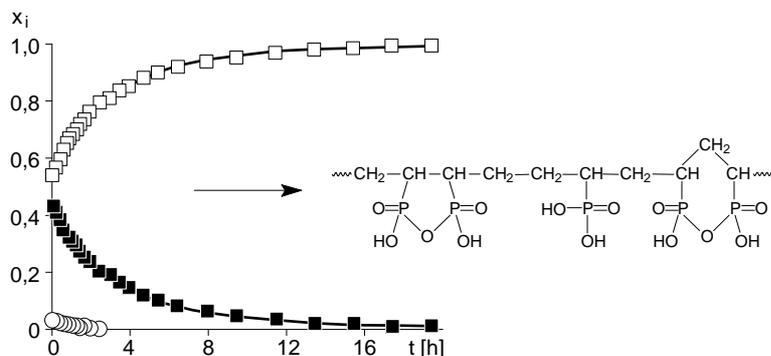


Polyvinylphosphonsäuren aus Vinylphosphonsäure/Vinylphosphonsäureanhydrid-Gemischen

Poly(vinylphosphonsäure) (PVPA) und ihre Derivate haben eine Vielzahl von Anwendungen, insbesondere zur Verbesserung von Materialeigenschaften gefunden. Da die radikalische Polymerisation von Vinylphosphonsäure (VPA) bei einer relativ niedrigen Polymerisationsgeschwindigkeit zu Produkten mit nur geringen Molmassen führt ($M_n \leq 40\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), wurden Polymerisationsparameter hinsichtlich ihres Einflusses auf diese Größen untersucht. Eine signifikante Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Molmassen ($M_w > 100\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurde durch eine VPA-Polymerisation in Essigsäureanhydrid erreicht. NMR-spektroskopisch wurde die Bildung von VPA-Anhydriden in diesem reaktiven Lösungsmittel nachgewiesen, und es wurde eine einfache Methode zur Herstellung von definierten Vinylphosphonsäure/Vinylphosphonsäureanhydrid-Monomergemischen (VPA/VPAA) gefunden.

Verfolgt man das Verhältnis der Reaktanden während der Polymerisation ^{31}P -NMR-spektroskopisch, so wird die erheblich höhere Reaktivität der Anhydride im Vergleich zu VPA deutlich. Der Einbau der bi- bzw. trifunktionellen Anhydride führte jedoch nicht zur Bildung vernetzter Produkte, sondern durch schnelle Cycloaddition kam es zur Bildung hochmolekularer linearer Produkte.

Damit enthielten die gebildeten Copolymere neben Phosphonsäuregruppen auch cyclische Anhydrideinheiten, die in bekannter Weise für polymeranaloge Reaktionen genutzt werden können.



Keywords

poly(vinylphosphonic acid)
cyclo-polymerization
vinylphosphonic acid anhydrides
NMR analysis
microstructure

Bearbeiter

H. Komber
V. Steinert
M. Millaruelo
B. Voit

Kooperation

BASF AG, Ludwigshafen

Zeitabhängigkeit des Molenbruches x_i von VPA (\square), deren Anhydrid (VPAA, \blacksquare) und Dianhydrid (\circ) online verfolgt mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie für die Polymerisation einer Monomermischung (10 Gew.-% in DMF-d_7) bei 60°C (Initiator: 1 Mol-% Azo-bis-(isobutyronitril), AIBN) und Darstellung der Struktureinheiten im Copolymer

Strukturell unterscheiden sich die durch Hydrolyse der Copolymere erhaltenen Polyphosphonsäuren von Homopolymeren aus VPA, deren Monomereinheiten eine *Kopf-Schwanz*-Verknüpfung aufweisen. NMR-spektroskopische Untersuchungen an Produkten aus Monomergemischen mit unterschiedlichen VPA/VPAA-Verhältnissen belegen, dass die Ursache für diese strukturellen Unterschiede die Bildung sowohl von 5- als auch von 6-gliedrigen Ringen im Cyclopolymerisationsschritt ist. Erstere führen bei der Hydrolyse zu Strukturen, die einer *Kopf-Kopf*-Verknüpfung von VPA-Monomeren entsprechen, welche bei der Homopolymerisation von VPA nicht auftritt [1].

[1] M. Millaruelo, V. Steinert, H. Komber, R. Klopsch, B. Voit: *Macromol. Chem. Phys.* 209 (2008), im Druck

Rod/Coil-Strukturen durch Kombination kontrollierter radikalischer Polymerisation und Click-Chemie

Keywords

dendronized polymers
click chemistry
NMRP
diblock copolymers

Bearbeiter

S. Fleischmann
B. Voit
A. Kiriy

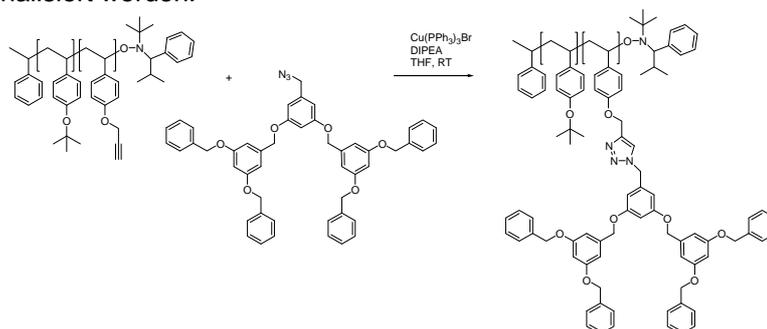
Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft
Sonderforschungsbereich 287
Teilprojekt A 15

Abb. 1:

Dendronisierung von Diblock-Copolymeren mittels Click-Chemie

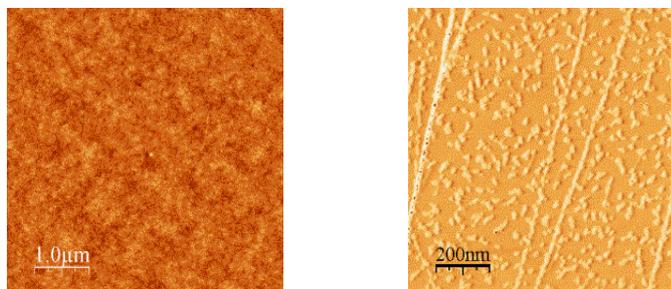
Mit Hilfe der „nitroxide mediated radical polymerization“ (NMRP) wurden Diblock-Copolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung und einstellbarer Molmasse synthetisiert. Durch die in einem Block enthaltenen Alkin-Seitenketten konnten die Polymere in einer kupferkatalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition mit organischen Aziden (Click-Chemie) selektiv und quantitativ funktionalisiert werden.



Die Umsetzungen mit dendritischen Aziden des Fréchet-Benzylether-Typs verliefen auch mit höheren Generationen bei Raumtemperatur in weniger als 24 Stunden vollständig (Abb. 1). Die isolierten Materialien zeichneten sich folglich durch eine komplette Dendronisierung eines Blocks aus. Die durch das Anheften der voluminösen Seitenketten an das polymere Rückgrat auftretenden sterischen Einschränkungen führten zu einer Aufweitung des Makromoleküls und zu einer besonders ausgeprägten Mikrophasenseparation wie durch DSC und AFM nachgewiesen werden konnte. In Abb. 2 ist im linken Bild eine AFM-Aufnahme dargestellt, welche die Phasenseparation eines mit [G2]-Seitenketten dekorierten Diblock-Copolymers im dünnen Film demonstriert. Das rechte Bild zeigt die Auflösung einzelner Makromoleküle desselben Polymers, wie sie aus stark verdünnter Lösung auf Glimmer abgeschieden wurden.

Abb.2:

AFM-TM Aufnahmen eines dendronisierten Polymers auf Glimmer; links aus $5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ und rechts $10^{-4} \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Lösung in Chloroform ($M_n = 85.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PDI = 1.3$)

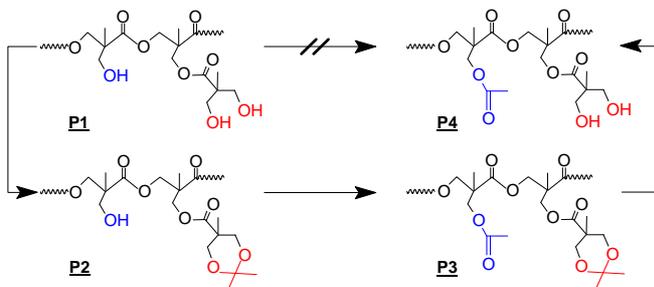


Das Ergebnis der Abscheidung der Makromoleküle aus verdünnter Lösung deutet bereits an, dass die Dendronisierung zur Ausbildung von gestreckten, wurmartigen Makromolekülen führt, jedoch zusätzlich Selbstaggregation zu beobachten ist. Dies ist gegenwärtig Gegenstand der Untersuchungen.

