearbeiter

J. Pionteck V.B. Sadhu L. Jakisch P. Pötschke A. Janke

#### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft Sonderforschungsbereich 287

# Gastwissenschaftler

Dr. M. Omastova, Polymer Institute Bratislava, Slovakia Prof. M. Zhu, Dong Hua University Shanghai, P.R. China Prof. S. Thomas, Mahatma Gandhi University Kottayam, India

Scheme: Creation of cross-linked interphases by the interfacial modifycation in polymer blends

AFM images of a PS:PA:SCA = 80:15:5 [wt-%] (a) and a PS:PMMA:SCA(Pt) = 40:60:3 [vol-%] blend (b); frame size 10 x 10 μm<sup>2</sup>

# Strömungsabbildung mittels NMR

Magnetische Kernresonanz (NMR) ist zur Untersuchung weicher Materie hervorragend geeignet und bietet vielfältige Aussagen zur Struktur, Ordnung und Dynamik, die mit räumlicher Information korreliert werden können. Aus der räumlichen Information ließ sich die Verschiebung der Moleküle und damit die Strömung abbilden [1, 2]. Für jeden Bildpunkt wurden die einzelnen Geschwindigkeitskomponenten gemessen und daraus das Strömungsfeld berechnet. Es konnten sowohl kohärente als auch inkohärente Bewegungen abgebildet oder experimentell getrennt [3] und mit molekularer Information korreliert werden. Daraus wurde in komplexen Fluiden ein Kontrast erzeugt oder es erfolgte eine selektive Abbildung von Einzelkomponenten. In die Untersuchungen einbezogen waren Polymerlösungen und, in speziellen Hochtemperaturprobenköpfen, Polymerschmelzen [4].

Zur Abbildung der Ortsinformation wurden zeit- und ortsabhängige Magnetfelder geschaltet. Für die Abbildung der Strömung um ein rotierendes Werkzeug ergab sich daraus die Möglichkeit, die Strömung sowohl aus dem ruhenden als auch aus dem mit dem Werkzeug rotierenden Koordinatensystem abzubilden. Dieses experimentelle Vorgehen erlaubte, die Umströmung des Werkzeuges darzustellen. In der Abb. ist zu erkennen, dass die Schmelze im Laborkoordinatensystem am äußeren Rand ruht. Im rotierenden Koordinatensystem ruht die Schmelze am Rotor, nur Relativbewegung zum Rotor wird abgebildet. Diese die experimentelle Transformation ist exakter und macht feinere Details sichtbar als eine Transformation per Datenverarbeitung. So ergaben sich aus den Untersuchungen detaillierte Erkenntnisse für die Auslegung von Werkzeugen in Verarbeitungsmaschinen. Weiterhin konnten grundlegende Eigenschaften der Polymere unter variabler Scherung untersucht werden.



- Callaghan, P.T.: Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy, Clarendon Press, Oxford (1991)
- [2] Scheler, U.: Nachrichten aus der Chemie 52 (2004), S. 386-388
- [3] Gottwald, A.; Kuran, P.; Scheler, U.: J. Magnetic Resonance 162 (2003), S. 364-370
- [4] Gottwald, A.; Scheler, U.: Polymer Preprints 44 (2003), S. 273

# Keywords

flow NMR NMR imaging complex fluids flow pattern

# Bearbeiter

U. Scheler B. Fritzinger D. Friedrich

#### Kooperation

Prof. P.T. Callaghan, Wellington, Neuseeland NMR-Service, Erfurt Bruker Biospin, Karlsruhe Sinus Messtechnik, Leipzig

Strömung von Siliconöl um einen rotierenden Zylinder mit einer Verengung (a) aus dem Laborsystem gesehen,

(a) aus dem Laborsystem gesenen, (b) aus dem rotierenden Koordinatensystem gesehen

nano-composites exfoliation clay modification compounding process nano-composite films barrier properties

