Kurzberichte zu ausgewählten Forschungsarbeiten

Mikro- und Nanoröhren mit strukturierter innerer Oberfläche

Irregular fractal assemblies from “core-shell” particles - a way to design ultrahydrophobic surfaces

Deformation mechanisms in semicrystalline polymer

Online-Hybridgarnspinnen von Glasfaser- und Thermoplastfilamenten

Hämokompatibilität von Albumin-Heparin-Multischichten

Supported lipid bilayers on maleic anhydride copolymer thin films:
A new approach to study membrane proteins in vitro

Charge induced conformational changes in collagen I

Electrokinetic characterization of poly(acrylic acid) and poly(ethylene oxide) brushes in aqueous electrolyte solutions

Thiacalix[4]arene derivatives as building blocks for polypeptide dendrimers and their complexing properties

In-situ-Verfolgung der Synthese von hoch verzweigten Poly(urea-urethanen) mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR)-FTIR-Spektroskopie

Nanostrukturierte Polypentylmethacrylat-Polymethylmethacrylat -Diblockcopolymere

Isomerisierung von Maleinsäurecopolymeren

Chemisch gekoppelte Hochleistungspolymer-Polytetrafluorethylen-Tribomaterialien

Kontinuierliche Strahlenmodifizierung von Polymerschmelzen - Verfahrenstechniken und erste Ergebnisse

Elektrisch leitfähige Polypropylen-Montmorillonit-Polypyrrol-Komposite

Schmelzspinnen von Kompsiten aus Polycarbonat und Multiwalled Carbon Nanotubes

Morphologie schmelzecompoundierter Polypropylen-Polyamid-6/Schichtsilikat Nanocomposites

Photochemical surface modification of polyethylene terephthalate by Excimer UV Lamp Irradiation

Hydrothermische Beständigkeit von Polyamid-Glasfaser-Verbunden in Abhängigkeit von Herstellungstechnologie und Grenzschicht

Enhancement of mechanical properties and environmental resistance of AR glass fiber from polymer coating with low fraction of nano reinforcements

Größeneinheitlichkeit und Proteinbeladung von Polyelektrolytkomplexpartikeln

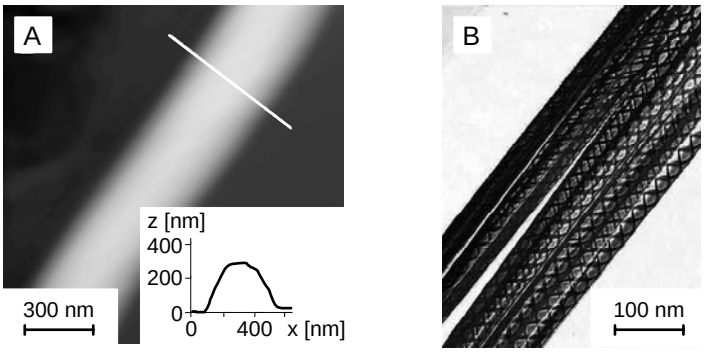
19F-Festkörper-NMR an modifizierten Fluorpolymeren

3D Elektrophorese-NMR - Korrelation von Struktur, Größe und Ladung von Molekülen

Sulfonierte Polyethersulfonmembranen für Brennstoffzellenanwendung

Mikro- und Nanoröhren mit strukturierter innerer Oberfläche

Kanäle mit mesoskopischen Abmessungen (Röhren oder Poren) finden zunehmend Anwendungen als Schlüsselelemente für mikrofluide Zellen, (bio)-chemische Sensoren, Filter oder Wellenleiter. Die Funktionalität dieser neuartigen Elemente beruht auf den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Innenwände der Röhren und kann hierdurch gesteuert werden. Mit einer neu entwickelten Herstellungstechnik lassen sich Polymermikro- und -nanoröhren mit strukturierter innerer Oberfläche erzeugen [1]. Die Röhren wurden durch Rollen dünner zweischichtiger Polymerfilme mit einem selektiven Lösungs- bzw. Quellmittel geformt und dabei von einem festen Substrat abgelöst. Die Filme wurden davor beispielsweise mit einem feinen Ionenstrahl geschnitten. Abhängig von der Filmdicke und dem Lösungs- bzw. selektiven Quellmittel entstehen Röhren mit unterschiedlichen Durchmessern (Abb. A). Die inneren Röhrendurchmesser konnten im Bereich von ca. 50 nm bis zu einigen Mikrometern eingestellt werden. Vor dem Rollen kann die Filmoberfläche funktionalisiert und/oder strukturiert werden, sodass die vorgegebene Struktur nach dem Rollen auf der Innenseite der Röhren erscheint (Abb. B). Erfolgreich zur Strukturierung der inneren Wände der Röhren vor dem Rollen angewendet wurden bereits Photolithografie, Plasmaoxidation, chemische Aktivierung sowie Magnetronabscheidung von Metallen. Dem Röhreninneren können so verschiedenste geometrische Muster aufgeprägt werden. Dies eröffnet neue Möglichkeiten der Herstellung von röhren-basierten funktionellen Nanodevices sowie neue Möglichkeiten für die Grundlagenforschung auf dem Gebiet des Fließverhaltens von komplexen Flüssigkeiten bzw. der Selbstorganisation in eingeschränkten Geometrien.



Mikroaufnahmen von gerollten Polymerröhren. Polystyren (PS) bildet die obere und Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) die untere Schicht des zweischichtigen Films. Flusssäure in wässriger Lösung fungiert als Lösungs- und Quellmittel für P4VP.
A) AFM-Topographie-Bild einer Röhre mit einem Durchmesser im Submikrometerbereich. Diagramm: Höhenprofil über die Röhre. Die Gesamtlänge des Röhrchens beträgt mehr als 40 mm.
B) Optische Mikroskopieaufnahme eines Bündels von Polymerröhren mit topographisch und chemisch strukturierter innerer Oberfläche. Die schraubenartige linksdrehende Struktur der Innenwände wird durch Rollen um einen Winkel vom α = 45° erreicht. Die Röhren haben eine Länge von ungefähr 2 cm, welche nur durch die Abmessungen des Substrats (hier ein Siliconwafer) eingeschränkt wird.

[1] V.A. Luchnikov, A. Sydorenko, M. Stamm: Advanced Materials 17 (2005), S. 1177-1182

Keywords
self-assembly
nanotubes
patterning

Bearbeiter
V. Luchnikov
M. Stamm

Kooperation
B. Schmidt,
Forschungszentrum Rossendorf,
Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung
M. Giersig,
Caesar Forschungszentrum, Bonn

Irregular fractal assemblies from *core-shell* particles – A way to design super-hydrophobic surfaces

Keywords
'core-shell' particles
'grafting to' approach
super-hydrophobic surface
contact angle
fractal surface

Bearbeiter
A. Synytska
K.-J. Eichhorn
K. Grundke
M. Stamm

Förderer
Bundesministerium für Bildung und Forschung
Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation
Prof. Dr. Sergiy Minko
Clarkson University, NY, USA

Super-hydrophobic (self-cleaning) surfaces have attracted much interest because of potential practical applications in daily life and many industrial processes. Generally, attaining such super-hydrophobic surfaces requires both appropriate surface roughness and low surface free energy. The reported fabrication processes of rough surfaces are plasma etching and polymerisation, chemical vapour deposition, moulding, solidification, and phase separation. On the other hand, the surface free energy of the materials can be changed by a chemical modification of surfaces via grafting of polymers [1-2].

Here, we report about a novel and experimentally simple approach to design super-hydrophobic repellent surfaces using *core-shell* particle assemblies. This approach is based on the use of sub-micrometer size silica particles (100 nm in radius). The particles were modified either by a thin layer of chemically anchored polystyrene (PS) or by chemisorbed (tridecafluoro-1,1,2,2-tetra-hydrooctyl)dimethylchlorosilane (FSI). Irregular surfaces were obtained by uncontrolled evaporation of concentrated particle suspensions (Fig. 1) or by strong suppression of a particle layer using the Langmuir-Blodgett technique (Fig. 2). It was found that these surfaces possess fractal structures with a fractal dimension of about 2.5. Wetting measurements revealed that both advancing and receding water contact angles on the fractal surface modified by FSI were in the range of 160°. Surprisingly, the surface showed repellent properties also in the moderately hydrophobic region, when the intrinsic contact angle is much less then 90°. Namely, a repellent property of benzylalcohol (surface tension of 40 $mN \cdot m^{-1}$) on this fractal surface with intrinsic contact angle of about 72° was observed. Moreover, a super-hydrophobicity was obtained not only on the surface modified by FSI but also by polystyrene. Advancing and receding water contact angles on such a layer were measured to be 145° and 142°, respectively.

It was demonstrated that fluorination is not an obligatory factor for the design of super water repellent coatings. The design of fractal irregular surfaces using *core-shell* particles was an appropriate way to prepare self-cleaning surfaces [2]. These results are of essential interest for fundamental material research and industrial applications.

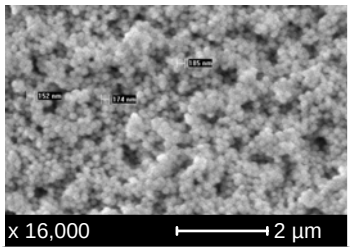


Fig. 1

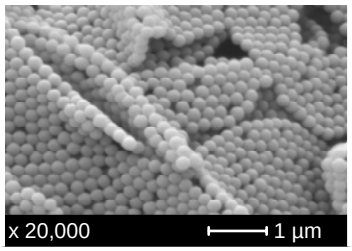


Fig. 2

Fig.1:
SEM image of irregular layer prepared from 100 nm particles in radius with fluorosilane 'shell'

Fig. 2
SEM image of irregular layer prepared from 100 nm particles in radius with polystyrene 'shell'

[1] S. Minko, M. Müller, M. Motornov, M. Nitschke, K. Grundke, M. Stamm: J. Am. Chem. Soc. 125 (2003), pp 3896-3900
[2] A. Synytska: Influence of chemical and topographical heterogeneities on the properties of polymer surfaces, PhD thesis, Technische Universität Dresden (2005)

Deformation mechanisms in semicrystalline polymers

The coupling of synchrotron X-ray scattering with mechanical testing may help to gain new insight in the mechanisms of deformation of polymers. A typical example is the investigation of isotactic polypropylenes (PP) with different molecular architectures and different thermal histories. In Fig. 1 the evolution in WAXS with increasing tensile strain for a homopolymer (first row) and a copolymer of PP with 5 mole-% ethylene comonomers thermally treated at 140 °C may be seen. As the samples are strained a six point pattern may be clearly seen, and this can be assigned to a mesomorphic phase (conformationally disordered PP). The copolymer samples clearly exhibits a much more pronounced mesomorphic phase.

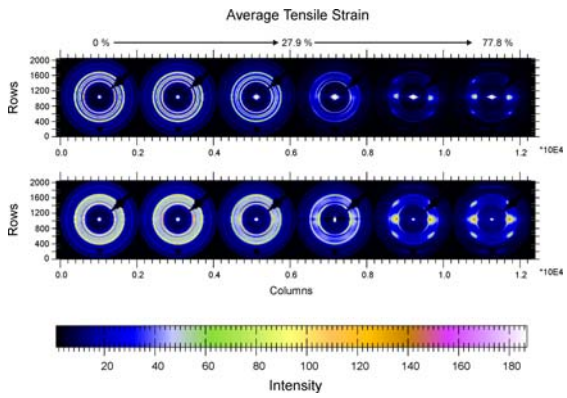
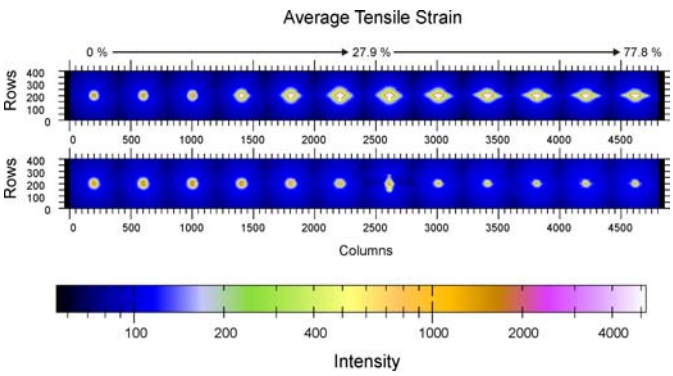


Fig. 2 shows corresponding SAXS patterns (taken from the same patterns as above). In this case it is surprising that the copolymer shows only a slight deformation in the patterns, in contrast to the homopolymer that above the yielding point exhibits a significant increase of the scattered intensity and the formation of strong equatorial streaks. This denotes the formation of a higher density of nano-voids, in contrast to the copolymer, in which only a small number of voids is formed.
The investigation of the mechanical behaviour and the structural characteristics of semi-crystalline polymers may lead to better engineering materials