Selektiv modifizierte Polyester zum Einsatz in der Wechselwirkungschromatographie

Der statistische Charakter und die damit verbundenen breiten Molmassen- und Verzweigungsverteilungen limitieren stark die Charakterisierung hochverzweigter (hvz) Polyester. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Verteilung des Verzweigungsgrades sind derzeit noch nicht bekannt.

Eine Möglichkeit, dendritische Polymere hinsichtlich ihrer Struktur und Verzweigungsverteilung zu charakterisieren, wäre die zweidimensionale Kopplung von Wechselwirkungs- und Größenausschluss-Chromatographie (2D-LC). Für ihre Entwicklung werden hvz Modellpolymere benötigt, deren terminalen und linearen Einheiten unterschiedliche Polarität aufweisen. Durch eine Reihe von Schutz-, Modifizierungs- und Entschützungsreaktionen (Abb. 1) wurden die linearen und terminalen Einheiten eines hvz Polyesters auf der Basis von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure effektiv modifiziert und Polymere unterschiedlicher Polarität erhalten [1].



Keywords

hyperbranched polyester
2D-LC
selective modification
elution fractionation

Bearbeiter

S. Dziolloß
H. Komber
A. Lederer

Kooperation

Dr. E. Žagar
Slowenische Akademie der
Wissenschaften, Ljubljana

Abb. 1:
Stufen der selektiven Modifizierung
rot: terminale Einheiten
blau: lineare Einheiten

Für den Einsatz dieser Polymere als Modellsubstanzen waren Proben mit unterschiedlicher Molmasse (M_w) und enger Molmassenverteilung eine Voraussetzung. Diese sind durch molmassenabhängige Elutionsfraktionierung zugänglich. Dabei zeigte sich eine klare Abhängigkeit der Löslichkeit vom Tetrahydrofuran Gehalt (THF) des Eluenten und der Polarität der Endgruppen der Polymere **P1** bis **P4** (Abb. 2a).

Mittels Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen wurde nachgewiesen, dass mit abnehmender Polarität der Endgruppen die Polymere eine offeneren Struktur annehmen und die Affinität zum Lösungsmittel THF steigt, während das OH-terminierte Ausgangspolymer **P1** eine sehr kompakte Struktur in THF aufweist. Gleichzeitig ändert sich die Form der Moleküle mit steigender Molmasse vom statistischen Knäuel ($a = 0,5-0,9$) zur kompakten Kugel ($a = 0,1$) (Abb. 2b). Dieses Verhalten der hvz Polyester wurde theoretisch vorausgesagt [2] und ist mit dieser Arbeit zum ersten Mal experimentell bewiesen worden.

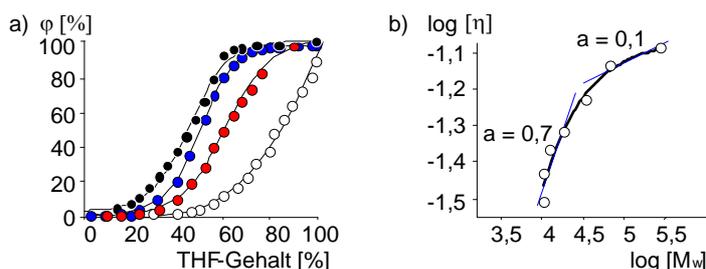


Abb. 2:

- a) Löslichkeitsverhalten der hvz Polymere **P1-P4** mit unterschiedlicher Polarität der linearen und terminalen Einheiten in Abhängigkeit vom THF-Gehalt des Eluenten (zweite Komponente: n-Hexan): ○ **P1**, ● **P2**, ● **P3**, ● **P4**, ϕ = integrale relative Ausbeute
- b) Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Plot für Polymer **P3**, bestimmt durch Off-line-Viskositätsmessungen der Polymerfraktionen, η = Grenzviskosität

[1] S. Dziolloß: Diplomarbeit, Hochschule für Technik u. Wirtschaft Dresden (2006)

[2] J. Aerts: Comp. Theor. Polym. Sci. 8 (1998), S. 49-54

Neue elektrisch leitfähige Polypyrrole als Modifikatoren für Grenzschichten in Blends

Keywords

synthesis
reactive pyrroles
reactive polypyrroles
electrical conductivity

Bearbeiter

J. Hegewald
J. Pionteck
L. Jakisch
P. Pötschke

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation

Dr. M. Omastova,
Polymerinstitut Bratislava,
Slowakische Republik

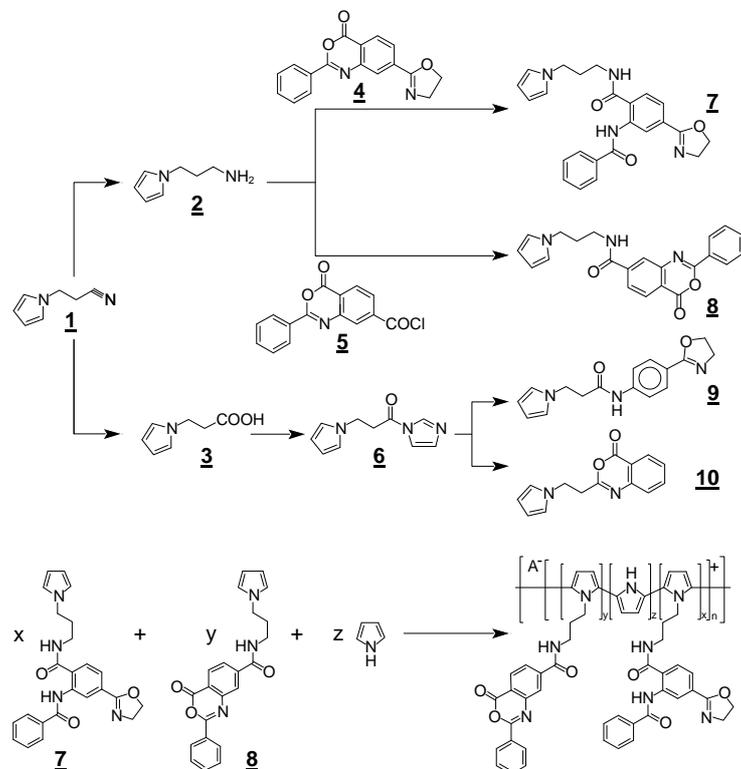
Gastwissenschaftler

Dr. M. Omastova,
Polymerinstitut Bratislava,
Slowakische Republik

Arbeitsaufenthalte

Dr. J. Pionteck,
Polymerinstitut Bratislava,
Slowakische Republik

Zur Verträglichkeitsvermittlung von Polymermischungen werden häufig reaktive Substanzen (*Koppler*) zugesetzt, die *in-situ* während des Mischprozesses durch Reaktion mit beiden Blendpartnern grenzflächenaktive Substanzen, sogenannte Verträglichkeitsvermittler bilden. Unser Ziel war die Synthese von Kopplern, die neben ihrer Reaktivität zu den Blendpolymeren eine weitere Funktion besitzen, in diesem Fall elektrische Leitfähigkeit. Reaktive Pyrrolmonomere wurden mittels klassischen Synthesemethoden ausgehend von N-2-Cyanoethylpyrrol (Schema 1) synthetisiert. Es konnte gezeigt werden, dass diese Monomere sowohl chemisch-oxidativ als auch elektrochemisch polymerisationsfähig sind. Die elektrischen Leitfähigkeiten der chemisch-oxidativ erhaltenen Pulver waren zunächst gering. Bessere Ergebnisse wurden erreicht, wenn – wie im Schema 2 für das Copolymer mit reaktiven Oxazolin- und Oxazinoneinheiten gezeigt – die reaktiven Pyrrole mit überschüssigem nichtreaktivem Pyrrol copolymerisiert wurden. Dabei brachte die Verwendung von organischen Oxidationsmitteln in nicht-wässrigem Medium die besten Ergebnisse (spezifische Leitfähigkeit $0,1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$). Der Einbau der reaktiven Zentren wurde mittels ATR-FTIR nachgewiesen.