#### Bearbeiter

B. Kretzschmar D. Pospiech A. Leuteritz M. Willeke D. Jehnichen A. Janke K. Grundke J. Ščudla

## Förderer

Bundesministerium für Bildung und Forschung Süd-Chemie AG, Moosburg Borealis GmbH, Linz, Österreich

## Kooperation

Kometra AG, Schkopau Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe A.Schulman GmbH, Kerpen Werra Plastic GmbH, Philippsthal Reifenhäuser GmbH, Troisdorf

#### Gastwissenschaftler

Prof. T. Patten, S. Gravano, University of California at Davis, Department of Chemistry, USA

Zugversuch an PP-Schichtsilicat-Nanocomposit-Flachfolien PP-Basis: BA110CF (Borealis) Anorg. = anorganischer Anteil, Menge des Glührückstands,  $\sigma_{\rm Y}$  = Streckspannung,  $\varepsilon_{\rm B}$  = Reißdehnung,  $E_t$  = Elastizitätsmodul aus Zugversuch

# Entwicklung von Polymer-Schichtsilicat-Nanocomposites für Folienanwendungen

Nanocomposites auf Basis von Schichtsilicaten zeigen eine Reihe von Eigenschaften, die sie auch für Folienanwendungen sehr interessant machen. So wird z.B. erwartet, dass neben der häufig beobachteten Steigerung der mechanischen Eigenschaften eine Verringerung der Gaspermeabilität nach dem Tortuous-path-Modell erreicht werden kann. Die langjährigen Erfahrungen bei der Schmelzecompoundierung von Polypropylen-Schichtsilicat-Nanocomposites führten unter Nutzung eines geeigneten Polypropylen-Basistyps (PP) zur Entwicklung von Nanocomposit-Flachfolien, bei denen sowohl in Längs- als auch in Querrichtung eine deutliche Erhöhung von Festigkeit und Steifigkeit bei Erhalt der Reißdehnung erzielt werden konnte (Tab.). Aufgrund des hohen Exfolierungsgrades der Schichtsilicate in diesem System gelang es auch, die Permeabilität von Sauerstoff (auf ca. 45 %), Stickstoff (auf ca. 28 %) und Kohlendioxid (auf ca. 50 %) im Vergleich zur ungefüllten PP-Folie deutlich zu senken.

Diese erfolgreichen Versuche zu PP-Schichtsilicat-Flachfolien ermutigten dazu, entsprechende Blasfolien auf Basis von LDPE/EVA (Polyethylen niedriger Dichte/Ethylvinylacetat-Copoylmer) zu entwickeln. Mit Blick auf Applikationen im Agrarbereich sollten durch eine geeignete Oberflächenmodifizierung der Silicatpulver sowohl die Barriereeigenschaften gezielt verändert als auch die Migration von Additiven verlangsamt werden. In Laboruntersuchungen im 4 g-Maßstab konnte nach der für PP-Nanocomposites entwickelten Vorgehensweise im Batch eine Schichtaufweitung von 3,8 nm auf 4,2 nm bestimmt werden, d.h. es wurde im Gegensatz zu PP eine Interkalation von Matrixpolymer in die Silicatzwischenschicht erreicht. Erste LDPE/EVA-Blasfolien mit derartigen Batches wiesen jedoch eine große Anzahl an Stippen auf. In IR-mikroskopischen Untersuchungen zeigte sich die silicatische Natur der Stippenkerne und somit der verwendete Montmorillonit als Ursache. In einer Reihe von Optimierungsschritten bei der Silicatmodifizierung, aber vor allem beim Compoundierprozess konnten qualitätsmäßig den reinen LDPE/EVA-Blasfolien vergleichbare Nanocomposit-Folien hergestellt werden. Diese wiesen neben leicht verbesserten mechanischen Eigenschaften insbesondere eine höhere UV-Beständigkeit bei Bewitterungstests auf.