[1] R.J. Davies, N.E. Zafeiropoulos, K. Schneider, S.V. Roth, M. Burghammer, C. Riekel, J. Kotek, M. Stamm:: Coll. Polym. Sci. 282 (2004) pp 854-866

Keywords
microfocus x-ray scattering
deformation
SAXS, small angle X-ray scattering
WAXS, wide angle X-ray scattering

Bearbeiter
N.E. Zafeiropoulos
K. Schneider
M. Stamm

Kooperation
Dr. R.J. Davies, Dr. C. Riekel, ID13 Beamline, European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France
Dr J. Rieger, BASF AG, Ludwigshafen, Germany

Fig. 1:
Evolution in WAXS with increasing tensile strain for a homopolymer (upper row) and a copolymer PP/PE (lower row) thermally treated at 140 °C

Fig. 2:
SAXS patterns with increasing tensile strain for a homopolymer (upper row) and a copolymer PP/PE (lower row) thermally treated at 140 °C

Online-Hybridgarnspinnen von Glasfaser- und Thermoplastfilamenten

Keywords
melt spinning
commingled yarn
polypropylene
glass fibres
composites
sizing
interphase design

Bearbeiter
H. Brünig
E. Mäder
W. Ehrentraut
T. Leopold
G. Friedel

Förderer
Deutsche Forschungsgemeinschaft
Sonderforschungsbereich 639

Kooperation
Technische Universität Dresden,
Institut für Leichtbau und Kunststofftechnik,
Institut für Textil- und Bekleidungstechnik

Ziel dieser Forschungsaufgabe ist die Entwicklung von Glasfaser-Thermoplast-Hybridgarnen für die Herstellung von endlosfaserverstärkten Thermoplasten mit entscheidend verbessertem Eigenschaftsniveau durch *Online*-Hybridgarnspinnen. Der erste Schritt im Arbeitsprogramm beinhaltete bauliche Maßnahmen zur räumlichen Integration einer Thermoplast-Schmelzspinnanlage in den Arbeitsbereich der bestehenden Spinnanlage zur Herstellung endloser Glasfilamente (GF). Nach einem Variantenvergleich wurde die beste Möglichkeit einer homogenen Vermischung der beiden Filamentscharen ausgewählt (Bild A). Die experimentellen Untersuchungen beinhalteten die Adaption der Spinngeschwindigkeiten sowie den Einsatz der geeigneten Spinndüsen für das Polypropylen-Erspinnen (PP). Die Untersuchungen zum Abkühlverhalten der Filamente (Schmelzetemperaturen GF: 1200°C, PP: 240°C,) waren entscheidend für die konstruktive Gestaltung des Filamentabzugs sowie der Filamentmischung und das Aufwinden (Bild B) [1].
Die in diskontinuierlichen Versuchen entwickelte beste Variante der Oberflächenmodifizierung der GF- sowie PP-Filamente, die auf Aminopropyltriethoxysilan und Maleinsäureanhydrid- gepfropftem Polypropylen (PP-*g*-MAH) als Filmbildner basiert, erwies sich als gute Grundlage für einen ausreichenden Fadenschluss zur Beherrschung des Hybridgarnspinnprozesses. Anhand von mechanischen Prüfungen (Zugversuch längs und quer, Druckscherversuch) an Verbundprüfkörpern aus Unidirektionalgelegen mit unterschiedlich oberflächenbehandelten Filamenten wurde die geeignetste Variante der Oberflächenmodifizierung für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Durch Variation des Filamentdurchmesserverhältnisses (1:1 bis 2:1) bei Beibehalten des Faservolumengehaltes von 0,5 konnte im Durchmesserbereich von 12 bis 25 µm keine signifikante Eigenschaftsveränderung festgestellt werden [2]. Bisher wurden kreisrunde Düsenquerschnitte untersucht, wobei eine Variation der Querschnittsformen für PP vorgesehen ist. Des weiteren ist die gerätetechnische Basis für die Herstellung und Untersuchung von anderen Thermoplast-Glas-Hybridgarnen geschaffen, die als universelle Grundlage zum Maßschneidern neuer Verbundwerkstoffe durch Grenzschichtdesign basierend auf Glasfaserverstärkung und Thermoplastmatrix dienen kann.

Zusammenführung von Glas- und PP-Filamenten im Online-Spinnprozess (A), Aufwicklung des online ersponnenen Hybridgarns aus Glas/PP (B)

[1] H. Brünig, T. Leopold: Neuartige GF/TP-Hybridgarne für komplexe faserverstärkte Verbundbauteile.– 44. Chemiefasertagung Dornbirn, Österreich (2005)
[2] E. Mäder, C. Rothe, J. Liu: Verbundwerkstoffe auf Basis von Hybridgarnen mit maßgeschneiderter Oberflächenmodifizierung.– *in:* "Technomer '05: 19. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren", Chemnitz (2005)

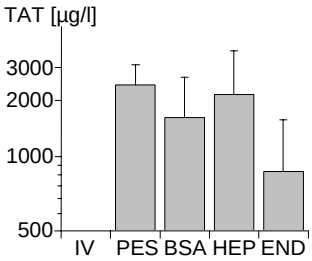
.

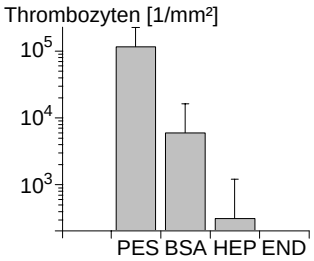
Hämokompatibilität von Albumin-Heparin-Multischichten

Zur Verbesserung der Blutverträglichkeit von Biomaterialien ist neben physikalisch/chemischen Modifizierungsstrategien vor allem die Kopplung von biologisch aktiven Substanzen interessant. So können zur Verminderung der Gerinnungs- und Immunreaktionen z.B. genutzt werden

- die Verringerung der unspezifischen Wechselwirkung mit Blut durch eine verminderte Proteinadsorption,
- die Wechselwirkung von Gerinnungsfaktoren mit dem Inhibitor Antithrombin (ATIII)

Im Versuch wurden Poly(ethersulfon)folien (PES) mit Multischichten aus Albumin (BSA) und Heparin (Standard Heparin Hep oder hoch antikoagulante Heparinfraktion END) bzw. nur aus Albumin nach der so genannten *Layer-by-layer*-Methode [1] beschichtet. Dabei erfolgte eine sequentielle ladungsgesteuerte Adsorption des Proteins Albumin und des Mucopolysaccharids Heparin. Bei den gewählten Bedingungen haben die jeweiligen Schichten gegensätzliche Ladungen. Abschließend erfolgte eine Quervernetzung des BSA mit Glutaraldehyd und eine kovalente Bindung des Heparins über Aminobindungen (in PBS). Im Fall der reinen Albuminschichten wurde während der Immobilisierung statt Heparin Dextransulfat verwendet. Durch das Fehlen einer kovalenten Bindungsmöglichkeit wird es nach der Vernetzung ausgewaschen.
Die beschichteten Folien wurden mit FTIR-MIRS (multi-internal reflection spectroscopy) charakterisiert sowie im *In-vitro*-Blutversuch [2] mit humanem Vollblut auf ihre Blutverträglichkeit untersucht. Das Blut wurde während der Inkubation mit einer Rollerpumpe durch die Perfusionskammer gepumpt. Die Bildung von Thrombin-Antithrombin-Komplex TAT konnte durch die Immobilisierung von END signifikant gegenüber PES verringert werden, während sich bei BSA und HEP nur eine leichte Reduzierung zeigte.





Die Freisetzung von Plättchenfaktor 4 aus Thrombozyten (TZ) war in den Heparinproben zum PES um 50 % vermindert, bei BSA lagen sie nur marginal darüber. Die unspezifische Immunabwehr (gemessen durch die Freisetzung von Komplementfragment C5a) war bei den Heparinoberflächen im Vergleich zu PES (19) und BSA (20) leicht vermindert (Hep 13; End 15 $\mu g \cdot l^{-1}$). Die Versuche zeigen, dass die untersuchte Beschichtungsmethode geeignet ist, Oberflächen zur Verbesserung der Hämokompatibilität von Biomaterialien zu modifizieren.

[1] E. Brynda, M. Houska, M. Jiroušková, JE. Dyr: J. Biomed. Mater. Res. 51 (2000), S. 249-257

[2] U. Streller, C. Sperling, J. Hübner, R. Hanke, C. Werner: J. Biomed. Mater. Res., Appl, Biomaterials B 66 (2003), S. 379-390

Keywords
hemocompatibility
in vitro incubation
heparin
albumin
layer-by-layer

Bearbeiter
C. Sperling
C. Werner
M. Houska
E. Brynda

Förderer
Grant Agency of the Czech Republic
Grant Agency of the Academy of the Czech Republic
Bundesministerium für Bildung, Forschung und Technologie, as BMBF-Kompetenzzentrum für Materialien im Blut- und Gewebekontakt

Kooperation
Academy of Sciences of the Czech Republic,
Institute of Macromolecular Chemistry

Links: Freisetzung von TAT ins Plasma vor (IV) bzw. nach In-vitro-Inkubation
Rechts: Thrombozytenadhäsion an der Oberfläche der Materialien nach In-vitro-Inkubation mit Vollblut (strömendes Blut, 37 °C, 1,5 IU Heparin / ml Blut Antikoagulanz)
Die mit Heparin immobilisierten Oberflächen zeigten eine stark verminderte Adhäsion von Thrombozyten (TZ), BSA etwas höhere Werte.

Supported lipid bilayer membranes on maleic acid copolymer thin films: A new approach to study membrane proteins in vitro

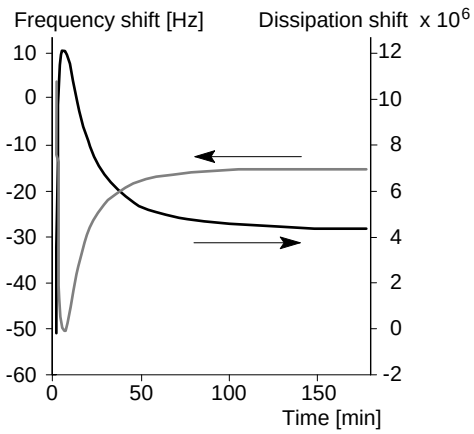
Keywords
supported lipid bilayer membrane
soft polymer support
transmembrane protein
FRAP (fluorescence recovery after photobleaching)
QCM-D (quartz crystal micro-balance with dissipation monitoring)
EIS electrochemical impedance spectroscopy

Bearbeiter
T. Osaki
L. Renner
C. Werner

Förderer
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Kooperation
D. Drechsel, R. Lemaitre
Max-Plank-Institut für Molekulare Zellbiologie und Genetik
MPI-CBG Dresden
GeSIM mbH

Supported bilayer membranes have been, for decades, expected to provide a desirable model of cell membranes to investigate the functionalities of membrane proteins with advanced surface-sensitive experimental techniques and to develop biosensors. For that aim, the formation of bilayer membranes on hydrophilic *hard* solid supports such as silica and mica surfaces is well-established through several previous studies. In our approach we work to reconstitute lipid bilayer membranes on soft polymer supports to incorporate transmembrane proteins with a separation of cytoplasmic domains of the proteins from the solid support to avoid their denaturation and to enable lateral mobility (fluidity) of the proteins throughout the membrane. Maleic acid copolymer thin films were selected as polymer cushion because of the variable physicochemical characteristics – achieved by the choice of the comonomer – and the chemical reactive of the anhydride moiety. Moreover, to realistically mimic cell membranes, complex mixtures of lipids including cholesterol were employed. The dynamics of the lipid bilayer formation, from unilamellar liposome solution, on hydrophilic poly(propene-*alt*-maleic acid) films (PPMA, thickness of ca 15 nm in buffered saline) were followed by quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (QCM-D). The adsorbed vesicles on PPMA start to fuse around the peak, followed by rupture and release of encapsulated water, which results in the decrease of mass and viscoelasticity of the layer. The quality of the formed bilayer membranes was also determined by the lateral mobility of fluorescent-labeled lipids with fluorescence recovery after photobleaching (FRAP) and by electrical properties of the bilayer measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Altogether, we could successfully demonstrate the bilayer formation on negatively charged, soft PPMA polymer cushion layers. Based on that, we work now to incorporate transmembrane proteins involved in the initiation of Alzheimer's disease (BACE) for further studies on the assembly of these proteins and implementation of the supported membrane mimics in the prototype of a novel micro-diagnostic system.



Kinetics of bilayer formation on soft PPMA support in buffered saline. Pathway from vesicle adsorption, fusion and rupture of lipid vesicles to form a bilayer.