Schema 1:

Synthese von Pyrrolen mit unterschiedlichen reaktiven Zentren

Schema 2:

Synthese reaktiver Polypyrrole durch Copolymerisation mit Pyrrol

Für die neuartigen reaktiven und elektrisch leitfähigen Polypyrrole ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Gegenwärtig werden sie zur Modifizierung von Grenzschichten in reaktiven Blends mit dem Ziel genutzt, antistatische oder elektrisch leitfähige Blends mit gleichzeitig verbesserten mechanischen Eigenschaften zu erhalten.

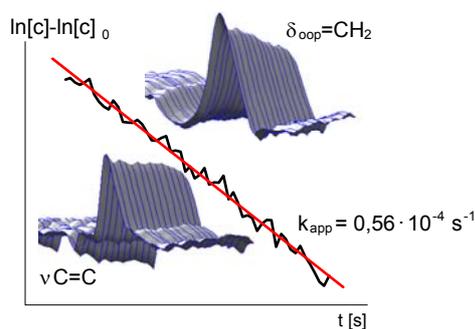
In-line-Verfolgung des Comonomersumsatzes in der metallocen-katalysierten Copolymerisation

Ziel der Arbeiten war die quantitative Verfolgung der metallocen-katalysierten Copolymerisation von Propen mit dem polaren Comonomer 10-Undecen-1-ol mit Hilfe der *In-line*-ATR-FTIR-Spektroskopie (ATR-FTIR = Abgeschwächte-Totalreflektion-Fourier-Transform-Infrarot), um kinetische Daten zu dieser Reaktion zu erhalten. Der Umsatz dieses Comonomers wurde mit dem ReactIR™-Messsystem (Mettler-Toledo) *in-line* verfolgt.

Als Katalysator für die metallocen-katalysierte Copolymerisation wurde $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ eingesetzt. Die OH-Gruppe des 10-Undecen-1-ols wurde zuvor mit einem Aluminiumalkyl gegenüber dem Katalysator abgeschirmt, um dessen Deaktivierung zu minimieren.

Zur Bestimmung der Konzentration des Comonomers während der Copolymerisation wurden verschiedene Kalibrierungsvarianten mit Hilfe der Chemometrie (PLS) entwickelt und erfolgreich angewandt. Zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Copolymerisation wurde ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung angewandt. Die scheinbare Geschwindigkeitskonstante k_{app} des Comonomersumsatzes konnte mit Hilfe der Auswertung der integralen Absorbanzen der charakteristischen IR-Banden der Doppelbindung von 10-Undecen-1-ol und eines speziellen IR determinierten Konzentrationsprofils dieses Comonomers unter Verwendung des PLS-Verfahrens bestimmt werden. Die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten, bestimmt in unterschiedlichen Experimenten, liegen im Bereich von $(0,29 \text{ bis } 0,57) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Diese Schwankungsbreite weist auf eine Komplexität der Reaktion und somit auf eine signifikante Abhängigkeit der Copolymerisation von der konkreten Versuchsführung hin.

In der Abbildung ist anhand eines ausgewählten Beispiels die Bestimmung der scheinbaren Geschwindigkeitskonstante aus der Konzentrationsänderung des Comonomers während der metallocen-katalysierten Copolymerisation über eine lineare Regression schematisch dargestellt.



Das beschriebene Analyseverfahren ermöglicht die Bestimmung wichtiger Parameter, welche bislang nicht zugänglich waren und die Voraussetzung für eine verbesserte Kontrolle der Copolymerisation sind.

- [1] K. Sahre, U. Schulze, T. Hoffmann, M.A. Elrehim, K.-J. Eichhorn, D. Pospiech, D. Fischer, B. Voit: J. Appl. Polym. Sci. 101 (2006), S. 1374-1380
- [2] K. Sahre, U. Schulze, K.-J. Eichhorn, B. Voit: Macromol. Chem. Phys. 208 (2007), S. 1265-1273

Keywords

metallocene-catalyzed
copolymerization
real time ATR-FTIR
spectroscopy

Bearbeiter

U. Schulze
K. Sahre
K.-J. Eichhorn
B. Voit

Schematische Darstellung der scheinbaren Geschwindigkeitskonstante k_{app} , bestimmt über eine lineare Regression aus der Konzentrationsänderung des Comonomers ($\ln[c]-\ln[c]_0$) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t

Plasmabehandlung von Polyolefinabfallgemischen zur Elektrosortierung

Keywords

polyolefine
electrostatic separation
surface charge
low pressure plasma
XPS

Bearbeiter

V. Albrecht
F. Simon
M. Nitschke
S. Uhlmann

Förderer

Arbeitsgemeinschaft industrieller
Forschungsgemeinschaften

Kooperation

Dr.-Ing. E. Reinsch,
Prof. K. Husemann
Technische Universität Bergaka-
demie Freiberg

Für ein Recycling von Kunststoffabfällen und eine wertstoffliche Nutzung der Recyclate gibt es in Deutschland und der Europäischen Union klare politische Bekenntnisse. Polyolefine sind sogenannte Massenkunststoffe, die u.a. in der Verpackungsindustrie verwendet und weltweit großtonnagig produziert werden. Aufgrund der Unmischbarkeit der Polyolefine untereinander ist eine hohe Unverträglichkeit sowohl in der Schmelze als auch im finalen Formteil gegeben. Bisher gibt es aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften von Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) keine Möglichkeit einer zufriedenstellenden sortenreinen Trennung. Das entwickelte Verfahren zielt darauf ab, die Elektrosortierung von Polyolefinen mit geeigneten, vorbehandelnden Verfahren zu koppeln, um eine effiziente Auftrennung in weitgehend sortenreine Fraktionen zu ermöglichen.

Die triboelektrische Aufladung von Kunststoffen, die im elektrischen Freifallscheider zur Trennung genutzt wird, erfolgt entsprechend der Acceptor/Donator-Eigenschaften der Kunststoffoberflächen [1, 2]. Polyethylen und Polypropylen enthalten keine polaren Gruppen und lassen sich nicht gegeneinander aufladen und trennen. So sammeln sie sich im elektrostatischen Freifallscheider als Gemisch in den mittleren Kästen (Abb. 1). Durch eine Vorbehandlung des PE/PP-Gemisches mit einem Sauerstoff-Niederdruckplasma gelang es, eine selektive, sortenreine Trennung der beiden Komponenten zu erreichen [3]. Das PP lädt sich gegenüber dem PE positiv auf und sammelt sich hauptsächlich in den Kästen 1 und 2, das negativ aufgeladene PE in den Kästen 6-8 (Abb. 2). Die Trennung wird möglich, weil während der Plasmabehandlung in die PE-Oberflächen mehr Sauerstoffgruppen als in die PP-Oberflächen eingebaut werden. Die dadurch erhöhte Oberflächenacidität wurde mittels elektrokinetischer Untersuchungen nachgewiesen. Auch konnte gezeigt werden, dass das Abklingen des Plasmaeffekts für PE und PP synchron verläuft, sodass die Differenz im Sauerstoffgehalt und damit die Ursachen für die mögliche Trennung über Tage erhalten bleibt. Dies erscheint für eine Nutzung des Verfahrens in der Praxis sehr wichtig.

Abb. 1

Masseverteilung bei der Trennung eines unbehandelten PP/PE-Gemisches (50:50 Gew-%/Gew.-%) (Wandmaterial der Aufladeeinheit: PE); grau: PE, schwarz: PP

Abb. 2

Masseverteilung bei der Trennung eines PP/PE-Gemisches (50:50 Gew-%/Gew.-%) nach einer Sauerstoffplasmabehandlung (Wandmaterial der Aufladeeinheit: PE, Parameter der Plasmabehandlung: $\dot{v} = 100$ sccm; $p = 65$ Pa; $t_{\text{plasma}} = 120$ s; Zeit zwischen Plasmabehandlung und Trennung $\Delta t = 48$ h); grau: PE, schwarz: PP

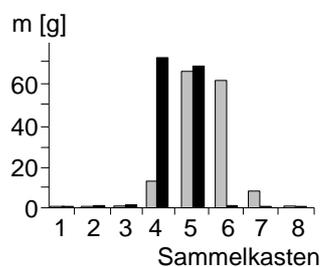


Abb. 1

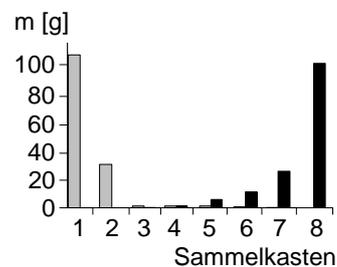


Abb. 2

- [1] E. Németh; G. Schubert; V. Albrecht; F. Simon: *Aufbereitungstechnik* 45 (2005), S. 35-46
 [2] V. Albrecht; E. Németh; G. Schubert; F. Simon: *J. Electrostatics* 58 (2003), S. 3-16
 [3] Németh, E.; Simon, F.; Albrecht, V.; Schubert, G.: *Verfahren zur elektrostatischen Trennung von Kunststoffgemischen*, DE 102 00 402 4754

Enantiospezifische Polyelektrolytkomplex-schichten

Enantiospezifische Oberflächen sind in der Lage, ein Enantiomer (z.B. L-Form) einer chiralen Substanz in höherem Maße zu binden als das andere (z.B. D-Form). Solche Oberflächen können durch chirale Polymere gebildet werden und werden für die analytische Erkennung und präparative Trennung von chiralen Arzneistoffen in der pharmazeutischen Industrie verwendet. Da kommerziell erhältliche stationäre chirale Phasen (CSP) basierend auf z.B. aminosäurederivatisierten Polyacrylaten sehr teuer sind, wurden chirale Polyelektrolytmultischichten (PEM), die über Konsektivadsorption hergestellt werden, in Betracht gezogen.