			<i>parallel</i> zur Extrusionsrichtung			<i>quer</i> zur Extrusionsrichtung		
Silicattyp und	Anorg.	σ <sub>Υ</sub>	<sup>ε</sup> в	E <sub>t</sub>	σ <sub>Υ</sub>	<sup>ε</sup> в	E <sub>t</sub>	
-anteil [Ma%]	[Ma%]	[MPa]	[%]	[GPa]	[MPa]	[%]	[GPa]	
-	-	17,6	482	0,60	22,3	653	0,82	
1,5 Nanofil 15	1,0	35,6	697	1,34	29,0	518	1,17	
3,0 Nanofil 15	2,0	38,7	657	1,58	29,6	630	1,23	
5,0 Nanofil 15	3,1	39,4	662	1,64	27,3	603	1,26	
1,5 Somasif MTE	1,0	34,9	692	1,27	27,1	653	1,07	
3,0 Somasif MTE	1,9	35,9	638	1,47	27,0	594	1,13	

 Kretzschmar, B.; Pospiech, D.; Leuteritz, A.; Jehnichen, D.; Janke, A.; Tändler, B.: Process Design for Melt Compounding of PP/Clay-Nanocomposites.- 3<sup>rd</sup> World Congress Nanocomposites 2003, San Francisco (USA)

# Modellierung der Rissausbreitung in teilchenverstärkten elastomeren Werkstoffen

Teilchenverstärkte heterogene Elastomerwerkstoffe stellen hinsichtlich einer werkstoffgerechten bruchmechanischen Charakterisierung, verbunden mit der Verbesserung des entsprechenden grundsätzlichen werkstoffphysikalischen Verständnisses, eine außerordentliche Herausforderung dar. Die strukturelle Komplexität resultiert im Wesentlichen aus der Phasenmorphologie der Polymerphasen, der inhomogenen Verteilung der aktiv verstärkenden Füllstoffe (z.B. Ruß, gefällte Kieselsäuren, Schichtsilicate) in den unterschiedlichen Blendphasen sowie der multiskaligen Strukturhierarchie dieser Füllstoffe selbst. Die daraus resultierende Spezifik der Rissentstehung und -ausbreitung (z.B. Knotty tearing, Bifurkationen zwischen glatter und oszillierender Risspropagation, dehnungsinduzierte Anisotropien, etc.) erfordert daher neue Konzepte einer Modellierung der Rissausbreitung in diesen Werkstoffen.

Eine auf sogenannten materiellen Kräften [1] basierende Methode erlaubte die Berechnung sowohl der Energiefreisetzungsrate als auch der Dissipationsleistung bei Rissfortschritt in einem Festkörper. Die Charakterisierung des lokalen dissipativen Materialverhaltens erfolgte über die funktionelle Abhängigkeit der freien Energiedichte von internen Zustandsvariablen. Evolutionsgleichungen für diese Variablen konnten aus einer Dissipationspotenzialdichte abgeleitet werden. Zur Betrachtung der Rissausbreitung wurden die Energie und der Pseudoimpuls in einem Gebiet, das die Rissspitze umschließt (Abb.), bilanziert. Die Energiefreisetzungsrate konnte dabei als Bilinearform einer Rissausbreitungskraft und der Rissausbreitungsgeschwindigkeit dargestellt werden. Die Rissausbreitungskraft als Verallgemeinerung des J-Integrals stellte dabei die zur Risslänge thermodynamisch konjugierte Größe dar. Theorie irreversibler Prozesse folgend, konnte Der eine Evolutionsgleichung für die Risslänge aus einem Dissipationspotenzial abgeleitet werden [2].

Ein Zusammenhang zwischen intrinsischen Kenngrößen elastomerer Werkstoffe und der Charakteristik der Rissausbreitung in diesen Werkstoffen konnte somit, analog zur freien Energie- und Dissipationspotenzialdichte bei der Modellierung des dissipativen Materialverhaltens, über die Definition des Rissdissipationspotenzials hergestellt werden.