[1] M. Tanaka, E. Sackmann: Nature 437 (2005), pp 656-663
[2] T. Pompe, S. Zschoche, N. Herold, K. Salchert, M.-F. Gouzy, C. Sperling, C. Werner: Biomacromolecules 4 (2003), pp 1072-1079

Charge induced conformational changes in collagen I

Collagen type I is the most abundant protein in the extracellular matrix of connective tissues and receives highest attention in matrix biology. Furthermore, its interactions during a broad variety of technical processes, e.g. the tanning process of animal skin, are of great commercial interest.
The charge formation of reconstituted fibrillar collagen I layers was analyzed using streaming potential/streaming current experiments with the Electrokinetic Microslit Setup [1]. Differential scanning calorimetry and circular dichroism spectroscopy were applied with collagen I samples in similar electrolyte solutions to characterize the influence of electrostatic interactions on the conformational stability of collagen I.
Zeta potential data of the collagen I layers show a distinct and reversible shift of the isoelectric point from pH 7.5 to pH 5.3 upon increase of the potassium chloride concentration of the aqueous solutions from 10^{-4} mol·l^{-1} to 10^{-2} mol·l^{-1} (Fig. 1). The shift of the isoelectric point runs parallel with an increase in the thermal and conformational stability, as demonstrated by differential scanning calorimetry and circular dichroism spectroscopy (Fig. 2). These results reveal a significant influence of electrostatic interactions on the conformational stability of collagen I molecules in the investigated concentration range. In view of recently reported findings regarding the stabilization of the collagen triple helix by salt bridges [2], we conjecture that the formation of salt bridges is also responsible for the salt effects (shift of the isoelectric point, increase of helicity and denaturation temperature) witnessed in this study.

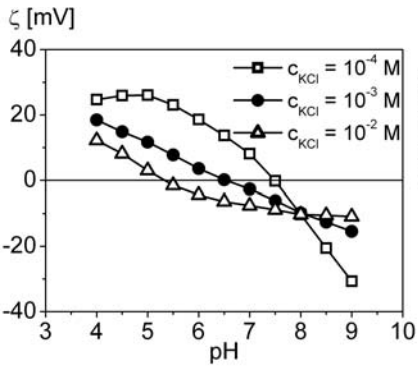


Fig. 1

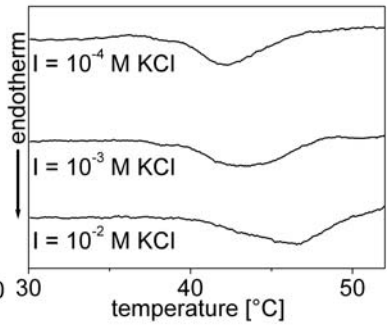


Fig. 2

[1] C. Werner, H. Körber, R. Zimmermann, S. Dukhin, H.J. Jacobasch: J. Coll. Interface Sci. 208 (1998), pp 329-346
[2] A.V. Persikov, J.A.M. Ramshaw, A. Kirkpatrick, B. Brodsky: Biochemistry 44 (2005), pp 1414-1422

Keywords
collagen model layers
conformation
charge formation
zeta potential

Bearbeiter
U. Freudenberg
P. Welzel
M. Grimmer
M. Müller
C. Werner

Förderer/Kooperation
S. H. Behrens, Polymer Physics,
T.L. Taeger, Innovation Leather,
BASF AG, Ludwigshafen
Polymerphysik

Fig. 1:
Characterization of charge formation process on collagen model layers by determination of pH-dependent zeta potential in different potassium chloride solutions

Fig. 2:
Determination of the denaturation temperature and enthalpy by differential scanning calorimetry of collagen samples dialyzed against the different potassium chloride concentrations

Electrokinetic characterization of poly(acrylic acid) brushes in aqueous electrolyte solutions

Keywords
poly(acrylic acid) brushes
surface conductivity
Donnan potential
surface potential
ion mobility

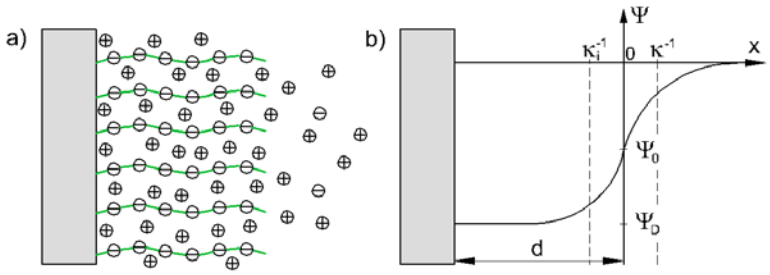
Bearbeiter
R. Zimmermann
C. Werner

Kooperation
W. Norde. M.A. Cohen Stuart
Universität Wageningen,
The Netherlands

In many applications polymer films on a substrate are in contact with aqueous solutions. In these cases the formation of an interfacial electric charge often determines the characteristics of the polymer/solution interface. Interfacial charge was found to be relevant for a number of fundamental phenomena such as wetting, adsorption and adhesion. Furthermore, the kinetics of conjugation between ligands (proteins, nucleic acids) and biosensor surfaces as well as transport and separation processes in micro-scale bioanalytic devices depend on the charge at the interface, and on the electrokinetic and electrodynamic phenomena associated with this charge.

Within this study surfaces carrying hydrophilic polymer brushes were prepared from poly(styrene)-poly(acrylic acid) (PAA) diblock copolymers using a Langmuir-Blodgett technique [1]. The electrical properties of these surfaces in aqueous electrolyte were analyzed as a function of pH using the microslit electrokinetic set-up [2].

By pH dependent streaming current measurements (dI_S/dp) in 10^{-3} $mol \cdot l^{-1}$ KCl solutions it was confirmed that the surface charge originates from the dissociation of the carboxylic acid groups of the PAA chains (IEP = 2.1). For the case of full dissociation a Donnan potential (Ψ_D) of –186 mV and a surface potential (Ψ_0) of –161 mV were calculated for the brush.



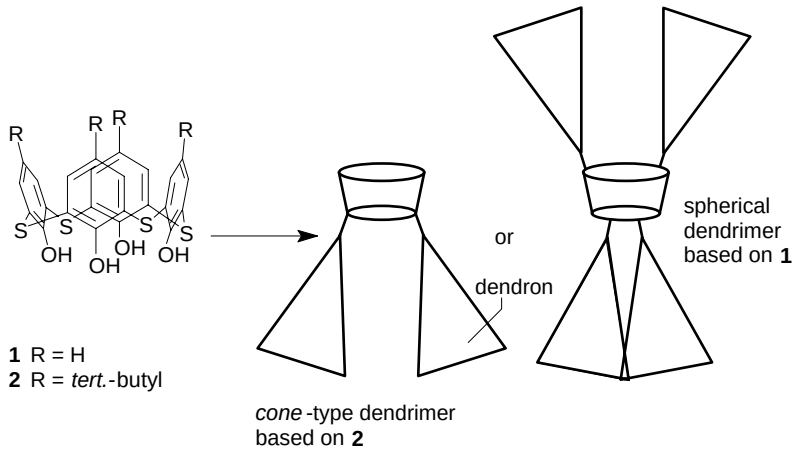
Ion (a) und potential (b)distribution within the grafted PAA layer [3]

The conductivity of the PAA brushes is enormous under these conditions, accounting for more than 93% of the total measured surface conductivity (K^{σ} = 66.7 nS). However, the mobility of the ions within the brush was estimated from the density of the carboxylic acid groups and the surface conductivity data to be only about 14 % of that of free ions. The dramatically reduced ion mobility was discussed with respect to hydrodynamic and steric (tortuosity) effects as well as electrostatic ion-brush interactions [4].

[1] E.P.K. Currie: PhD Thesis, Wageningen University (2004)
[2] C. Werner, H. Körber, R. Zimmermann, S. Dukhin: J. Coll. Interface Sci. 208 (1998), pp329-346
[3] H. Ohshima: Colloids Surf. A 103 (1995), pp 249-255
[4] R. Zimmermann, W. Norde, M.A. Cohen Stuart, C. Werner: Langmuir 21 (2005), pp 5108-5114

Thiacalix[4]arene derivatives as building blocks for polypeptide dendrimers and their complexing properties

Given by their size in the nanometer range, the molecule shape and the versatility of the functionality, dendrimers are suited to make a significant contribution to the rapidly expanding fields of biomedical applications, catalysis, complexing agents, material sciences and nanotechnology. In the frame of these fields we are interested in the development of dendritic-shielded metal complexes, e.g., as radionuclide carrier in cancer applications.
One goal was to establish defined building blocks for the realization of *cone*-type and spherical dendrimers which are also able to bind metal ions in a dendritic environment. For the design of potential dendritic cores with (a) complexing properties and (b) acid and amino surface groups, the thiacalix[4]arenes **1** and **2** were successfully converted into the building blocks of **1** and **2** possessing defined *cone* and *1,3-alternate* conformation [1] inspired by the well-established complexing properties of the low-molecular weight compounds **1** and **2** towards (transition) metals. With this important breakthrough of the realized building blocks based on **1** and **2**, compared to well-known calix[4]arenes as molecular scaffold in the dendrimer, supramolecular and polymer chemistry, different synthetic approaches were investigated to realize *cone*-type and spherical lysine [2] and glutamine dendrimers up to generation 4 (Scheme). For the lysine dendrimers diffusion coefficients were measured by pulsed-field-gradient NMR to determine the hydrodynamic radius and scaling behaviour of the lysine dendrimers [3]. Liquid-liquid extraction experiments of the lysine dendrimers up to generation 2 towards Cu(II) and Zn(II) ions were carried out. Only the *cone*-type 2nd generation dendrimer showed the desired complexation properties towards Cu(II) and Zn(II) ions, but with lower degree as compared to **2**. Explanation of the complexation properties of the dendrimers is in progress supported by semi-empirical calculation [4].



*Schematic view on cone-type and spherical dendrimer based on building blocks of **2** and **1** as cone and 1,3-alternate conformer, respectively. Dendrons consist of lysine or glutamine units.*

[1] D. Appelhans, V. Stastny, H. Komber, D. Voigt, B. Voit, P. Lhoták, I. Stibor: hedron Lett. 45 (2004), pp 7145-7149
[2] D. Appelhans, M. Smet, G. Khimich, H. Komber, D. Voigt, D. Kuckling, P. Lhoták, B. Voit: New. J. Chem. 29 (2005), pp 1386-1389
[3] B. Fritzinger, D. Appelhans, B. Voit, U. Scheler: Macromol. Rapid Commun. 26 (2005), pp 1647-1650
[4] A. Suwattanamala, D. Appelhans, M. Wenzel, K. Gloe, A.L. Magalhães, J.A.N.F. Gomes: Chem. Phys. 320 (2006), pp 193-206

Keywords
dendrimers
complexing properties
semi-empirical calculation

Bearbeiter
D. Appelhans
H. Komber
B. Fritzinger
U. Scheler
B. Voit

Förderer
Sächsisches Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst
Deutsche Forschungsgemeinschaft, Sonderforschungsbereich 287
F.W.O. Vlaanderen, Niederlande

Kooperation
Prof. P. Lhoták,
Institut für Chemische Technologie, Prag, Tschechien
Prof. A.L. Magalhães,
A. Suwattanamala,
Universidade do Porto, Faculdade de Ciencias, Porto, Portugal
Prof. Gloe, M. Wenzel,
Technische Universität Dresden, Institut für Anorganische Chemie

Gastwissenschaftler
Dr. V. Stastny, M. Himl,
Institut für Chemische Technologie, Prag, Tschechien
Dr. M. Smet,
University of Leuven, Department of Chemistry, Belgium
Dr. G. Khimich,
Russische Akademie der Wissenschaften, Institut für Hochmolekulare Verbindungen, St. Petersburg, Russland

In-situ-Verfolgung der Synthese von hoch verzweigten Poly(urea-urethan)en mit abgeschwächter Totalreflexions (ATR)-FTIR-Spektroskopie

Keywords
FT-IR spectroscopy
hyperbranched poly(urea-urethane)s
polymerization
quantitative analysis
reaction pathway

Bearbeiter
K. Sahre
M. Abd Elrehim
K.-J. Eichhorn
B. Voit

Die Polymerisation von 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) und Diethanolamin (DEA), als AA*+B_2B*-Polymerisationssystem, zu aromatischen hochverzweigten Poly(urea-urethan)en (HPU) wurde erfolgreich mit ATR-FTIR-Spektroskopie (ReactIR™ 4000-Messsystem) in Echtzeit untersucht.
Folgende Bruttoreaktionsgleichung beschreibt den Syntheseweg:

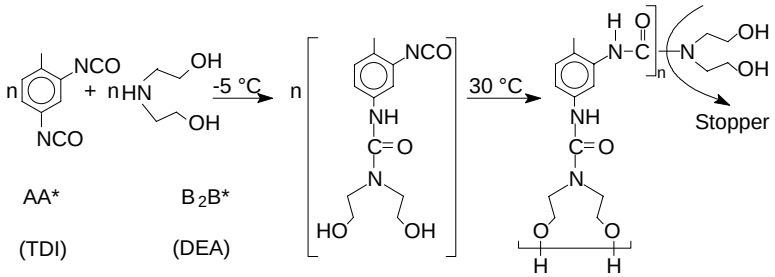


Abb. 1:
Schema zur Darstellung von hoch verzweigten Poly(urea-urethan)en

Die chemische Reaktion des TDI und die gleichzeitige Bildung der Urethan- und Harnstoffgruppen als charakteristische funktionelle Gruppen von HPU wurden im Reaktionsgemisch verfolgt. Deutlich erkennbar sind in den IR-Spektren die Intensitätsabnahme der Isocyanatbande bei 2265 cm^{-1} und das simultane Anwachsen der Amid-I (ν C=O)- und Amid-II-Bandenintensitäten (Abb. 2). Die vermutete bevorzugte Bildung von Harnstoff im Vergleich zu Urethan bei niedriger Temperatur (–5 °C) wurde ebenfalls bestätigt. Insgesamt konnte der Einfluss der Temperatur, des Lösungsmitteltyps, der Zugabegeschwindigkeiten des B_2B*-Monomers und des Stoppers auf die Polymerisationsreaktion aufgeklärt und quantifiziert werden. Durch die Entwicklung einer speziellen Kalibriermethode gelang es außerdem, HPU mit reproduzierbaren Molmassen und -verteilungen herzustellen [1].