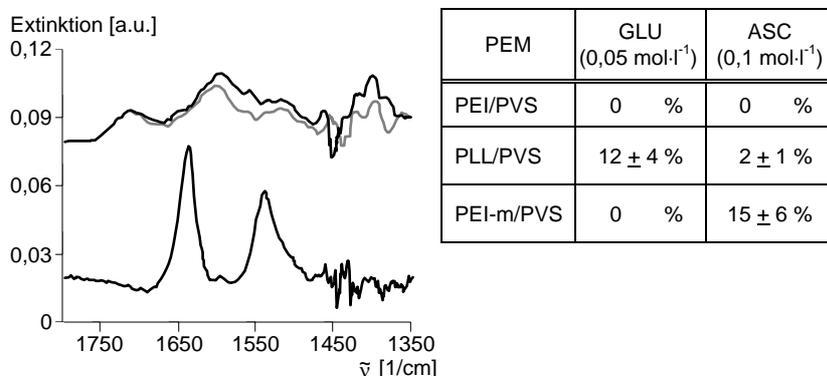
In Modelluntersuchungen wurden u.a. zwei chirale PEM-Systeme aus Poly(L-lysin)/Poly(vinylsulfat) (PLL/PVS) sowie maltosemodifiziertem Poly(ethylenimin)/PVS (PEI-m/PVS) und zum Vergleich ein achirales System aus Poly(ethylenimin)/PVS (PEI/PVS) auf Siliziumträgern abgeschieden. Die Enantiospezifität (S_E) dieser PEM wurde über Adsorptionsmessungen von L-/D-Glutaminsäure (L-/D-GLU) und L-/D-Ascorbinsäure (L-/D-ASC, L-ASC:Vitamin C) mit der *in-situ*-ATR-FTIR-Spektroskopie nach (1) bestimmt (Abb.):

$$S_E = \frac{A_D - A_L}{A_L} \cdot 100\% \quad (1)$$

(mit A_L , A_D Integrale typischer IR-Banden der adsorbierten L- und D-Form).

Wie aus der Tab. hervorgeht, zeigten PEM aus PLL/PVS eine signifikante Enantiospezifität zu D-GLU gegenüber L-GLU und PEM aus PEI-m/PVS eine solche zu D-ASC gegenüber L-ASC. Offenbar besteht eine einschränkende Enantiospezifität zwischen Polypeptiden (PLL) und Aminosäuren (GLU) und zwischen zuckermodifizierten Polymeren (PEI-m) und zuckeranalogen Substanzen (ASC). Erwartungsgemäß zeigte das achirale PEM aus PEI/PVS keine Enantiospezifität.

Neueste Untersuchungen zur S_E von mit chiralen PEM modifizierten Membranen sind vielversprechend.



[1] W. Ouyang, D. Appelhans, B. Voit, M. Müller: Macromol Symp. 254 (2007), S. 180-187

Keywords

chiral surface
polyelectrolyte multilayer
enantiospecific interaction

Bearbeiter

W. Ouyang
M. Müller
D. Appelhans
B. Voit

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft
Sonderforschungsbereich 287

Abb.:

ATR-FTIR-Spektren einer PEM aus PLL/PVS (schwarz, unten) und von L-GLU (grau) und D-GLU (schwarz, oben) in Kontakt zu dieser PEM

Tab.:

S_E -Werte von PEM aus PEI/PVS, PLL/PVS und PEI-m/PVS gegenüber L-/D-GLU und L-/D-ASC

Immobilization of quantum dots on responsive polymer brushes

Keywords

polymer brushes
nanoparticles
quantum dots

Bearbeiter

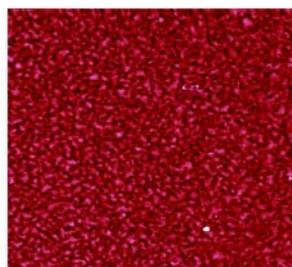
S. Gupta
P. Uhlmann
M. Stamm

Kooperation

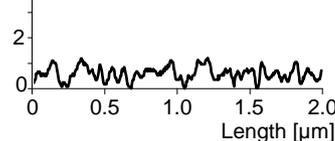
Dr. N. Gaponik,
Prof. A. Eychmüller
Technische Universität Dresden,
Professur für Physikalische Chemie
und Elektrochemie

Numerous strategies have been exploited to immobilize the different types of nanoparticles on various solid surfaces for potential applications in a new generation of optical, electronic, chemical and biochemical devices. A generic approach for immobilizing the quantum dots (CdTe nanoparticles) on thin, fluid films consisting of poly(acrylic acid), PAA polymer chains tethered by one end to an underlying substrate in a polymer brush configuration has been presented. The protocol involves covalent bonding (amide-linkage) between amino groups, present on the surface of CdTe nanoparticles and carboxylic groups of PAA polymer chains. The thickness of the PAA polymer brush employed (ca. 4.5 nm) is comparable to the nanoparticle sizes. Exploitation of such a thin polymer brush was found to suppress the nanoparticles's aggregation and facilitates the complete surface coverage.

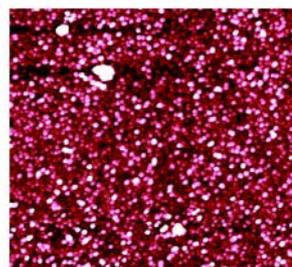
a)



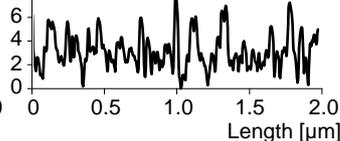
Height [nm]



b)



Height [nm]



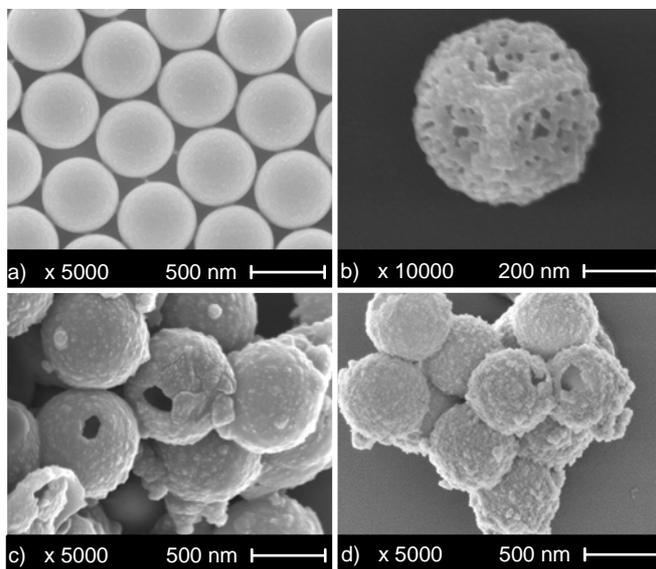
Tapping mode atomic force microscopy (AFM) images (2 x 2 μm²) of poly(acrylic acid) brushes (a) before and (b) after the immobilization of CdTe nanoparticles (z scale 15 nm)

This approach offers the possibility of an organization of CdTe nanoparticles with their irreversible bonding and homogeneous distribution on underlying substrates. The described protocol should be useful in applications which involve immobilization of nanoparticles for modifying the properties of surfaces. This methodology can effectively be followed for the immobilization of a series of other nanoparticles such as Ag, Au, Pt, Pd and so forth on different surfaces exploiting polymer brushes for the applications in which nanoparticles are employed to modify properties of macroscopic surfaces.