- Maugin, G.A.; Trimarco, C.: Elements of field theory in inhomogeneous and defective materials. – *in:* "Configurational mechanics of materials" / Hrsg. R. Kienzler, G.A. Maugin, New York : Springer (2001)
- [2] Horst, T.; Heinrich, G.: Modellierung der Rissausbreitung in verstärkten polymeren Werkstoffen.– *in:* 11. Internationale Fachtagung Polymerwerkstoffe 2004, Halle (2004).

#### Keywords

continuum mechanics fracture mechanics material force J-integral dissipative material behaviour irreversible thermodynamics

#### Bearbeiter

T. Horst G. Heinrich

# Kooperation

Universität Leipzig, Institut für Statik und Dynamik der Tragstrukturen Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Werkstoffwissenschaft, Forschungszentrum Jülich, Institut für Festkörperforschung

Abb.1: Riss in einem Festkörper

alkaline resistant glass fibre cement matrix coating sizing adhesion strength fracture energy atomic force microscopy

#### Bearbeiter

- W. Ehrentraut S.L. Gao E. Mäder R. Plonka
- C. Rothe

# Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft Sonderforschungsbereich 528

# Kooperation

Technische Universität Dresden, Institut für Tragwerke und Baustoffe, Technische Universität Dresden, Institut für Textil- und Bekleidungstechnik

#### Gastwissenschaftler

Dr. S. Zhandarov, Metall-Polymer-Forschungsinstitut der Akademie der Wissenschaften Weissrusslands, Gomel

Vergleich der Kraft-Verschiebungs-Kurven für drei ausgewählte Modell-ARG mit unterschiedlichen Schlichte-Beschichtungs-Kombinationen zur modellmäßigen Variation der Verschiebung bei maximaler Rissöffnung AR5 2b (O)> AR2 P ( $\Delta$ ) > AR1/17 P ( $\blacklozenge$ ) und Darstellung der Maximalkräfte F<sub>max</sub> in Abhängigkeit von der Oberflächenmodifizierung im Vergleich zu kommerziellen ARG

# Eigenschaftsverbesserung von textilbewehrtem Beton durch Grenzschichtdesign mit alkaliresistenten Glasfasern (ARG)

Vor Beginn der Untersuchungen waren die Mechanismen der Haftungsverbesserung (Grenzschichtcharakterisierung Schlichte/-Zementmatrix, Einzelfaser, innerer Verbund unter Variation der Reibung sowie Größe der Kontaktfläche, äußere Verbundhaftung) weitgehend unbekannt. Es lagen auch keine Untersuchungsergebnisse an definiert geschlichteten alkaliresistenten Glasfasern vor, da kommerzielle Schlichterezepturen nicht zugänglich gemacht werden. Weiterhin war die Beeinflussung der Dauerhaftigkeit durch die Schlichterezepturen unbekannt.

Um Grundlagenuntersuchungen an ungeschlichteten Fasern durchzuführen und entwickelte Schlichten an Fasern zu applizieren, wurden Voraussetzungen geschaffen, ARG kontinuierlich unter industrieadäquaten Bedingungen zu erspinnen.

Durch eine gezielte Schlichteentwicklung konnte die Rauheit der Filamentoberflächen systematisch variiert werden, womit einerseits die Haftung/Reibung im Zusammenhang steht und andererseits die Festigkeit signifikant verändert werden konnte. Die rasterkraftmikroskopisch ermittelten maximalen Rauheiten variierten bei den geschlichteten Fasern zwischen 40 und 140 nm, bei den beschichteten Fasern bis 550 nm. Abnehmende Nanorauheiten führten zu einem Festigkeitsanstieg. Im Vergleich zu kommerziellen ARG konnte durch eine gezielte Schlichteentwicklung eine Verdopplung der Adhäsionsfestigkeit erreicht werden. Diese Erhöhung ist in Übereinstimmung mit der Erhöhung der Bruchenergie im unterbewehrten Zugversuch.

Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen ungeschlichteter Fasern zeigten eine Kern-Mantel-Struktur mit einer sehr dichten grob strukturierten Mantelphase, die einerseits die Ursache für geringere Reißfestigkeiten der Fasern ist und andererseits die hohe Dauerhaftigkeit dieser Fasern im Vergleich mit kommerziellen Fasern erklärt. Trotz geringerer Faser- bzw. *Roving-*Zugfestigkeiten konnten – bedingt durch die gestaltete Grenzschicht Schlichte/Polymerbeschichtung/Zement – höhere Maximalkräfte im Verbund sowie unterschiedliche Bruchenergien/Verschiebungen im unterbewehrten Zugversuch erreicht werden.

Das Modell zur Abschätzung der Bruchenergie von Verbundprüfkörpern konnte bestätigt und modifiziert werden.



# Bindung von Aminosäuren an Polyelektrolyte

Aminosäuren und Proteine wechselwirken mit Polymeren über elektrostatische oder hydrophobe Wechselwirkungen. Im Falle elektrostatischer Wechselwirkung ergibt sich eine reduzierte Effektivladung der Bindungspartner.

Die effektive Ladung von Molekülen und Komplexen wurde modellfrei aus der Kombination von Diffusions- und Elektrophorese-NMR bestimmt [1,2].

Glutaminsäure, eine  $\alpha$ -Aminosäure mit einer zweiten Säuregruppe, hat eine negative elektrophoretische Beweglichkeit u, deren Betrag mit steigendem pH-Wert wegen der zunehmendenden Dissoziation wächst. In Gegenwart des Polykations, Poly(diallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC) wurde ein ähnliches Verhalten gefunden. Der Betrag der Beweglichkeit war geringer, da der Mittelwert zwischen freier und an das Polykation gebundener Säure detektiert wurde [3]. Bei pH-Werten, bei denen beide Säuregruppen dissoziiert sind, findet eine starke Bindung an das Polykation statt, es wird eine deutlich reduzierte elektrophoretische Beweglichkeit gefunden. Die starke pH-Abhängigkeit zeigte, dass eine Bindung über elektrostatische Wechselwirkung erfolgt.



- Scheler, U.: Determination of effective size and charge of polylectrolytes by diffusion and electrophoresis nuclear magnetic resonance (NMR).- *in:* "Handbook of polyelectrolytes and their applications" / Hrsg. H.S. Nalva, Stevenson Ranch, California, American Scientific Publishers (2002)
- [2] Böhme, U.; Scheler, U.: Coll. Surf. A222 (2003), S. 35-40
- [3] Böhme, U.; Scheler, U.: Macromol. Symposia, 211 (2004), S. 87-92

#### Keywords

protein-polymer interaction electrophoretic NMR dynamic binding

#### Bearbeiter U. Böhme

U. Scheler

## **Förderer** Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation NMR-Service, Erfurt Bruker Biospin

Elektrophoretische Beweglichkeit u von Glutaminsäure in Lösung (□) und in Lösung mit PDADMAC (○) NaOD = deuteriertes Natriumhydroxid

# Nanostruktur und Molekülstruktur in Polyelektrolytkomplexen

Das Mischen gegensinnig geladener Polyelektrolyte (PEL) in Lösung führt nach Bungenberg de Jong, Kabanov und Dautzenberg zu dispergierten Polyelektrolytkomplex(PEC)-Partikeln, während die Konsekutivadsorption an Oberflächen nach Möhwald und Decher Polyelektrolytmultischicht(PEM)-Filme ergibt. Obwohl sich beide Produkte makroskopisch sehr unterscheiden, zeigen sie signifikante Korrelationen bezüglich der gebildeten Nanostrukturen.