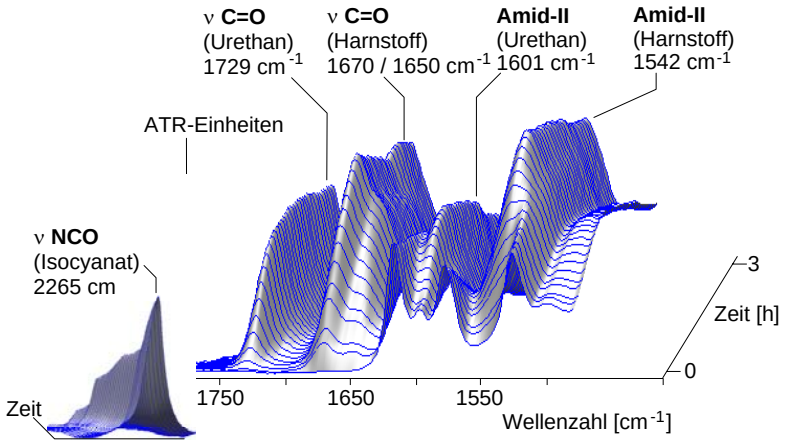
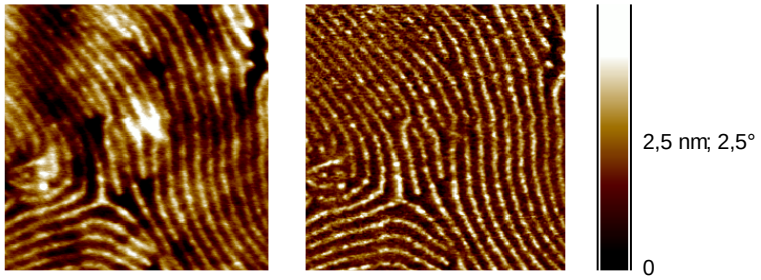


Abb. 2:
Monitoring charakteristischer Schwingungsbanden der Isocyanat-, Harnstoff- und Urethangruppen in den IR-Spektren während der Polymerisation

[1] K. Sahre, M. Abd Elrehim, K.-J. Eichhorn, B. Voit: Monitoring of the Synthesis of Hyperbranched Poly(urea-urethane)s by Real-Time Attenuated Total Reflection (ATR)-FTIR Spectroscopy.– Macromol. Mat. Eng., im Druck

Nanostrukturierte Poly(pentylmethacrylat)-Poly(methylmethacrylat)-(PPMA-PMMA)-Diblockcopolymere

Ziel des Projektes ist die Erzeugung nanostrukturierter Oberflächen durch Ausnutzung der Mikrophasenseparation von Diblockcopolymeren und Herausarbeitung des Einflusses der Nanostrukturierung auf die makroskopische Benetzbarkeit.
Dazu wurden PPMA-PMMA-Diblockcopolymere mit niedriger Polydispersität mittels stufenweiser anionischer Polymerisation bei -78 °C in Tetrahydrofuran synthetisiert [1].
Die Phasenseparationseigenschaften der Blockcopolymere wurden zunächst im Festkörper mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS, temperaturabhängige SAXS) Rasterkraftmiskroskopie (AFM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht und ein Phasendiagramm erstellt. Die experimentellen Befunde zeigten eine gute Übereinstimmung mit dem aus Mean-Field-Berechnungen erhaltenen Phasendiagramm [2]. Die Polymere zeigten über einen weiten Bereich (ca. 20 bis 80 Mol-% PMMA) lamellare Strukturen und ein typisches Temperaturverhalten (positiver Ausdehnungskoeffizient bis 170 °C, darüber dann negativ, was auf eine Umwandlung in andere Morphologien hinweist). Die lamellare Struktur bleibt auch in dünnen Filmen erhalten, wobei je nach Blockcopolymerzusammensetzung, aber unabhängig von der Filmdicke, sowohl stehende als auch liegende Lamellen erhalten werden. Das in der Abb. gezeigte Beispiel eines Diblockcopolymers mit einer Gesamtmolmasse von 190 000 $g \cdot mol^{-1}$ weist eine laterale Periodizität von 50 nm auf. Die Periodizität der stehenden Lamellen stimmt mit der im Festkörper gefundenen überein.



Höhenbild 1 x 1 µm² Phasenbild 1 x 1 µm²

Die mit XPS in verschiedenen Tiefen bestimmten O/C-Verhältnisse zeigten, dass die oberste Schicht der Blockcopolymere (bis 4 nm) hauptsächlich aus PPMA besteht (Oberflächenanreicherung des PPMA), auch in Proben, die im AFM eine deutliche Nanostrukturierung zeigten. Demzufolge wird die Benetzbarkeit aller Proben wesentlich vom PPMA-Block bestimmt [3]. In allen Fällen werden für PPMA typische hohe Kontaktwinkel von ca. 95° erhalten. Die weiteren Arbeiten sind darauf gerichtet, durch gezielte Veränderung der Blockcopolymerstruktur auch die polaren PMMA-Blöcke an der Oberfläche anzuordnen.

[1] J. Scherble, B. Stark, B. Stühn, J. Kressler, H. Budde, S. Höring, W. Schubert, P. Simon, M. Stamm: Macromolecules 32 (1999), S. 1859-1864
[2] A. John, P. Friedel, R.R. Netz, D. Pospiech, D. Jehnichen, A. Gottwald.: Macromol. Theory Simul. 13 (2004), 702-710
[3] R. Keska, D. Pospiech, K. Grundke, K. Eckstein, D. Jehnichen, L. Häußler, B. Voit, Phase behavior of poly(pentylmethacrylate-*b*-methylmethacrylate) diblock copolymers in thin films and in bulk.– Proceedings of the First International Symposium NANOFUN-POLY, Dresden, 24.04.-27.04.2005

Keywords
nanostructured polymers
nanostructured surfaces.
diblock copolymers
phase separation
wettability

Bearbeiter
R. Keska
D. Pospiech
D. Jehnichen
K. Grundke
K. Eckstein
P. Friedel
L. Häußler
B. Voit

Förderer
Deutsche Forschungsgemeinschaft
Europäische Union, Network of Excellence NANOFUN-POLY
DESY Hamburg (Hasylab)

Kooperation
Dr. A. Böker,
Universität Bayreuth
Prof. V. Abetz,
GKSS, Geesthacht
Dr. M. Beiner,
Universität Halle
Dr. P. Busch,
Cornell University, Ithaca, USA

AFM-Aufnahmen der Oberfläche eines dipgecoateten, lamellaren PPMA(141.3 $kg \cdot mol^{-1}$)/PMMA(48,8 $kg \cdot mol^{-1}$)-Diblockcopolymerfilms mit einer Schichtdicke von 65 nm

Gastwissenschaftler
Dr. A. Böker,
Universität Bayreuth
Prof. A. Yu. Bilibin,
University St. Petersburg, Russland

Arbeitsaufenthalte
R. Keska, D. Jehnichen, P. Friedel,
DESY Hamburg
D. Pospiech
University of Modena and Reggio Emilia, Italien

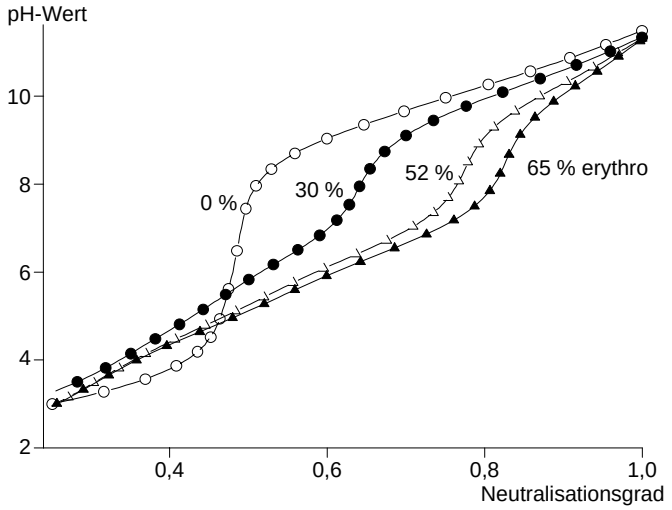
Isomerisierung von Maleinsäurecopolymeren

Keywords
maleic anhydride copolymers
configuration
isomerisation
dissociation

Bearbeiter
V. Steinert
H. Komber
B. Voit
Z. Fan
D. Voigt
L. Häußler
P. Friedel

Kooperation
Prof. J. Kreßler,
Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

Alternierende Maleinsäureanhydridpolymere besitzen erhebliche Bedeutung für die Herstellung einer breiten Palette von Funktionspolymeren.
Die Anpassung der Eigenschaften erfolgt dabei sowohl durch die Wahl des Comonomers in der Polymeraufbaureaktion als auch durch Umsetzung der Dialkylbernsteinsäureanhydrid-Einheiten der Polymere bevorzugt zu Säuren, Estern, Amiden oder Imiden.
Die Konfiguration des Anhydrids in den Copolymeren wird durch die Synthese bestimmt. Dabei ist die *threo*-Konfiguration deutlich bevorzugt. Mit Ethylen als Comonomer beträgt deren Anteil 82 %, in Poly(isobuten-*alt*-maleinsäureanhydrid) 100 %.
Wir konnten erstmalig zeigen, dass durch thermische Behandlung der Salze von hydrolysierten alternierenden Maleinsäureanhydrid-copolymeren die Konfiguration der Dialkylbernsteinsäure-Einheiten drastisch geändert werden kann. Die Reaktion ist typisch für diese Polymerklasse.
Für Ethylen [1] sowie Isobuten als Comonomer konnte der *threo*-Gehalt auf unter 40 % herabgesetzt werden. Durch entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen war es problemlos möglich, gewünschte Konfigurationsverhältnisse einzustellen.
Damit verfügen wir über eine ausgezeichnete experimentelle Basis zur Untersuchung des Einflusses der Konfiguration der Dialkylbernsteinsäure-Einheiten in Maleinsäurecopolymeren auf deren anwendungsrelevante Eigenschaften.
Wir konnten bisher zeigen, dass das thermische, Lösungs- und insbesondere das Dissoziationsverhalten über die Konfiguration des Polymers gesteuert werden können.
Zukünftige Schwerpunkte unserer Arbeiten sind Untersuchungen zum Einfluss der Konfiguration der Maleinsäurecopolymeren auf deren biologische Wirksamkeit, die Komplexbildung mit mehrwertigen Metallionen sowie weitere Arbeiten zur Strukturaufklärung und zum Dissoziationsverhalten alternierender Maleinsäure-copolymere.