[1] S. Gupta, P. Uhlmann, M. Agrawal, V. Lesnyak, N. Gaponik, F. Simon, M. Stamm, A. Eychmüller: *J. Mater. Chem.* 18 (2008), pp. 214-220

Fabrication of novel metal oxide hollow spheres with tailored shell thickness

Sub-micrometer sized polystyrene/metal oxide core-shell composite particles and hollow metal oxide spheres with tunable shell thickness and void size have been fabricated exploiting the sol-gel process [1,2]. A controlled precipitation of ZnO/TiO₂/Ta₂O₅ nanoparticles has been carried out on the template surface by hydrolyzing the metal oxide precursors and subsequently polymer core was removed either via chemical treatment with toluene or calcination at elevated temperature to achieve the hollow spheres. The SEM micrographs of the polystyrene template particles as well as hollow ZnO, TiO₂ and Ta₂O₅ are shown in following Figure. The void size of these hollow particles can be varied from 60 nm to the 600 nm, depending on the template size. On the other hand, shell thickness can be tuned between 20 nm and 130 nm, according to the nature and concentration of the employed metal oxide precursors. It can be observed from SEM analysis that unlike to the TiO₂ and Ta₂O₅, ZnO hollow particles got deformed after the removal of PS core. It can be attributed to the thin shell of 30 nm thickness, which could not provide the sufficient mechanical support to the particles for maintaining the spherical shape. Due to the unique optical and dielectric properties, these nanostructured materials are envisaged to be used in applications such as novel building blocks for the fabrication of advanced materials, surface coatings, catalysts and drug delivery systems.



Keywords

hollow spheres
polystyrene colloidal particles
metal oxides

Bearbeiter

M. Agrawal
N.E. Zafeiropoulos
M. Stamm

Kooperation

Dr. A. Pich
Prof. H.-J. P. Adler
Technische Universität Dresden,
Professur für Makromolekulare
Chemie und Textilchemie

SEM images of (a) polystyrene template particles and (b) hollow ZnO (c) hollow TiO₂ (d) hollow Ta₂O₅ spheres, obtained after the removal of PS core

- [1] M. Agrawal, A. Pich, N.E. Zafeiropoulos, S. Gupta, J. Pionteck, F. Simon, M. Stamm.: Chem. Mater. 19 (2007), pp. 1845-1852
- [2] M. Agrawal, A. Pich, S. Gupta, N. E. Zafeiropoulos, F. Simon, M. Stamm.: Synthesis of novel tantalum oxide submicrometer hollow spheres with tailored shell thickness.– Langmuir, in print

Polymer brushes at high grafting densities

Keywords

polymer brushes
polymer crystals
molecular dynamics

Bearbeiter

G.-L. He
H. Merlitz
J.-U. Sommer

Kooperation

Prof. Chen-Xu Wu,
Xiamen University, China

Molecular dynamics simulations were performed using the LAMMPS simulation tool with coarse-grained (bead-spring) chains of length $N = 64$ and $N = 128$ in good solvent. The chains were end-grafted onto a planar substrate to form brushes of different grafting densities

$$\sigma = \frac{\text{number of chains}}{\text{substrate area}} \quad (1),$$

and periodic boundary conditions were applied in horizontal (xy) direction. With increasing grafting density, standard methods to describe brushes, like the semi-dilute solution (SD) model or the self consistent field (SCF) approach, become inaccurate and have to be extended accordingly or even entirely replaced. As an example, the lateral mean-square fluctuations of the chains did not adhere to the SD prediction, which, after proper rescaling, would deliver a constant function of σ in Fig. 1. To the contrast, the simulation data displayed a drop of the lateral fluctuations $\rho^2 = x^2 + y^2$ (x and y being the coordinates relative to the grafting point of the chain). We have developed a semi-empirical model which takes into account the finite extensibility of the chains. In this model, the fluctuations would behave like

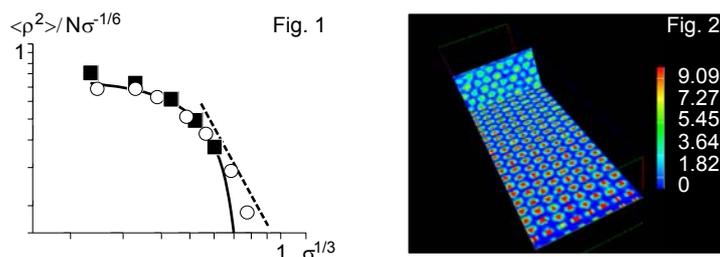
$$\frac{\rho^2}{N\sigma^{1/2\nu-1}} = B \left[1 - L_2 \left(L_1^{-1} \left(A\sigma^{(1-\nu)/2\nu} \right) \right) \right] \quad (2),$$

where L_1 and L_2 are the first and second order Langevin functions, $\nu = 3/5$ is Flory's universal scaling exponent, and the numerical factors $A = 0.75$ and $B = 1.155$ were obtained by numerical fitting to the data. The resulting curve is plotted in Fig. 1 (solid curve) and it represents the simulation data up to fairly high grafting densities. The description of other brush properties like the vertical density profile and the chain excess free energy did similarly require the inclusion of finite extensibility in the framework of generalized SCF theories [1].

When the grafting density was even further increased, the chain fluctuations were diminishing and the brush turned into a polymer crystal with a hexagonal packing of monomers. In Fig. 2 we have plotted the monomer density distribution, averaged over the simulation trajectory. While analyzing the structure factors and pair-correlation functions, we have shown how the process of crystallization was progressing with increasing brush density from the core part towards the brush surface [2].

Fig. 1:
Scaled lateral chain fluctuation as a function of grafting density. The solid line denotes the Langevin model (■ $N = 128$; ○ $N = 64$, slope of the dotted line = $-5/2$)

Fig 2:
Monomer density distribution of the brush after crystallization. The vertical direction is pointing from lower right (substrate) towards the brush surface (upper left)



[1] G.-L. He, H. Merlitz, J.-U. Sommer, C.-X. Wu: *Macromolecules* 40 (2007), pp. 6721-6730

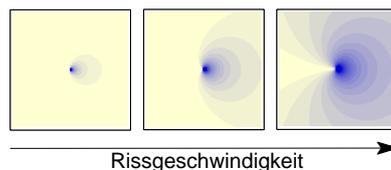
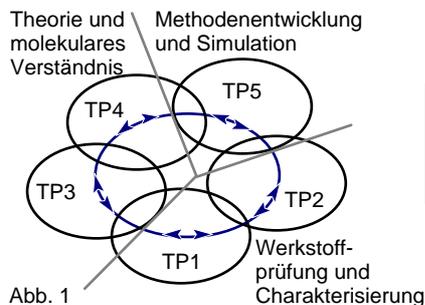
[2] G.-L. He, H. Merlitz, J.-U. Sommer, C.-X. Wu: *European J. Phys. E*, in print

Rissausbreitung in Elastomerwerkstoffen – ein synergetischer Forschungsansatz in der DFG-Forschergruppe 597

Aufgrund ihrer einstellbaren elastischen und dämpfenden Eigenschaften besitzen technische Elastomere ein breites Einsatzspektrum. Die geforderte hohe Lebensdauer dieser unter vorwiegend dynamischen Belastungen eingesetzten Werkstoffe wird jedoch durch Verschleißmechanismen, die zum größten Teil auf Rissbildung und Risswachstum zurückzuführen sind, herabgesetzt.

Die seit September 2005 geförderte Forschergruppe DFG-FOR 597 *Bruchmechanik und Statistische Mechanik von verstärkten Elastomerblends* [1] befasst sich mit der skalenübergreifenden Betrachtung der Rissausbreitung in diesen Werkstoffen. Neben dem IPF sind Arbeitsgruppen aus vier weiteren Instituten daran beteiligt. Die Leitung der Forschergruppe als auch die Bearbeitung des Teilprojektes TP 4, siehe Abb. 1, sind im IPF angesiedelt. Darüber hinaus konnte ein Kooperationsnetzwerk zu verschiedenen europäischen Universitäten und zur Industrie in Deutschland und USA etabliert werden.