In diesem Zusammenhang wurde der Einfluss der molekularen Steifigkeit der PEL auf die Nanostruktur von PEC und PEM untersucht. Dafür wurden geladene Homopolypeptide, wie kationisches Poly(Llysin) (PLL, M<sub>w</sub>= 246 500 g·mol<sup>-1</sup>) und anionische Poly(L-glutaminsäure) (PLG) verwendet. Deren Konformation kann über pH, spezifische Salze oder PEL als Zufallsknäuel, β-Faltblatt oder α-Helix eingestellt werden, wie mit Circulardichroismus gezeigt werden konnte (Abb. 1) [1,2]. PLL und PLG wurden jeweils mit flexiblen Polyanionen, wie Poly(vinylsulfat) (PVS) oder Copolymeren der Maleinsäure (mit Propylen: PMA-P, α-Methylstyren: PMA-MS, M<sub>w</sub>= 25 000-50 000 g·mol<sup>-1</sup>) und mit flexiblen Polykationen wie Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) und Poly(ethylenimin) (PEI) kombiniert. *Insitu*-ATR-FTIR-Spektroskopie, Circulardichroismus (CD), dynamische Lichtstreuung (DLS) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurden zur Charakterisierung herangezogen.



In den Abb. 2 sind AFM-Aufnahmen von PEC-Partikeln und PEM-Filmen gezeigt, in denen PLL unterschiedliche Konformationen annimmt [1,2]. Damit konnte gezeigt werden, dass geknäueltes PLL zu sphärischen PEC-Partikeln (Durchmesser: 230-380 nm) und isotrop strukturierten PEM-Filmen führt. Demgegenüber führt steifes  $\alpha$ -helikales PLL zu nadelförmigen PEC-Partikeln (Länge: 150-230 nm) und anisotropen quasinematischen PEM-Filmen. Diese Partikel und Filme können als biomimetische Nanoträger oder Beschichtungen dienen, wobei Protein- und zelluläre Nanostrukturen nachgebildet werden könnten.

- [1] Müller, M.; Reihs, T.; Keßler, B.; Adler, H.J.; Lunkwitz, K.: Macromol. Rapid Commun. 25 (2004), S. F56-F57
- [2] Müller, M.; Reihs, T.; Ouyang, W.: Langmuir 21 (2005), S. 465-469

#### Keywords

polymer nanoparticle nanomorphology polyelectrolyte complex polyelectrolyte multilayer poly(L-lysine) polypeptide conformation circular dichroism chain stiffness anisotropy biomimetics

## Bearbeiter

M. Müller K. Bohata W. Ouyang B. Keßler

#### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft Sonderforschungsbereich 287

Abb. 1:

CD-Spektren von PLL bei pH = 6 und PLL komplexiert mit PMA-MS (a) sowie von PLL in 1 mol  $1^{1}$ NaClO<sub>4</sub> und PLL komplexiert mit PMA-P (b).

# Abb. 2:

AFM-Aufnahmen von PEC-Partikeln (a und c) und PEM-Filmen (b und d) mit PLL in der geknäuelten (a, b) und  $\alpha$ -helikalen Konformation (c, d):

PEC aus PLL/PMA-MS (a); PEM aus PLL/PVS, ohne Salz (b); PEC aus PLL/PMA-P (c) und PEM aus PLL/PVS, 1M NaClO₄ (d)