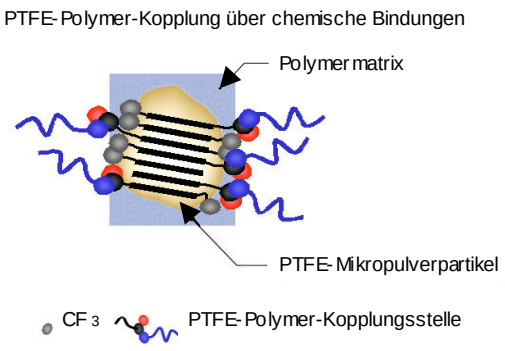


Einfluss des erythro-Gehaltes in Poly(isobuten-alt-maleinsäure) auf das Dissoziationsverhalten (c_p = 0,04 Grundmol l^{-1}).
Die Gehalte entsprechen den Isomerengleichgewichten bei den Reaktionstemperaturen der Isomerisierung:
○ *ohne*
● *200 °C*
◺ *220 °C*
▲ *240 °C*

[1] H. Komber, V. Steinert: Macromol. Rapid Commun. 26 (2005), S. 168-171

Chemisch gekoppelte Hochleistungspolymer-PTFE-Tribomaterialien

Den Ausgangspunkt für diese Materialentwicklung bilden die Untersuchungen zur Kopplung von Polytetrafluorethylen (PTFE) mit Polyamiden. Bekannt ist, dass modifizierte PTFE-Mikropulver bei der Elektronen- oder Gammabestrahlung von PTFE in Gegenwart von Luftsauerstoff entstehen. Die funktionellen Gruppen wurden zur Kopplung mit den Hochleistungspolymeren (HPP) Poly(etheretherketon) (PEEK, Victrex® 150P, Victrex), Polyamidimid (PAI, Torlon® 4203 L, Solvay) und Polyimid (PI, P84, Lenzing) in Lösung zur Kompatibilisierung genutzt. Es wurden neuartige Funktionswerkstoffe mit 20 Ma.-% an modifiziertem PTFE im Maßstab von 200 bis 300 g hergestellt. Der Nachweis der chemischen Kopplung der HPP mit dem PTFE erfolgte nach Abtrennung der ungebundenen Matrixkomponente über IR-Spektroskopie.
Vergleichend zu den chemisch gekoppelten (cg) HPP-PTFE wurden die physikalischen Mischungen (pm) und die Ausgangsstoffe betrachtet. Die Materialien wurden zu Halbzeugen verpresst und zu normgerechten Druckprobekörpern weiterverarbeitet. Obwohl das Verpressen nicht als optimales Verarbeitungsverfahren eingeschätzt wird, zeichnen sich schon diese Werkstoffe durch gute Druck-E-Modul- und Druckfestigkeitswerte sowie durch ein sehr gutes Gleitreibungs- und Verschleißverhalten im Trockenlauf aus. Dies gilt besonders für die Materialien PAI-PTFE cg und PEEK-PTFE cg. Wenig überraschend ist, dass sich die druckmechanischen wie auch die tribologischen Eigenschaften zwischen den chemisch gekoppelten und den physikalisch gemischten HPP-PTFE-Materialien nur wenig unterscheiden, da die Eigenschaften primär durch die HPP-Matrixkomponente bestimmt werden. Das PAI-PTFE cg und das PEEK-PTFE cg sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt gegenüber den physikalischen Mischungen aufgrund des „gutmütigen“ Versagensmechanismus zu bevorzugen. Neben der plastischen Verformung wiesen die Druckprobekörper nur sehr kleine Risse auf und konnten demzufolge als Bauteil noch Kräfte aufnehmen, was auf die Einbindung der am PTFE-Partikel gekoppelten HPP-Ketten mit der Matrix zurückgeführt wurde. Die Probekörper der physikalischen Mischungen aus HPP und PTFE dagegen zeigten große Risse, Ausbrüche und wurden teilweise zerstört.



Modell: Chemisch gekoppeltes HPP-PTFE-Material

[1] D. Lehmann; S. Lehmann; K. Kunze; A. Langkamp; W. Hufenbach: Chemisch gekoppelte PTFE-Hochleistungspolymere. - in: Reibung, Schmierung und Verschleiß : Forschung und praktische Anwendungen.– Tagungsband zur Tribologie-Fachtagung 2005, Gesellschaft für Tribologie, Göttingen (2005), Band I, S. 17/1-17/12

Keywords
poly(tetrafluorethylene) (PTFE)
high performance polymers
tribo-materials
chemical bonding
chemically bonded polyamideimide-PTFE material
chemically bonded PEEK-PTFE material
chemically bonded polyimide-PTFE material

Bearbeiter
D. Lehmann
B. Klüpfel
A. Janke
G. Adam

Förderer
Ensinger GmbH, Nufringen

Kooperation
S. Lehmann, Dr. A. Langkamp, Dr. K. Kunze, Prof. W. Hufenbach
Technische Universität Dresden, Institut für Leichtbau und Kunststofftechnik

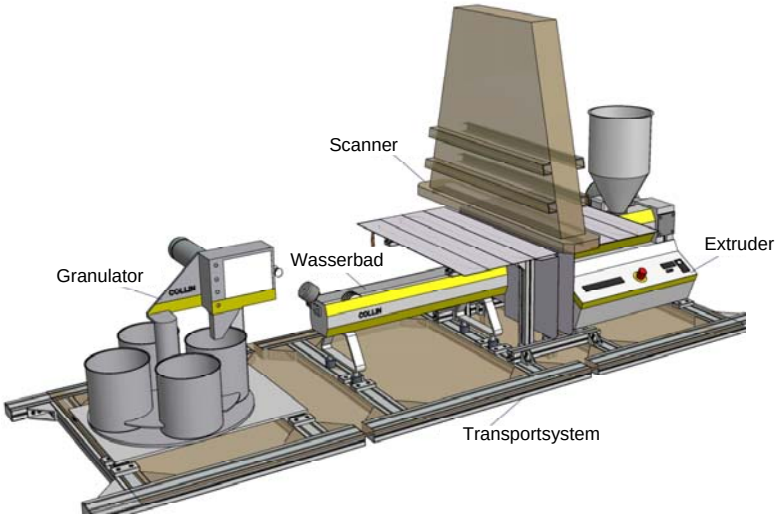
Kontinuierliche Strahlenmodifizierung von Polymerschmelzen – Verfahrenstechnik und erste Ergebnisse

Keywords
electron beam irradiation
melt extrusion
process steps coupling
thermoplastics
branching
cross-linking
degradation

Bearbeiter
M. Stephan
H. Dorschner
D. Arnold
G. Heinrich

Kooperation
U. Gohs,
Fraunhofer-Insititut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik, Dresden
O. Kobsch,
Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden

Es ist bekannt, dass mittels Elektronenbestrahlung in festen Polymeren verschiedenartige chemische Folgereaktionen ausgelöst werden, die deren Struktur und Werkstoffeigenschaften verändern können (Verzweigung, Vernetzung, Abbau, Funktionalisierung). Reaktionstyp, Verlauf und Ausbeute dieser polymerchemischen Reaktionen hängen aber auch wesentlich von Temperatur und Aggregatzustand während der Elektronenbestrahlung ab. Es wurde deshalb erwartet, dass eine Elektronenbestrahlung von Polymeren im Schmelzezustand zu neuartigen Modifizierungseffekten führen müsste. Da der Schmelzezustand bei der üblichen Kunststoffaufbereitung und -verarbeitung für Misch- und Urformprozesse sowieso erzeugt werden muss, wurden Extrusion und Elektronenbestrahlung zu einem kontinuierlichen Direktverfahren MOBRAD 1/T [1, 2] gekoppelt:



Mobile Bestrahlungsanlage MOBRAD 1/T

Erste kontinuierliche Schmelzebestrahlungen von Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polysulfon (PSU), Polycarbonat (PC) und Polyamid (PA) ergaben, dass mittels dieses neuartigen Verfahrens einerseits bekannte Modifizierungseffekte effektiver (Vernetzung von PE) oder auf anderem Weg (PP-Langkettenverzweigung [3]) erreichbar sind. Andererseits konnten auch Ansätze für bisher unbekannte Modifizierungsmöglichkeiten (PA- und PSU-Vernetzung) gefunden werden.

[1] M. Stephan: Direkte Kopplung von Kunststoff-Extrusion und Elektronenbestrahlung.– 4. Dresdner Symposium Elektronenstrahltechnologie, Dresden (2005)
[2] Verfahren und Vorrichtungen zur kontinuierlichen Strahlenmodifizierung von Polymeren.– Patentanmeldung vom 30.09.2005
[3] Verfahren zur Erzeugung von langkettenverzweigtem Polypropylen.– Patentanmeldung vom 17.08.2004

Elektrisch leitfähige Polypropylen/ Montmorillonit/Polypyrrol-Komposite

Durch kombinierten Einsatz von Schichtsilikaten (Montmorillonit, MMT) und Polypyrrol (PPy) als leitfähiges Polymer sollte Polypropylen (PP) unter Erhaltung seiner thermoplastischen Verarbeitbarkeit elektrisch leitfähig modifiziert werden. Erwartet wurde, dass die hohe Anisotropie der (exfolierten) Silikatschichten schon bei relativ geringer PPy-Konzentration zur Perkolation führt. Wird PPy direkt in eine PP-Matrix eingearbeitet, werden sehr hohe PPy-Gehalte zur Leitfähigkeitsausrüstung benötigt. Wird PP-Pulver mit PPy beschichtet, sind schon bei kleinen PPy-Gehalten hohe Leitfähigkeiten erreichbar, allerdings können nur Platten mit sprödem Eigenschaftsprofil gepresst werden, da unter Scherung die Perkolationspfade wieder zerstört werden.

Wird Pyrrol unter Standardbedingungen chemisch oxidativ in Gegenwart von exfolierten MMT polymerisiert, zeigen die resultierenden MMT/PPy-Komposite erstaunlicherweise niedrige Leitfähigkeiten, abhängig vom MMT-Typ und Menge des gebildeten PPy. Pyrrol polymerisiert an den Oberflächen des exfolierten MMT, dieses präzipitiert und enthält PPy in interkalierter Form. An den Oberflächen der Präzipitate ist PPy erst bei höheren Konzentrationen nachweisbar, erst dann weisen auch die MMT/PPy-Komposite zufriedenstellende Leitfähigkeiten auf. Anwesende Dodecylbenzensulfonsäure (DBSA) wirkt sowohl als Tensid und wird auch als Anion in die PPy-Phase eingebaut. Hier bewirkten schon 9 Ma.-% PPy eine Leitfähigkeit der MMT/PPy-Komposite von bis zu 0,2 $S \cdot cm^{-1}$ [1,2]. Werden diese in eine PP-Schmelze eingearbeitet, sind selbst bei hohen Konzentrationen nur geringe Leitfähigkeiten erzielbar, z. B. führten 30 Ma.-% MMT/PPy (20 Ma.-% PPy-Gehalt) nur zu Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-12} $S \cdot cm^{-1}$. Ursache ist die hohe Agglomerationstendenz, die zu MMT/PPy-Partikelgrößen von einigen µm in der PP-Matrix führt.

Hohe Leitfähigkeiten werden erzielt, wenn PP/MMT/PPy-Komposite (MMT-Gehalt 4,8 Ma.-%) durch Pyrroloxidation unter analogen Bedingungen wie oben beschrieben, aber in Gegenwart von dispergierten PP-Partikeln hergestellt werden. Es entsteht ein Gemisch aus MMT/PPy-Komposit-Partikeln und PPy-beschichteten PP-Partikeln. Dieses kann direkt zu Platten gepresst werden, ist aber auch gegen Scherkräfte stabil genug, sodass es nach Mischen in einem Kneter und anschließendem Plattenpressen akzeptable Leitfähigkeiten bei guten mechanischen Kennwerten aufweist. Bei 20 Ma.-% beträgt die Leitfähigkeit 10^{-3} $S \cdot cm^{-1}$, wird das getrocknete Reaktionsgemisch direkt zu Platten gepresst, werden Werte von $5 \cdot 10^{-2}$ $S \cdot cm^{-1}$ erreicht. Die Anwesenheit des MMT stabilisiert die in tensidhaltigem Wasser synthetisierten Komposite zumindest teilweise gegen scherinduzierte Zerstörung der Perkolationspfade. Ohne MMT werden bei gleichem PPy-Gehalt in Brabender-verarbeiteten Kompositen nur Leitfähigkeiten von $2 \cdot 10^{-6}$ $S \cdot cm^{-1}$ gemessen. Zusätzlich wirken PPy und MMT stabilisierend gegen thermischen Abbau des Matrixpolymeren [1].