Durch eine Zusammenführung von in unterschiedlichen Längenskalen operierenden experimentellen Methoden zur bruchmechanischen Charakterisierung von gefüllten heterogenen Elastomerblends mit neuen Methoden der Werkstoffmodellierung, welche die strukturellen Gegebenheiten dieser Werkstoffklasse skalenübergreifend berücksichtigen, sollen die wesentlichen ablaufenden Prozesse und deren strukturelle Einflüsse herausgearbeitet werden, um daraus verlässliche Lebensdauerprognosen zu gewinnen. Die Modellierung umfasst dabei den Bereich der Kontinuumsmechanik bis hinunter zur statistischen Molekularmechanik.



Das TP 4 beschäftigt sich mit der o.g. Problematik an der Schnittstelle zwischen Mikrophysik und Kontinuumsmechanik. Um die Unterschiede zwischen einer stabilen und einer instabilen Rissausbreitung herauszuarbeiten, wurden viskoelastische Rissspitzenfelder bei unterschiedlichen Rissgeschwindigkeiten berechnet (Abb. 2) [2]. Es zeigte sich u. a., dass das Kompressionsverhalten entscheidend für die Größe der ausgebildeten Bruchprozesszone ist, was durch neuere Bruchflächenanalysen bestätigt wurde. Die Forschergruppe veranstaltet im September 2008 am IPF das *Euromech-Kolloquium 502*.

[1] www.ipfdd.de/for597

[2] T. Horst; G. Heinrich: Crack propagation behaviour in rubber materials.– Poly. Sci. A, im Druck

Keywords

fracture mechanics
rubber
filler

Bearbeiter

G. Heinrich
T. Horst

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation

PD Dr. M. Klüppel (TP1),
Deutsches Institut für Kautschuk-
technologie e.V., Hannover
Prof. W. Grellmann (TP2),
Martin-Luther-Universität Halle-
Wittenberg, Institut für Werkstoff-
wissenschaft
Prof. T. Vilgis (TP 3),
Max-Planck-Institut für Polymer-
forschung Mainz
Prof. M. Kaliske (TP 5),
Technische Universität Dresden,
Institut für Statik und Dynamik der
Tragwerke

Arbeitsaufenthalte

G. Heinrich,
Max-Planck-Institut für Polymer-
forschung Mainz

Abb. 1:
Aufgabenbereiche der DFG-
Forschergruppe 597

Abb. 2:
Hydrostatischer Beitrag des
Verzerrungsfeldes bei unterschiedlichen
Rissgeschwindigkeiten

Gastwissenschaftler

Dr. A. Svistkov,
Russian Academy of Science,
Institute of Continous Media
Mechanics, Perm, Russland
Dr. V. Toshchevnikov,
Russian Academy of Science,
Institute of Macromolecular
Compounds, St. Petersburg ,
Russland
Prof. E. Verron,
Ecole Centrale de Nantes,
Frankreich
Dr. W. Mars,
Cooper Tire & Rubber, Findley,
USA

Online-Strukturcharakterisierung bei der Deformation von teilkristallinen Polymeren

Keywords

synchrotron SAXS

Bearbeiter

K. Schneider
A. Schöne

Förderer

Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Hasylab Beamline BW 4

Kooperation

N. Stribeck,
Universität Hamburg
Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Hasylab Beamline BW 4

Arbeitsaufenthalte

K. Schneider, A. Schöne,
S. Tzavallas, A. Horechyy
DESY Hamburg

Die mechanischen Eigenschaften und damit die Einsatzmöglichkeit von Polymeren sind stark von den Strukturänderungen abhängig, die bei der Deformation stattfinden.

Eine kleine Streckmaschine mit optischer Dehnungserfassung und Temperaturkammer wurde in den Strahlengang eines Synchrotrons gebracht. Durch die hohe Strahlintensität wurde damit eine *Online*-Verfolgung der Strukturänderungen während Deformation und Relaxation mit einer Abtastgeschwindigkeit von ca. 0,1 Hz möglich.

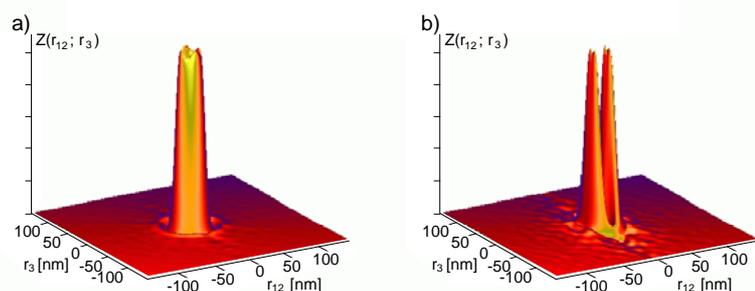
Zur Auswertung der 2d-Streudaten wurde in Zusammenarbeit mit N. Stribeck von der Universität Hamburg ein Programmsystem ausgebaut, das die modellfreie Berechnung von 2d-Segmentlängenverteilungsfunktionen ermöglicht.

Bei ersten Versuchen mittels Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) als typischen teilkristallinen Polymeren konnten die Deformationsbeiträge von amorphen und kristallinen Bereichen voneinander getrennt werden.

Bei Belastung vor der Streckgrenze kommt es zu leichten Ausrichtungen der Kristallite. Beginnend schon vor der Streckgrenze, aber besonders oberhalb der Streckgrenze ausgebildet kommt es zu Scherdeformation zwischen den Kristalliten, die sich auch während der Spannungsrelaxation fortsetzt. Dabei werden die Kristallite selbst auch leicht in Streckrichtung deformiert. Am Ende des Verstreckbereichs werden die Kristallite aufgelöst und Fibrillen gebildet. Nach dieser drastischen Strukturänderung ist die Struktur während der Dehnverfestigung relativ stabil.

Im Gegensatz zum PE zeigt das PP schon vor Erreichen der Streckgrenze eine ausgeprägte Mikrorissbildung, die den Streusignalen der anderen Struktureinheiten überlagert ist.

Segmentlängenverteilungsfunktion eines PE niedriger Dichte, a) Ausgangszustand, b) fibrilläre Struktur nach der Verstreckung



Die Abb. zeigt die Segmentlängenverteilungsfunktionen von einem PE niedriger Dichte (LDPE) bei Raumtemperatur im Ausgangszustand und nach der Verstreckung. Dabei gehen die zunächst homogen in den Sphärolithen verteilten Kristallite in Fibrillen über, die nur noch eine deutliche äquatoriale Korrelation aufweisen.

Entwicklung von Hochfeldspulen für extreme mechanische und thermische Beanspruchungen

Bei der Erzeugung hoher (gepulster) Magnetfelder bis 100 T ist insbesondere aufgrund radial wirkender Kräfte auf den Stromleiter die mechanische Belastbarkeit der felderzeugenden Spule der begrenzende Faktor. In Hochfeldspulen werden daher zwischen den Kupferleitern hochfeste Leichtbaumaterialien benötigt. Um einen Durchschlag zu verhindern, ist eine elektrische Isolation erforderlich. Eine hohe hydrothermische Stabilität ist notwendig, da die Spulen vor dem Puls auf -196 °C gekühlt werden und sich durch den Strompuls auf ca. 100 °C erwärmen. Werkstoffseitig wurde für die Entwicklung ein Epoxidharzverbund mit einer Faserverstärkung aus Poly(*p*-phenylenbenzobisoxazol) (PBO) ausgewählt. Die PBO-Faser (Zylon[®], Toyobo) ist mit einer Zugfestigkeit von 5,8 GPa und einem Elastizitätsmodul von 270 GPa die gegenwärtig festeste Faser für Belastungen in Zugrichtung. Da die Faser jedoch weitgehend inert ist, war die Adhäsionsverbesserung zur Epoxidmatrix ein Schwerpunkt der Arbeiten. Eine Sauerstoffplasmabehandlung erhöhte die Adhäsionsfestigkeit gegenüber der geschichteten Faser als Referenzprobe geringfügig bei unverändert hoher Zugfestigkeit [1]. In Übereinstimmung mit Angaben in der Literatur wurden diese Oberflächenzustände der PBO-Fasern für die Entwicklung der Hochfeldspulen eingesetzt. Andere Oberflächenmodifizierungen wie Entschlichten sowie Sauerstoff- bzw. Ammoniakplasma-, UV-Oberflächenmodifizierung in Kombination mit Maleinsäureanhydridpfropfungen oder Säurebehandlungen erhöhten zwar die Oberflächenenergie und die Rauheit, führten jedoch für die entschlichtete Faser nicht zu einer Erhöhung der Adhäsionsfestigkeit. Bedingt durch die Schädigung der Faseroberfläche nach dem Entschlichten wurde die Faserzugfestigkeit verringert. In Einzelfaserausugversuchen konnten je nach Oberflächenmodifizierung eine Verringerung der kritischen Grenzflächenenergiefreisetzungsrates und adhäsives Grenzflächenversagen detektiert werden.