# Natürliche Polymere als Flockungsmittel

Bei der Fest/Flüssig-Trennung industrieller Abwässer werden verschiedene Polyelektrolyte (synthetische, natürliche Polymere) eingesetzt. Polymere synthetischen Ursprungs sind als hoch wirksam bekannt, gelten allgemein als umweltverträglich, erreichen jedoch die Wassergüteklasse 0 (WGK) nicht und sind biologisch kaum abbaubar. Vor allem in Trinkwassereinzugsgebieten ist ihre Anwendung aufgrund der noch vorhandenen geringen akuten oralen Toxizität insbesondere bei Verwendung kationischer Polymere (WGK 2) umstritten. Stärke und Chitin als nachwachsende Rohstoffe stellen eine ökologisch günstige Alternative zu synthetischen Flockungsmitteln dar. Chitin fällt in Deutschland z.B. in Form von Krabbenschalen in großen Mengen an (mehr als 5000 t/a). Es bildet den Ausgangsstoff zur Chitosanherstellung. In den Industrieländern ist Stärke aus Kartoffeln, Weizen, Mais, Reis ein landwirtschaftliches Überschussprodukt, für das verstärkt industrielle Märkte gesucht werden. Neben der Fest/Flüssig-Trennung wird Stärke auch zur Flockung von Papierstoff eingesetzt. Hier wurde festgestellt, dass Stärke bei der Papierherstellung eine Reihe günstiger Wirkungen hat, die sich auf die Festigkeit, die Füllstoffretention und die Entwässerung beziehen. Naturstärke hat jedoch wegen ihres anionischen Charakters eine relativ schwache Affinität zu Fasern oder zu Partikeln, weshalb man oft kationische Stärkederivate einsetzt. Kationische Stärkederivate wurden mit einem Substitututionsgrad (DS) von 0,5-1,5 hergestellt und ihr Flockungsverhalten überprüft. Synthetische und natürliche Polymere wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihrer Anwendbarkeit als Flockungsmittel (FM) vergleichend untersucht. Mittels Ladungsmessungen konnte nachgewiesen werden, dass die auf Stärke- und Chitinbasis hergestellten FM ähnlich hohe Ladungsmengen aufweisen wie die synthetischen FM. Untersuchungen mit natürlichen FM mit einem DS von 0,6 zeigten, dass bei Einsatz natürlicher Polymere der Verbrauch an FM vergleichbar mit dem an synthetischen Polymeren ist (Abb. 1). Das kommerzielle FM Catisol (DS maximal 0,2) zeigte dagegen einen höheren Verbrauch an FM und ein breites Flockungsfenster. Die Adsorption als wichtigste Stufe des komplexen Funktionsmechanismus ist Vorbedingung für die Wirksamkeit der Stärke (Abb. 2). Die Vorteile, die für den Einsatz natürlicher Polymere sprechen, sind die bessere WGK und die vollständige biologische Abbaubarkeit. Trotz des höheren Preises für natürliche Polymere stellen diese eine ökologisch sinnvolle Alternative zu synthetischen Polyelektrolyten dar.



## Keywords

flocculation natural polymers cationic starch chitosan

# Bearbeiter

S. Schwarz G. Petzold M. Mende K. Lunkwitz

#### Förderer

Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungseinrichtungen Sächsisches Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst INTAS

## Kooperation

Prof. W.M. Kulicke, Universität Hamburg Prof. T. Heinze, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Kompetenzzentrum Polysaccharidforschung Dr. W. Jaeger, Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, Golm Heppe GmbH, Halle Papiertechnische Stiftung PTS, Heidenau

## Gastwissenschaftler

Dr. S. Bratskaya, Akademie der Wissenschaften, Wladiwostok, Russland Dr. S. Dragan, Institut für Makromolekulare Chemie *Petru Poni*, Iasi, Rumänien

#### Abb. 1:

Flockung von Kaolindispersionen mit dem synthetischen FM Praestol 644 BC ( $\blacksquare$ ), der kommerziellen kationischen Stärke Catisol (DS  $\leq$ 0,2;  $\blacktriangle$ ), kationischer Kartoffelstärke (DS = 0,6;  $\diamondsuit$ ) und Chitosan ( $\bullet$ ); Cp/Cs = Verhältnis zwischen Konzentration des Polymers und Konzentration des Substrats; OD<sub>500</sub> nm = optische Dichte bei Wellenlänge 500 nm

#### Abb. 2:

Adsorptionsisothermen an Kaolindispersionen (Feststoffgehalt 0,5 Ma-%) von verschiedenen kationischen Stärken mit unterschiedlichen DS: DS = 0,25 ( $\blacksquare$ ); DS = 0,37 ( $\bigcirc$ ) und DS = 0,44 ( $\diamondsuit$ )

membranes microfiltration fouling polyelectrolytes

# Bearbeiter

J. Meier-Haack M. Valko

# Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft Europäisches Graduiertenkolleg "Advanced Polymeric Materials"