[1] M. Mravčáková, M. Omastová, P. Pötschke, A. Pozsgay, B. Pukánszky, J. Pionteck: Polypropylene/montmorillonite/polypyrrole composites: Structure and conductivity.– Polymers for Advanced Technologies, eingereicht

[2] M. Omastova, M. Mravčáková, J. Pionteck, I. Chodak: Conductive polypropylene/clay/polypyrrole nano-composites, Polymer Engineering and Science, im Druck

Keywords
polypropylene
polypyrrole
montmorillonite
conductive composites

Bearbeiter
J. Pionteck
P. Pötschke
L. Häußler
A. Janke

Förderer
Bundesministerium für Bildung und Forschung, Internationales Büro

Kooperation
Slowakische Akademie der Wissenschaften, Polymerinstitut Bratislava, Slowakische Republik

Gastwissenschaftler
Dr. M. Omastova,
Slowakische Akademie der Wissenschaften, Polymerinstitut Bratislava, Slowakische Republik

Arbeitsaufenthalte
Dr. J. Pionteck,
Slowakische Akademie der Wissenschaften, Polymerinstitut Bratislava, Slowakische Republik

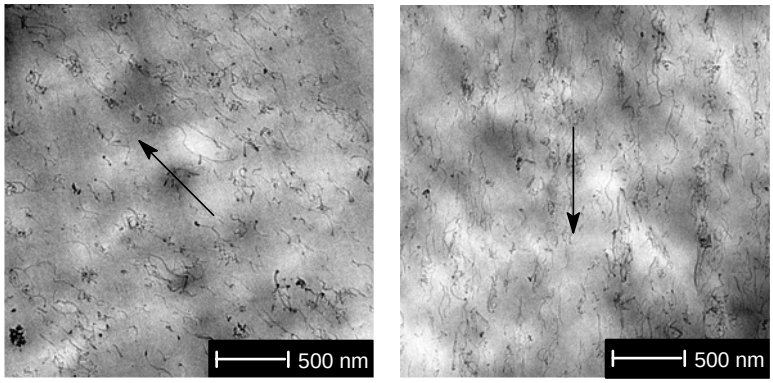
Schmelzspinnen von Kompositen aus Polycarbonat und Multiwalled Carbon Nano-tubes (MWNT)

Keywords
melt spinning
nano-composite
polycarbonate
multiwalled carbon nano-tubes
dispersion
orientation
Raman spectroscopy
mechanical properties

Bearbeiter
P. Pötschke
H. Brünig
D. Fischer
D. Jehnichen
A. Janke
L. Häußler
S. Pegel

Kooperation
Hyperion Catalysis Intern. Inc.
Cambridge USA
Prof. D. Wagner,
Weizmann Institute of Science,
Rehovot, Israel

Ein leitfähiger Komposit aus Polycarbonat (PC) mit 2 Gew.-% Kohlenstoff-Nanoröhren (Multiwalled Carbon Nanotubes, MWNT) und reines PC wurden mit Hilfe der im IPF entwickelten Kolbenspinnanlage schmelzgesponnen. Dabei war die Zielstellung, die Verspinnbarkeit derartiger Nanokomposite im Vergleich zum Ausgangspolymeren zu evaluieren und die Fadeneigenschaften zu charakterisieren. Des Weiteren sollte die Möglichkeit der Ausrichtung und Streckung der MWNT durch die hohen Dehn- und Scherbeanspruchungen beim Schmelzspinnen untersucht werden.
Der Nanokomposit wurde durch Masterbatch-Verdünnung eines industriell erhältlichen Masterbatches mit 15 Gew.-% MWNT (Hyperion Catalysis Intern. Inc.) mittels Doppelschneckenextruder hergestellt. Beim Verspinnen wurden verschiedene Massendurchsätze und Abzugsgeschwindigkeiten bis maximal 800 $m \cdot min^{-1}$ realisiert, die Spinnverzügen bis zu 250 entsprachen.
Die Nanokomposite zeigten eine ausgezeichnete Verspinnbarkeit bis 800 $m \cdot min^{-1}$, insbesondere waren keine Fadenbrüche zu beobachten und die so erhaltenen Filamente wiesen gleichmäßige Durchmesser auf. Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen (TEM) zeigten, dass sich die MWNT zunehmend in Fadenlängsrichtung orientieren, ihre gekrümmte Form jedoch weitgehend beibehalten und erst bei hohen Verstreckgraden eine Tendenz zur Streckung zu beobachten ist [1]. Untersuchungen zur Ausrichtung der MWNT mittels Raman-Spektroskopie ergaben, dass die Verhältnisse der D- und G-Banden der MWNT aufgenommen parallel und senkrecht zur Fadenachse in gleicher Weise mit dem Verstreckgrad zunehmen und als Maß für die Ausrichtung der MWNT dienen können [1, 2]. Interessanterweise geht mit zunehmender MWNT-Ausrichtung die elektrische Leitfähigkeit der Fäden verloren. Die Zugversuche an den Fäden haben gezeigt, dass bei geringen Abzugsgeschwindigkeiten PC höhere mechanische Kennwerte besitzt, bei hoher Verstreckung jedoch die Bruchdehnung der Komposite höher ist und die wahre Bruchspannung beider wieder vergleichbar wird. Weitere Versuche mit höheren MWNT-Gehalten wurden durchgeführt und werden derzeit ausgewertet.

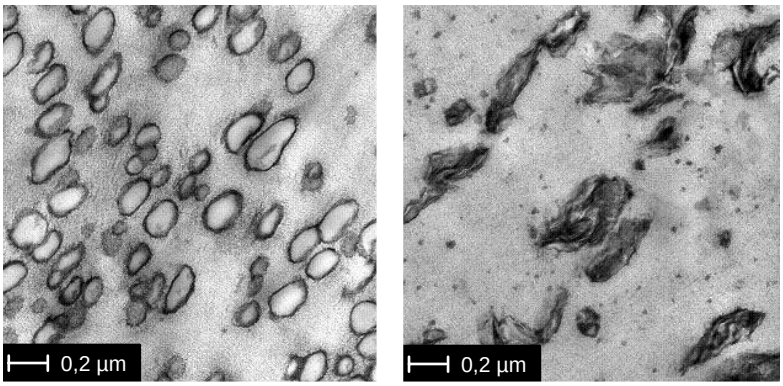


TEM-Bilder schmelzgesponnener Fäden aus PC mit 2 Gew.-% MWNT hergestellt mit unterschiedlichen Abzugsgeschwindigkeiten links: 50 $m \cdot min^{-1}$, rechts: 800 $m \cdot min^{-1}$. Die Pfeile zeigen die Fadenlängsrichtung

[1] P. Pötschke, H. Brünig, A. Janke, D. Fischer, D. Jehnichen: Polymer 46 (2005), S. 10355-10363
[2] D. Fischer, P. Pötschke, H. Brünig, A. Janke: Macromol. Symp. 230 (2005), S. 167-172

Morphologie schmelzecompoundierter Polypropylen-Polyamid-6/Schichtsilikat-Nanocomposites

Es wurden Polypropylen (PP) und Polyamid-6 (PA-6) sowie deren Schichtsilikat-Nanocomposites mit dem Ziel gemischt, das Potenzial derartiger Nanocomposite-Blends als neue Materialien mit verbessertem mechanischen Eigenschaftsniveau zu untersuchen.
Zum Mischen wurde ein zweistufiger Schmelzecompoundierprozess auf Labordoppelschneckenextrudern genutzt, wobei in der ersten Stufe die jeweiligen Polymer-Nanocomposites hergestellt wurden und im zweiten Schritt die Blendbildung mit diesen erfolgte. Dabei wurden Versuchsbedingungen gewählt, die eine möglichst gute Anpassung der Schmelzeviskositäten der verwendeten Polymere und Compatibilizer zum Ziel hatten, um eine optimale Phasenstruktur zu erzielen.
Mit elektronenmikroskopischen Methoden konnte nachgewiesen werden, dass in allen untersuchten Compoundvarianten eine Anreicherung der modifizierten Schichtsilikate in der Polyamidphase zu verzeichnen war, was auch zu einer gröberen Phasenstruktur der jeweiligen Blends im Vergleich zu einem ungefüllten PP/PA-6-Blend führte (Abb.). Grund dafür sollte die größere Affinität der polaren Schichtsilikate (obwohl hydrophob modifiziert) zum polareren PA-6 als zur unpolaren PP-Phase sein, was durch Messungen der Oberflächenspannung sowohl an den modifizierten Schichtsilikatpulvern als auch den Polymerschmelzen bestätigt werden konnte.
Als Konsequenz dieser bevorzugten Verstärkung der Polyamidphase zeigte sich nur eine geringfügige Erhöhung des Elastizitätsmoduls der Nanoblends im Vergleich zu den unverstärkten Polymeren, während das Zähigkeitsniveau aufgrund der hohen Heterogenität sogar unter diesen blieb [1].



[1] M. Gahleitner, B. Kretzschmar, D. Pospiech, E. Ingolic, N. Reichelt, K. Bernreitner, K.: J. Appl. Polym. Sci., 100 (2006), S. 283-291

Keywords
nanocomposites
blends
morphology
modified clay
compounding process

Bearbeiter
B. Kretzschmar
D. Pospiech
A. Leuteritz
D. Jehnichen

Förderer
Süd-Chemie AG, Moosburg
Borealis GmbH, Linz
EU im Rahmen des Network of Excellence NANOFUN-POLY

Kooperation
M. Gahleitner, N. Reichelt,
K. Bernreitner,
Borealis GmbH, Linz, Österreich
E. Ingolic,
ZFE Graz, Österreich
Kometra AG, Schkopau

Gastwissenschaftler
Prof. V. Khunova,
Slovak University of Technology,
Department of Plastics and Rubber,
Bratislava, Slowakische Republik
Federica Bellucci,
Politecnico di Torino sede di Alessandria, Italien

Arbeitsaufenthalte
D. Pospiech, B. Kretzschmar
Università di Modena e Reggio Emilia, Italien

TEM-Aufnahme eines 80:20 PP/PA-6-Blends (ungefüllt) mit Compatibilizer (links)

TEM-Aufnahme eines 80:20 PP/PA-6-Nanocomposites mit 7,5 Ma.-% Schichtsilikat (rechts)

Photochemical surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) by excimer UV lamp irradiation

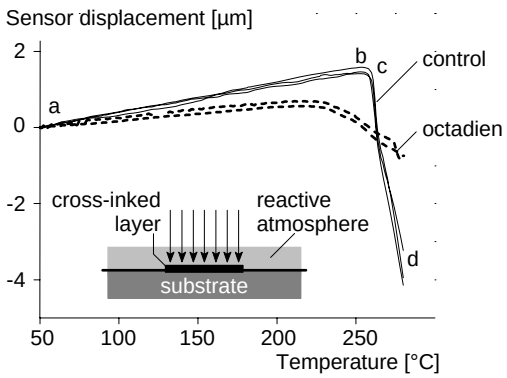
Keywords
excimer UV lamp
surface modification
poly(ethylene terephthalate)
atomic force microscopy
adhesion force measurements
µTMA measurements
cross-linking

Bearbeiter
S.L. Gao
R. Häßler
E. Mäder

Förderer
Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungseinrichtungen

Kooperation
Deutsches Textilforschungs-zentrum Nord-West e.V., Institut an der Universität Duisburg-Essen

Ultraviolet (UV) light irradiation has interesting potential for the photochemical surface modification of polymers. However, conventional UV sources are not specific to the polymer, since the radiation penetrates the substrate, due to their broad spectrum, which affects the bulk of polymer structure thermally by changing orientation or degree of crystallinity. Little is known about the UV irradiation induced polymer surface cross-linking effects and/or thin-layer deposition up to now. The need to restrict thermal damage, therefore, reduces the application of photochemically initiated reactions. We used the monochromatic nature of the KrCl excimer lamps as the light source to optimise the absorption properties of a given substrate. It resulted in the generation of surface radicals with a high quantum yield. We studied the occurrence of cross-linking of the poly(ethylene terephthalate) (PET) itself and deposition of cross-linked thin-layers following a photochemical surface treatment in presence of various bi-functional media (diallyl compounds) or in inert atmosphere [1]. AFM based nano-indentation was used to investigate both PET film surface topography and mechanical properties of the near-surface region within a few nanometers. Micro-thermal analysis (µTMA) was used to characterise the localised thermomechanical properties for differently modified surfaces.
A significant increase of the alkali-resistance was achieved after irradiation with the excimer UV lamp, while the control PET has poor corrosion resistance in a highly alkaline environment. The treatments decreased the wettablility of the PET film. Notably, UV induced polymer surface stiffness and melting temperature variations associated with cross-linking effects were detected by AFM nano-indentation and µTMA techniques. These effects cannot be determined by XPS, IR and Raman spectroscopy. Films treated in octadien and argon showed an increase of surface stiffness with much less expansion and lower soft/melt temperatures (Figure), which is an indication of surface cross-linking effect and decrease of crystallinity within the near surface layer.

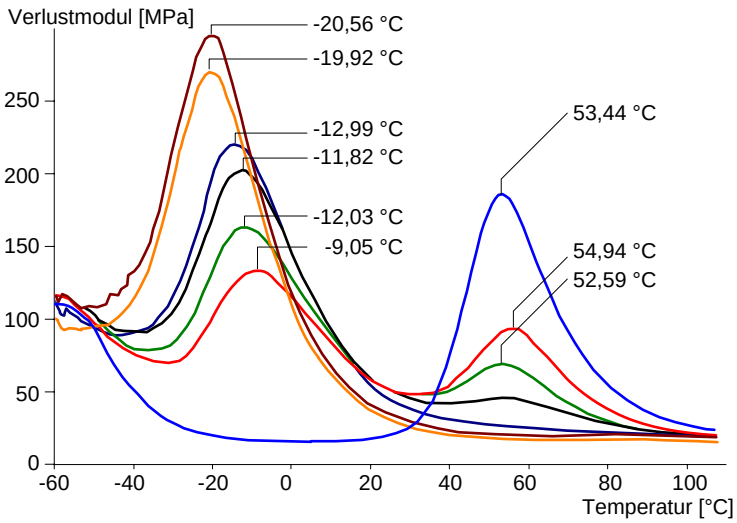


Variation of µTMA-results in the displacement-temperature curves of PET after irradiation in octadiene atmosphere. a-b: the material under the probe is heated and expands, deflecting the probe upward; b-c: the surface layer of the control PET film softens leading to plastic deformation under the pressing probe; c-d: PET melts and the tip of the probe sinks into the film. The inserted schematic diagram shows a photo-chemical generation of a thin-layer.