Ein weiteres Ziel der Arbeiten war die Bestimmung der für die Simulation der Hochfeldspulen erforderlichen Verbundkennwerte. Die Prepregtechnologie ermöglichte das Herstellen von Unidirektionalverbunden mit sehr hohen Faservolumengehalten bis 80 %, wobei in einer Ringgeometrie, die der Anwendung in der Spule entspricht, eine hervorragende Zugfestigkeit von 4,1 GPa bei Raumtemperatur (4,5 GPa bei -130 °C) ermittelt werden konnte. Die Zug- und Druckfestigkeiten sowie Elastizitätsmoduli längs und quer zur Faserrichtung, die Querkontraktionszahl des Verbundes sowie Schubfestigkeit und Schubmodul konnten bestimmt werden. Nach der Untersuchung verschiedener Harzsysteme wurde das geeignetste System anhand der technologischen Anforderungen der Verbundbildung ausgewählt. Kritische Grenzflächen wurden in den Spulen bedingt durch die elektrische Isolierung der Kupferleiter detektiert. Zyklische Wechselbelastungen bei einer Beanspruchung von 2,5 GPa konnten über 23000 Zyklen ohne Schädigung durchfahren werden.

[1] E. Mäder, S. Melcher, J.W. Liu, S.L. Gao, A.D. Bianchi, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza: J. Mat. Sci. 42 (2007), S. 8047-8052

Keywords

composites
PBO fibre
epoxy resin
adhesion strength
surface free energy
surface modification
AFM topography
mechanical testing

Bearbeiter

S. Gao
J. Liu
E. Mäder
S. Melcher

Kooperation

Forschungszentrum Dresden
Rossendorf

Polymere Leitfähigkeitsadditive zur antistatischen Ausrüstung von Holzwerkstoffen

Keywords

cellulose
polyelectrolytes
antistatic
wood composites

Bearbeiter

A. Taeger
M. Gedan-Smolka
M. Tuschla
D. Lehmann

Förderer

Bundesministerium für Wirtschaft
und Technologie über AiF (IVTH -
Internationaler Verein für
technische Holzfragen e.V.)

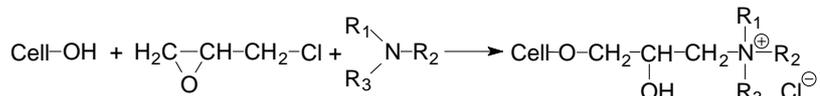
Kooperation

Institut für Holztechnologie
Dresden gGmbH

Die elektrostatische Applikation von Pulverlacken auf Holzmaterialien erfordert die Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes der Holzwerkstoffe von $> 10^{11} \Omega$ auf $< 10^9 \Omega$.

Diese notwendige Mindestleitfähigkeit wird bisher vor allem durch den Zusatz von internen Antistatika auf Basis von halogenhaltigen Salzen realisiert. Nachteilig ist, dass solche niedermolekularen Additive zur Migration neigen und häufig umweltschädlich sind.

Der innovative Lösungsansatz basierte auf der Synthese neuartiger polymerer Leitfähigkeitsadditive durch polymeranaloge Reaktionen an Cellulose bzw. Cellulosederivaten. Hierzu wurden diese Polysaccharide in einer direkten Additionsreaktion unter Verwendung von Glycidyltrimethylammoniumchlorid oder entsprechend der folgenden Gleichung mit Epichlorhydrin und tertiären Aminen mit kationischen Gruppen modifiziert:

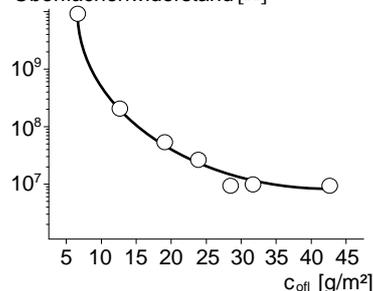


Die Ausrüstung mit kationischen Gruppen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sowie der Art und Konzentration des Katalysators wurde kalorimetrisch bestimmt und lag in der Größenordnung von 60-90 mmol·kg⁻¹.

Die neuen Polymeradditive sind wasserlöslich, farblos und verfügen über eine ausreichend hohe Temperaturbeständigkeit. Für die Verarbeitung ergeben sich folgende Vorteile: Applikation ohne Ex-Schutzanforderungen, keine Zersetzungsreaktionen bei den üblichen Holzverarbeitungstemperaturen und keine Migrationserscheinungen. Nach Applikation auf bzw. in Holzwerkstoffe zeigte sich, dass für die elektrostatische Applikation von Pulverlack der spezifische Oberflächenwiderstand der Materialien auf $10^7 \Omega$ gesenkt werden konnte.

Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes in Abhängigkeit von der Additivkonzentration (c_{off}) nach Applikation auf der Holzoberfläche (links) Kationisierte Cellulose als polymeres Leitfähigkeitsadditiv für Holzwerkstoffe ermöglicht die elektrostatische Applikation von Pulverlack (rechts)

Oberflächenwiderstand [Ω]



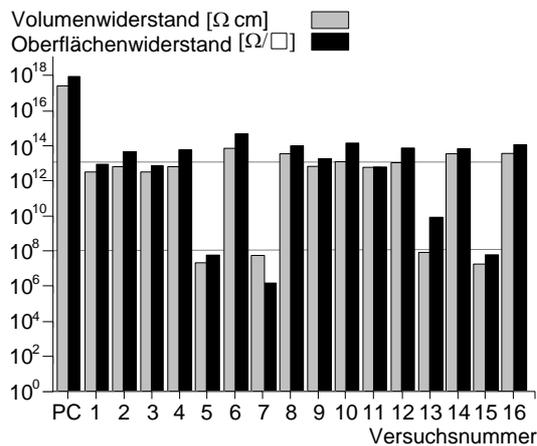
Deutliche Vorteile gegenüber den etablierten niedermolekularen Additiven sind insbesondere:

- die polymere Anbindung und hohe Matrixkompatibilität des Polymeradditivs zur Unterdrückung störender Migrationsprozesse,
- die oberflächenverbessernden Eigenschaften dieser sehr preiswerten Antistatika auf Cellulosebasis, die
- auch halogenfrei herstellbar sind.

Einfluss von Spritzgussbedingungen auf die Leitfähigkeit von Polymer-Carbon Nanotube-Kompositen

In Bezug auf die industrielle Anwendung von *Carbon Nanotubes* (CNT) in polymeren Matrices ist die Schmelzverarbeitung das bevorzugte Verfahren. Dabei haben die Verarbeitungsbedingungen während der CNT-Einarbeitung und der Weiterverarbeitung entscheidenden Einfluss auf Vereinzelung, Verteilung und Netzwerkformierung der CNT.

Um den Einfluss der Spritzgussbedingungen auf die erreichbare elektrische Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden über einen *Masterbatch*-Verdünnungsschritt zwei leitfähige Komposite aus Polycarbonat (PC) und *Multiwalled Carbon Nanotubes* (MWNT) mit 2 und 5 Ma-% MCNT-Gehalt hergestellt und im Spritzgussverfahren zu Probeplatten der Dimension 80 x 80 x 2 mm³ verarbeitet. Dabei wurden Einspritzgeschwindigkeit, Nachdruckhöhe sowie Werkzeug- und Schmelztemperatur unter Anwendung eines statistischen Versuchplanes (zweistufiger Vierfaktorenplan) variiert. Im Ergebnis zeigten sich Unterschiede der integral ermittelten spezifischen elektrischen Widerstände der Probeplatten beider Versuchsreihen um sechs Größenordnungen. Die jeweils geringeren Widerstände wiesen Kombinationen niedriger Einspritzgeschwindigkeit und/oder hoher Schmelztemperatur auf. Unter Anwendung von Regressionsanalysen konnte für diese beiden Parameter der größte Einfluss ermittelt werden. Ortsaufgelöste Widerstandsmessungen haben gezeigt, dass die mit 2 Ma-% CNT gefüllten Spritzgussplatten lokale Unterschiede des Widerstandes von bis zu fünf Größenordnungen aufwiesen, während der Effekt bei 5 Ma-% deutlich geringer ausgeprägt war.