Ergebnisse der Filtrationsversuche: unmodifizierte PP-Membran, hoher Permeatfluss (a); unmodifizierte PP-Membran, niedriger Permeatfluss (b), PP-Membran mit PAAc gepfropft mit Polyacrylsäure und zusätzliche Adsorption von PDADMAC/PAAC (c)

# Einfluss von Prozessparametern und Oberflächenmodifizierungen auf das Membranfouling

Membranen werden in zahlreichen Trennprozessen eingesetzt. Trotz zahlreicher Fortschritte, stellt das *Fouling* immer noch ein großes Problem in der Membrantechnik dar. Unter *Fouling* werden alle Phänomene zusammengefasst, die ein Absinken des Permeatflusses während der Betriebszeit verursachen. Gründe für das Fouling können sein:

- Wechselwirkungen (Van der Waals, elektrostatisch) zwischen Membran und *Feed*-Bestandteilen,
- Prozessparameter (Überströmgeschwindigkeit, Permeatfluss),
- Membranmorphologie (Porengröße, Porengrößenverteilung).

Techniken zur Beeinflussung des Membranfoulings durch Modifizierung des Membranpolymers und durch Wahl bestimmter Prozessparameter wurden in der Literatur beschrieben [1,2]. In unseren Arbeiten untersuchten wir, inwieweit eine Kombination aus Membranmodifizierung und Einstellung bestimmter Prozessparameter (Permeatfluss) eine das Fouling mindernde Wirkung hat. Die Modifizierung von Polypropylen-Mikrofiltrations-Membranen (PP-MF) erfolgte durch Pfropfung von Poly(acrylsäure) (PAAc) und anschließendem Aufbau einer Polyelektrolytkomplexschicht PAAc/ PDADMAC/PAAc (PDADMAC = Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)). Als variabler Prozessparameter wurde der Permeatfluss gewählt. Eine Proteinlösung (Rinderserumalbumin (BSA) pH = 6,8; isoelektrischer Punkt IEP = 4,8) diente als Testlösung. Erste Ergebnisse dieser Arbeiten sind in den Abb. dargestellt. Gemäß der Theorie des Critical flux [2], führt eine Absenkung des Permeatflusses bei einer unmodifizierten Membran zu einem verminderten Fouling (rote Kurve Abb. b). Jedoch konnte der ursprüngliche Permeatfluss nach dem Spülen mit Wasser nicht wieder erreicht werden (irreversibles *Fouling*; grüne Kurve Abb. b). Durch die Modifizierung der Membran mit einer Polyelektrolytkomplexschicht konnte das irreversible Fouling deutlich zurückgedrängt werden (Abb. c), d.h. nach der Proteinfiltration stellte sich der ursprüngliche Permeatfluss wieder ein. Erklärt werden die Resultate damit, dass:

- bei der unmodifizierten Membran Proteinmoleküle durch unspezifische Wechselwirkungen auf der äußeren und inneren Membranoberfläche adsorbiert werden. Insbesondere die Moleküle in der Membran lassen sich nur schwer wieder entfernen.
- die Oberflächenmodifizierung (Hydrophilie, Ladung) die Adsorption und ein Eindringen der Proteinmoleküle in die innere Membranstruktur (Verkleinerung der Porenradien) erschwert.

Permeatfluss [kg/(m<sup>2</sup>h)] Permeatfluss [kg/(m<sup>2</sup>h)] Permeatfluss [kg/(m<sup>2</sup>h)]



Carroll, T.; Booker, N.A.; Meier-Haack, J.: J. Membr. Sci.; 203 (2003), S. 3-13
 Field, R.W.; Wu, D.; Howell, J.A.; Gupta, B.B.: J. Membr. Sci., 100 (1995), S. 259-272