[1] S.L. Gao, R. Häßler, E. Mäder, T. Bahners, K. Opwis, E. Schollmeyer: App. Phys. B 81 (2005), pp 681-690

Hydrothermische Beständigkeit von Polyamid/ Glasfaser-Verbunden in Abhängigkeit von Herstellungstechnologie und Grenzschicht

Die hydrothermische Beständigkeit von Polyamid/Glasfaser-Verbunden wurde in Abhängigkeit von der Variation der Grenzschicht und dem Verfahren der Herstellung (Kurz-, Lang-, Endlosfaser) untersucht. Die hydrothermische Behandlung erfolgte in Wasser bei 60 °C und 100 °C und im Glycol-Wasser-Gemisch bei 150 °C.
Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Herstellung und den Aufbau des Polyamid/Glasfaser-Verbundes die Wasseraufnahme und die daraus resultierenden Änderungen wie die Glasübergangstemperatur und die Zugfestigkeit, deutlich beeinflusst werden. Mit dem Anstieg des Glasfasergehaltes tritt eine zunehmende Versteifung des Verbundes und Reduzierung der Wasseraufnahme ein, wobei die Orientierung der Fasern eine wichtige Rolle spielt. Die Speichermoduli (Dynamisch-Mechanische Analyse) lassen Rückschlüsse auf die Haftung zwischen Faser und Matrix zu und dienen zur Beurteilung der Grenzschicht in Abhängigkeit von der verwendeten Schlichte. Bewirkt die Schlichte eine gute Adhäsion zwischen den Komponenten, so hat die Wasserlagerung einen verminderten Einfluss auf die Eigenschaften des Verbundes. Dies konnte anhand der Ergebnisse des Zugversuches bestätigt werden.
Als geeignete Schlichten, die zu einer Verbesserung der Faser/ Matrix-Haftung führen und so die Abnahme der Steifigkeit und der Zugfestigkeit infolge hydrothermischer Behandlung verringern, wurden Rezepturen basierend auf den Haftvermittlern 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan in Kombination mit verschiedenen Polyurethan-Filmbildnern ermittelt.
An unverstärkten und kurzfaserverstärkten Polyamiden konnte gezeigt werden, dass die Verschiebung der Glasübergangstemperatur vom Wassergehalt bis zum Erreichen der Sättigung abhängig ist. Die Kristallinität, die mittels Röntgenweitwinkelstreuung und dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht wurde, wird durch die hydrothermische Behandlung nicht verändert, sodass die Verschiebung der Glasübergangstemperatur nicht auf der Änderung des amorphen Anteils beruht.



Änderung des Verlustmoduls sowie der Glasübergangstemperatur am Beispiel des unverstärkten Polyamid-6 (trocken), hervorgerufen durch die Konditionierung in Wasser (60 °C): Lagerungsdauer [h] / Wassergehalt [Ma.-%]
- *1 / 2,0*
- *2 / 2,7*
- *4 / 3,8*
- *8 / 5,1*
- *96 / 9,9*
- *168 / 10,2*
- *trocken*

Keywords
glass fibre reinforced polyamide
hydrothermal aging
sizing
adhesion
glass transition temperature
storage modulus
dynamic mechanical analysis

Bearbeiter
S. Rudzinski
E. Mäder

Förderer
Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungseinrichtungen

Kooperation
Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Pfinztal,
Wacker-Chemie GmbH, Burghausen,
DEGUSSA AG, Rheinfelden

Enhancement of mechanical properties and environmental resistance of AR glass fibre by a low fraction of nano-reinforcements

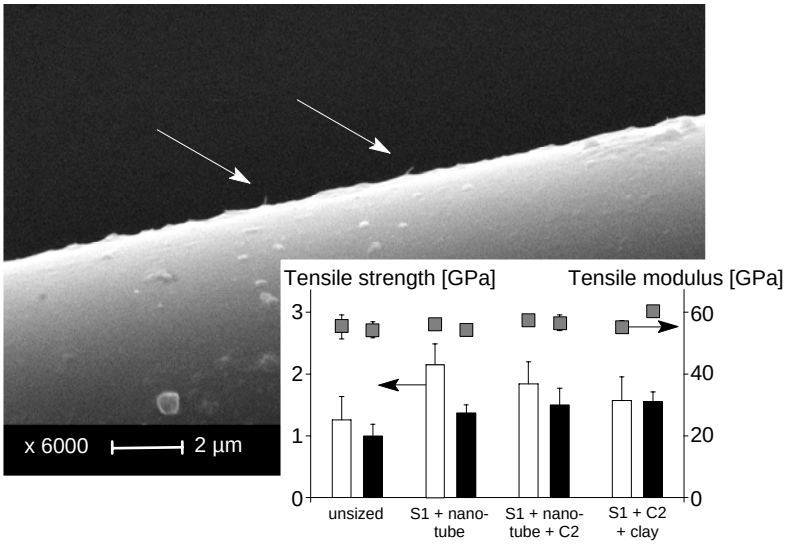
Keywords
alkali resistant glass fibres
atomic force microscopy
interphase design
nano-reinforcements
sizing
coating
durability
tensile strength

Bearbeiter
S.-L. Gao
E. Mäder
R. Plonka
C. Rothe

Förderer
Deutsche Forschungsgemeinschaft
Sonderforschungsbereich 528

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

Surface defects cause the measured tensile strength of glass and other brittle reinforcement fibres significantly lower than their theoretical values. These surface flaws providing extra stress at the tip of the cracks can lead to stress-corrosion cracking at low stress level. Therefore, a glass loaded at a stress below its ultimate strength did not show infinite life, but rather failed without warning after some finite time. Our previous studies revealed that surface coating can efficiently protect the fibre surface against moisture/ alkali attack and improve its mechanical properties. This 'healing' effect was viewed as a disappearance of the severe surface flaws because of an increase of the crack tip radius, the flaw filled by coating being either elliptical than sharp. We showed how to structure the surface of traditional glass fibres using nano-scale sizings with nanotubes and nanoclay [1]. Local surface topography and nano-mechanical properties were investigated by SEM and AFM-nano-indentation tests. Interestingly, our mechanical tests showed that the tensile strength of the glass fibre was significantly increased in the range of 30 % to 60 %. The variation in the thickness, roughness and mechanical properties of coating with or without nanotubes was responsible for the fibre fracture behaviour. Furthermore, special emphasis was placed on how to functionalise the surface of nanotubes and to build a strong interaction between coating with nanotubes and glass fibre surface/flaws. More detailed analysis is necessary about the fibre surface nano-scale features (e.g. coating roughness, nanotube orientation) and their effects on fibre strength and durability in a corrosive environment.



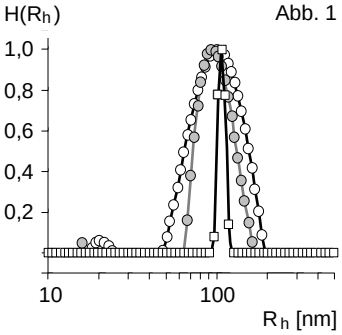
SEM image of a sized AR glass fibre with isle-like sizings containing a small amount of carbon nano-tubes. A few ends of the nanotubes are visible out of the sizing (marked by arrows). The insert shows enhancement of tensile strength and durability due to sizing S1 containing nanotubes, added polymer coating C2 and in combination with clay compared with unsized glass fibres (□ control, ■ 7 days, 20 °C). The tensile strength of fibre with surface flaw, σ_c, is significantly affected by the local modulus and thickness of nano-sizings:

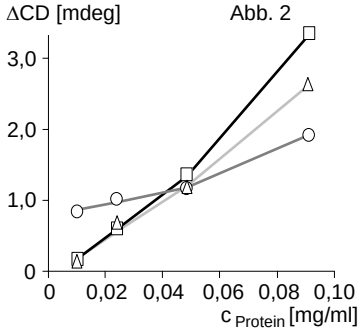
$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2\,E_f\,\gamma}{\beta\,(1-\alpha\,E_s\,t\,/\beta\,E_f)}}$$

[1] S.L. Gao, E. Mäder, R. Plonka: Surface flaw sensitivity of glass fibres with carbon nanotube/polymer coating.– *in:* 15th International Conference on Composite Materials ICCM-15, Durban, South Africa (2005), ISBN 1-86840-589-3

Größeneinheitlichkeit und Proteinbeladung von Polyelektrolytkomplexpartikeln

Polymernanopartikel werden zunehmend für die Immobilisierung, Speicherung oder den Transport von Arzneistoffen oder Proteinen verwendet. Die Nanodimension bietet dabei ein hohes Verhältnis Oberfläche/Volumen und die Korrelation mit Strukturgrößen biologischer Systeme. Grundvoraussetzungen für den Einsatz von wirkstoffbeladenen Nanopartikeln sind deren reproduzierbare Herstellung und die Erzielung definierter eng verteilter Partikelgrößen. Am Institut werden seit längerem kationische und anionische Partikel aus Polyelektrolytkomplexen (PEC) durch Mischen von Polykation- und Polyanionlösungen in entsprechenden nichtstöchiometrischen Verhältnissen erzeugt.
Durch konsekutive Zentrifugation einer PEC-Dispersion aus Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) und Poly(maleinsäure-*co*-α-methylstyren) (PMA-MS) gelang es, die Größeneinheitlichkeit signifikant zu erhöhen und die Fraktion kleiner Primärpartikel (Radius < 20 nm) zu minimieren (Abb. 1) [1]. Offenbar aggregieren letztere im Schwerefeld zu Sekundärpartikeln mit Endradien von ca. 100 nm, was wir als eine *beschleunigte* Reifung nach Ostwald aufgrund kurzreichweitiger dispersiver Kräfte interpretieren. Kolloidale Stabilität erhalten diese Partikel durch langreichweitige repulsive Coulomb-Kräfte zwischen den gleichsinnig geladenen Polyelektrolyten der Partikelschale.





An PEC-Partikeln dieses Systems wurden Untersuchungen zur Bindung von Modellproteinen unter repulsiven elektrostatischen Bedingungen durchgeführt. Dabei konnten bei pH = 7,3 positiv geladenes Lysozym (LYZ) an kationischen und negativ geladenes Humanserumalbumin (HSA) und Myoglobin (MYO) an anionischen PEC-Partikeln unter Erhalt von kolloidal stabilen Dispersionen gebunden werden. Abb. 2 zeigt dazu Adsorptionsisothermen, aus denen Nichtsättigung und gebundene Mengen ≥ 10 % ($w_{Protein}/w_{PEC}$) hervorgehen. Triebkraft für die Proteinaufnahme unter Repulsion sind dispersive Wechselwirkungen oder lokale elektrostatisch attraktiv Kräfte zu geladenen Proteinbezirken oder die entropisch begünstigte Verdrängung von Salzionen. In Zukunft soll die Bindung und Sekundärstruktur weiterer Proteine und Wirkstoffe und deren Steuerung durch Teilchengröße und -form [2] untersucht werden.

[1] M. Müller, B. Keßler, S. Richter: Langmuir 21 (2005), S. 7044-7051
[2] M. Müller, T. Reihs, W. Ouyang: Langmuir 21 (2005), S. 465-469

Keywords
polymer nanoparticles
polyelectrolyte complexes
colloid stability
protein binding
dynamic light scattering
circular dichroism

Bearbeiter
M. Müller
W. Ouyang
B. Keßler

Kooperation
Dr. S. Richter, Prof. K.F. Arndt
Technische Universität Dresden,
Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie

Förderer
Deutsche Forschungsgemeinschaft

Abb. 1:
Größenverteilung (Radius R_h) von dispergierten PEC-Partikeln aus PDADMAC/PMA-MS in Abhängigkeit des Zentrifugationsschritts (○: 0-mal, ◍: 1-mal, □: 2-mal) erhalten aus der dynamischen Lichtstreuung (DLS)

Abb. 2:
Adsorbierte Menge ($c_{Protein}$) der Proteine LYZ (○), MYO (△), HSA (□) an gegensinnig geladenen PEC-Partikeln erhalten aus Circulardichroismus an Proteinlösungen, d.h. der Differenz der Circulardichroismus-Intensität vor und nach Einbringen der PEC-Dispersion in Abhängigkeit der Ausgangsproteinkonzentration ($\Delta CD = CD_{vor} - CD_{nach}$)

^{19}F-Festkörper-NMR an modifizierten Fluorpolymeren

Keywords
fluoropolymers
high-resolution solid-state NMR
electron beam irradiation
cross-linking

Bearbeiter
U. Lappan
U. Scheler

Das Isotop Fluor-19 eignet sich wegen seiner hohen Empfindlichkeit und des großen Bereiches der chemischen Verschiebung hervorragend als Sonde für NMR. Mittels schneller Probenrotation am magischen Winkel (MAS) können die anisotropen Anteile der orientierungsabhängigen Wechselwirkungen ausgemittelt und Spektren mit relativ schmalen, gut aufgelösten Signalen erhalten werden.

In strahlenmodifizierten Fluorpolymeren konnten mittels ^{19}F-Festkörper-NMR verschiedene chemische Strukturen identifiziert und deren Gehalt direkt aus den integrierten Signalintensitäten bestimmt werden. So wurden die Vernetzung von Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) durch Bestrahlung in der Schmelze nachgewiesen [1], neue Strukturen, die sich durch Bestrahlung in Poly(tetrafluorethylen-*co*-perfluorpropylvinylether) (PFA) gebildet haben, identifiziert [2] und die mittlere Molmasse von strahlenchemisch abgebautem PTFE auf Basis der Endgruppen abgeschätzt [3].

Um weitere, insbesondere auch kleine Signale zuordnen zu können, bedarf es zweidimensionaler Korrelationsexperimente, die Informationen zu räumlichen Nachbarschaften liefern. Unter MAS werden in der Evolutions- und Detektionszeit Spektren erhalten, die durch Spinaustausch während der Mischzeit miteinander korreliert sind. Dazu wird die abstandsabhängige dipolare Kopplung durch geeignete Hochfrequenzpulsfolgen wieder eingeführt (RFDR).

Abb. 1a zeigt ein RFDR-Spektrum eines in der Schmelze bestrahlten Poly(tetrafluorethylen-*co*-hexafluorpropylen) (FEP). Während auf der Diagonalen Signale analog zum eindimensionalen Spektrum vorhanden sind, deuten Peaks außerhalb der Diagonalen räumliche Nachbarschaft der Kerne an. Es konnte z.B. festgestellt werden, dass Fluorkerne, die das kleine Signal bei -62 ppm hervorrufen, sich in der Nähe von Fluorkernen befinden, die zu Signalen bei -104 ppm und -117 ppm führen (Abb. 1b), woraus Vorschläge für die zugrundeliegenden chemischen Strukturen abgeleitet werden konnten.

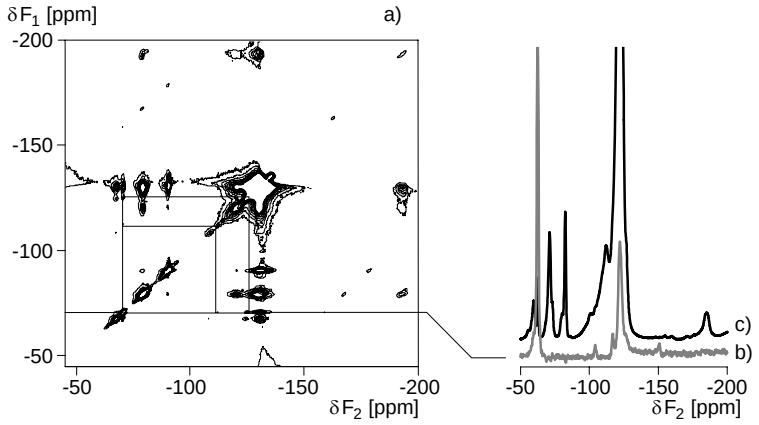
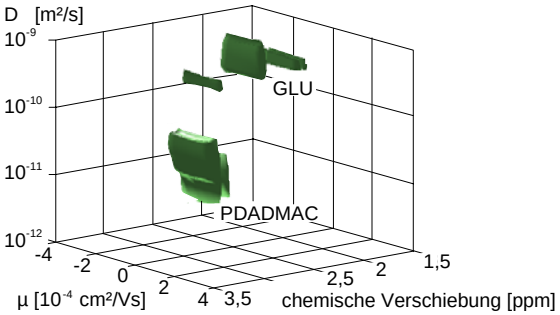


Abb. 1: Zweidimensionales ^{19}F-^{19}F-Spinaustausch-Spektrum (RFDR) von strahlenmodifiziertem FEP mit Mischzeit von 1 ms (a), Cross section bei δF_2=-62 ppm (b) im Vergleich zum eindimensionalen ^{19}F-Spektrum (c); MAS-Frequenz 25 kHz

[1] B. Fuchs, U. Lappan, K. Lunkwitz, U. Scheler: Macromolecules 35 (2002), S. 9079-9082
[2] U. Lappan, U. Geißler, U. Scheler, K. Lunkwitz: Radiat. Phys. Chem. 67 (2003) 3-4, S. 447-451
[3] U. Lappan, U. Geißler, L. Häußler, G. Pompe, U. Scheler: Macromol. Mater. Eng. 289 (2004), S. 420-425

3D-Elektrophorese-NMR – Korrelation von Struktur, Größe und Ladung von Molekülen

Die Wechselwirkung von Polyelektrolyten mit anderen Molekülen in wässrigen Lösungen wird meistens durch die elektrostatische Wechselwirkung dominiert und führt zu einer Veränderung der hydrodynamischen Größe und der effektiven Ladung des Polyelektrolyten. Beide Größen wurden mit Diffusions- und Elektrophorese-NMR bestimmt. Die hydrodynamische Größe korreliert über die Einstein-Gleichung mit dem Diffusionskoeffizienten, und die Ladung wird über die elektrophoretische Mobilität, d.h. die Beweglichkeit der Moleküle, die sich im elektrischen Feld als Gleichgewicht zwischen geschwindigkeitsabhängiger hydrodynamischen Reibung und elektrostatisch wirksamer Kraft einstellt, bestimmt.[1, 2]
Aufgrund der Polydispersität der Polyelektrolyte wird eine breite Verteilung der hydrodynamischen Größe beobachtet, sodass die Ladung nicht einfach aus zwei Einzelexperimenten bestimmt werden kann. Um die Korrelation zwischen Ladungs- und Größenverteilung zu ermitteln, ist die Erweiterung der Diffusions- und Elektrophorese- NMR zum dreidimensionalen (3D) Experiment notwendig. In diesem Experiment werden chemische Verschiebung, Diffusionskoeffizient und elektrophoretische Mobilität miteinander korreliert.
Es wurden Mischungen aus Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) und Glutaminsäure (GLU) bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht. Die negative Ladung von GLU und damit die Wechselwirkung zwischen Polykation und Aminosäure nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Der Dissoziationsgrad von PDADMAC ist unabhängig vom pH-Wert, aber die hydrodynamische Größe und Ladung ändern sich mit der Ionenstärke.
Die einzelnen Komponenten wurden anhand ihrer chemischen Verschiebung identifiziert. Für jede Gradientenstärke wurden die Mobilitäten modellfrei aus einem zweidimensionalen Spektrum berechnet [1]. Die Verteilung der Diffusionskoeffizienten wurde durch numerische Inversion der Laplace-Transformation ermittelt [3]. Für jede individuelle Spezies (jede chemische Verschiebung) wurde die Korrelation zwischen Diffusionskoeffizient D und elektrophoretischer Mobilität μ bestimmt.



3D-Experiment einer Lösung von PDADMAC (6,7 mmol·l^{-1} Monomer) und 6,7mmol·l^{-1} GLU, pH ≈ 12

[1] U. Scheler: Determination of effective size and chrage of polyelectrolytes by diffusion and electrophoresis nuclear magnetic resonance (NMR) – *in:* "Handbook of Polyelectrolytes and their applications" / Hrsg. H.S. Nalva, American Scientific Publishers (2002), S. 173-188
[2] U. Böhme, U. Scheler: Coll. Surf. A222 (2003), S. 35-40
[3] S. Godefroy, B. Ryland, P.T. Callaghan: Software-Entwicklung. Victoria University of Wellington, Wellington, Neuseeland

Keywords
diffusion and electrophoresis NMR
polyelectrolytes
diffusion coefficient
electrophoretic mobility
effective charge

Bearbeiter
U. Böhme
U. Scheler
B. Hänel

Förderer
Deutsche Forschungsgemeinschaft

Gastwissenschaftler
Dr. C. Weise
Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden

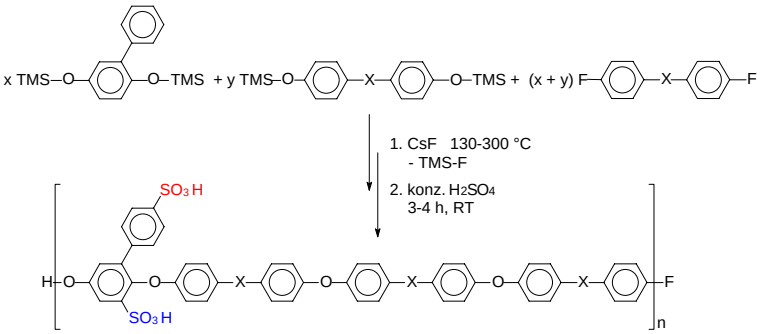
Sulfonierte Poly(ethersulfon)membranen für Brennstoffzellenanwendungen

Keywords
fuel cell
membranes
sulfonated
poly(arylene ether sulfone)s

Bearbeiter
J. Meier-Haack
A. Taeger
C. Vogel
K. Schlenstedt
W. Butwilowksi
Muthu Lakshmi R.T.S.

Kooperation
Dr. B. Bauer,
Fuma-tech GmbH
Dr. J. Kerres,
Universität Stuttgart,
Institut für Chemische Verfahrenstechnik

Die Brennstoffzellentechnologie hat in den letzten Jahrzehnten eine Renaissance erlebt. Im Automobilbau werden Varianten der bei relativ niedriger Temperatur (< 150 °C) arbeitenden Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMFC) favorisiert. Für die Energieerzeugung werden Sauerstoff (aus der Luft) und Wasserstoff benötigt, der entweder direkt zum Einsatz kommt oder während des Betriebes über einen Reforming-Prozess aus Methan, Benzin oder Methanol bereitgestellt wird.
Als Standardmembranen werden perfluorierte Sulfonsäuregruppen enthaltende Ionentauschermaterialien vom Nafion®-Typ eingesetzt, die jedoch insbesondere in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) einige Nachteile aufweisen. Als vielversprechende Alternativen hierzu werden sulfonierte vollaromatische Polymere wie Poly(arylenethersulfon)e angesehen. Da eine Sulfonierung der Polymerhauptkette zu einer Verringerung der chemischen Stabilität unter Brennstoffzellenbedingungen führen kann [1, 2], synthetisierten wir Membranmaterialien auf der Basis von Poly(arylenetherketon)en und -sulfon)en, die selektiv in der Seitenkette sulfoniert werden können (Bild). Die Synthese gelang durch Polykondensation von Difluorbenzophenon oder Difluordiphenylsulfon mit den Trimethylsilylderivaten von Phenylhydrochinon, Dihydroxybenzophenon und Dihydroxydiphenylsulfon in der Schmelze bei Temperaturen bis 300 °C mit CsF als Katalysator.



Syntheseschema für sulfonierte Poly(arylenetherketon)e und Poly(arylenethersulfon)e, TMS = Trimethylsilyl, X = SO_2, C=O

Die Sulfonierung erfolgte bei Raumtemperatur (RT) in konzentrierter H_2SO_4. Während die Poly(etherketon)e selektiv am externen Phenylring sulfoniert werden konnten (Bild rot), erfolgte bei den Poly(arylenethersulfon)en bereits nach kurzen Reaktionszeiten eine Zweitsulfonierung an der Polymerhauptkette (Bild blau). Dies wurde auf die geringere Elektronen ziehende und damit geringere deaktivierende Wirkung der Sulfongruppe im Vergleich zur Ketogruppe zurückgeführt.
Die Polymere mit theoretischen Ionentauscherkapazitäten (IEC) im Bereich von 0,56 bis 2,5 $mmol \cdot g^{-1}$ zeigten gute Filmbildungseigenschaften. Die absolute Quellung stieg mit steigendem IEC exponentiell an. Bis zu einem IEC von ca. 1,5 $mmol \cdot g^{-1}$ werden ca. 20 Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe aufgenommen, was in etwa dem Wert von Nafion® entspricht.

[1] R.W. Kopitzke, C.A. Linkous, G.L. Nelson: Polymer Degradation and Stability, 67 (2000), S. 335-344
[2] C. Vogel, J. Meier-Haack, A. Taeger, D. Lehmann: Fuel Cells, 4 (2004), S. 320-327