Die Unterschiede in den spezifischen Widerständen resultieren aus unterschiedlichen CNT-Netzwerkformationen innerhalb der Spritzgussplatten. Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie haben gezeigt, dass die entscheidenden Kriterien dabei das CNT-Agglomerationsverhalten und der CNT-Orientierungsgrad insbesondere in der Randschicht sind.

[1] T. Villmow, S. Pegel, P. Pötschke, U. Wagenknecht: Influence of injection molding parameters on the electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes.– Comp. Sci. Techn. 68 (2008), im Druck

Keywords

carbon nanotubes
melt mixed composites
injection moulding
electrical resistivity
network formation

Bearbeiter

S. Pegel
P. Pötschke
T. Villmow
U. Wagenknecht

Kooperation

Fachhochschule Lausitz

Veränderung der integralen Oberflächen- (■) und Volumenwiderstände (□) von Spritzgussplatten (80 x 80 x 2 mm³) eines Komposites aus PC und 2 Ma-% MWNT bei Variation der Spritzgussparameter Einspritzgeschwindigkeit, Nachdruckhöhe, sowie Werkzeug- und Schmelztemperatur in je zwei Stufen

Selektive Strömungsabbildung in nicht mischbaren Flüssigkeiten

Keywords

immiscible fluids
flow NMR
NMR imaging
component-selective flow pattern

Bearbeiter

F. Bagusat
U. Böhme
U. Scheler

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation

Prof. Haskell Beckham,
Georgia Institute of Technology
Prof. Tetsuo Asakura,
Tokyo University of Agriculture and
Technology
Dr. Rüdiger Schwarze,
Technische Universität
Bergakademie Freiberg

Arbeitsaufenthalte

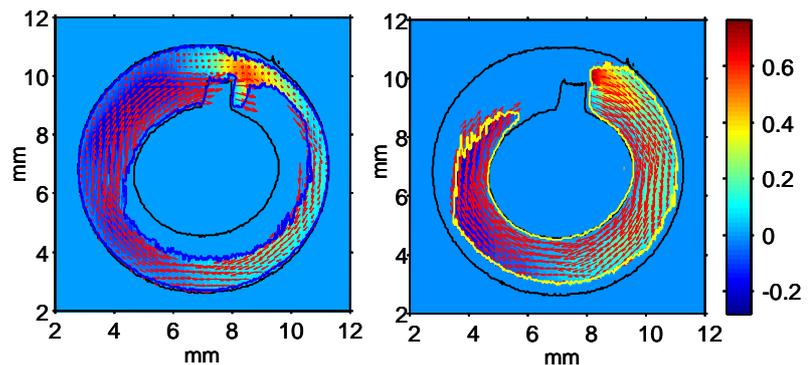
U. Scheler,
Tokyo University of Agriculture and
Technology

Die räumliche Verteilung von Öl und Wasser in einer Couette-Zelle mit einer Verengung wurde mit NMR-Bildgebung untersucht. NMR-Kontrastparameter erlauben es, die räumliche Verteilung der Komponenten selektiv abzubilden. Hier wurde die longitudinale Relaxationszeit T_1 als Kontrastparameter eingesetzt. In getrennten Experimenten werden die Ölphase und die Wasserphase abgebildet. In Ruhe bildet sich durch die Dichteunterschiede eine stabile ebene Grenzschicht zwischen den nichtmischbaren Flüssigkeiten heraus, die auch in den NMR-Bildern gefunden wurde. Bei Rotation des Rührers wird die Grenzschicht verformt, was bei schneller Rotation zum Mischen und Emulgieren führt. Die Umrisslinien in der Abbildung geben die Verteilung von Öl und Wasser in einer 0,5 mm dicken Schicht, auf der Höhe der Grenzschicht in der Ruhelage an.

Durch die Kombination von NMR-Bildgebung mit gepulster Feldgradienten-NMR wird für jeden Bildpunkt die Geschwindigkeit nach Betrag und Richtung bestimmt. An der Verengung bildet sich ein stabiler Wirbel in der abgebildeten Ebene senkrecht zur Rotorachse heraus. Dieser Wirbel ist bedingt durch die niedrigere Viskosität in der Wasserphase stärker ausgeprägt.

Im Bereich der Verengungsstelle bildet sich zusätzlich eine deutliche Strömung in Achsenrichtung heraus. Vor der Verengung strömt die Flüssigkeit steil nach oben und hinter der Verengung erfolgt die Strömung langsamer nach unten. Diese Aufwärts- und Abwärtsströmung erfolgt für beide Komponenten. Die Verformung der Grenzschicht resultiert aus dieser axialen Bewegung, welche durch den Unterschied der Viskosität zwischen beiden Flüssigkeiten bedingt ist.

Strömungs-NMR-Bilder aus der Grenzschicht zwischen Öl und Wasser. Die Umrisslinien geben die räumliche Verteilung von Wasser (blau) und Öl (gelb) an. Die roten Pfeile geben die Strömung in der abgebildeten Ebene an. Die Strömung aus der Ebene ist durch die Farbskala angegeben.



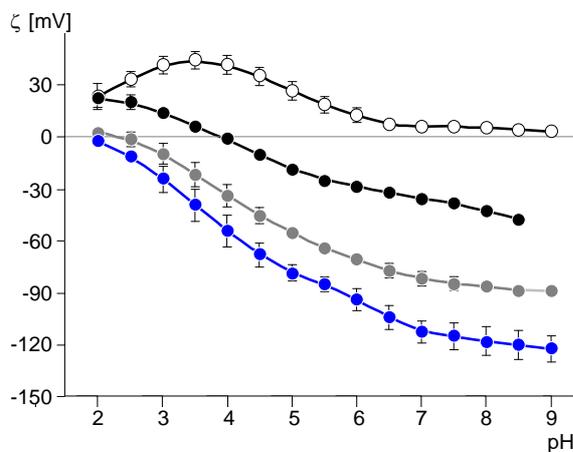
- [1] U. Scheler: Nachrichten aus der Chemie 52 (2004), S. 386-388
[2] A. Gottwald, U. Scheler: Polym. Preprints 44 (2003), S. 273

Electrosurface phenomena at supported lipid bilayer membranes

Supported lipid bilayer membranes (sLBM) are widely used as models for cell surfaces and to study the function of membrane proteins [1]. Furthermore, sLBM provide an enormous potential to develop novel biosensors and label-free methods for the detection of protein functions at the molecular level [2]. Since sLBM are prepared and applied in aqueous environments detailed knowledge about the ionization characteristics of membranes formed by different types of lipids is required.

Within this study the formation and charging of solid sLBM were characterized using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrokinetic measurements. The anionic lipid 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidic acid (DPPA), the cationic lipid 1,2-dioleoyl-*sn*-3-trimethylammonium-propane (DOTAP), and the zwitterionic lipid 1,2-dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidylcholine (DOPC) have been used to reconstitute artificial sLBM on top of oxidized silicon substrates.

The formation, quality, and stability of the sLBM were investigated by EIS. The formation of sLBM of a low defect density was confirmed by the determination of a high resistance and a low capacity. The membranes were found to be stable up to 5 days.



Keywords

supported lipid bilayer membranes
charge formation
zeta potential
unsymmetrical ion adsorption

Bearbeiter

D. Küttner
L. Renner
R. Zimmermann
C. Werner

Zeta potential (ζ) vs. solution pH for sLBM prepared of the anionic lipid DPPA (●), the zwitterionic lipid DOPC (●), and the cationic lipid DOTAP (○). The sLBM were prepared on top of oxidized silicon carriers (● SiO₂).

The charging of the sLBMs was investigated in 1 mmol·l⁻¹ KCl solutions using the Microslit Electrokinetic Set-up [3]. The zeta potential vs. pH plots obtained for DPPA and DOTAP were found to correlate well with the ionization characteristics expected for the intrinsic charge of the lipid head group. For DOPC a strong variation of the zeta potential in the intermediate pH range with an isoelectric point of about 4 was observed. The data indicate that the charge formation at the interface between the sLBM of the zwitterionic lipid and the electrolyte solution is superposed by the effect of unsymmetrical ion adsorption. This result is in good agreement with the findings of dipole potential measurements by Zhou and Raphael [4].

[1] E. Sackmann: Science 271 (1996), pp. 43-48

[2] M. Tanaka, E. Sackmann: Nature 437 (2005), pp. 656-663

[3] R. Zimmermann, T. Osaki, R. Schweiß, C. Werner: Microfluidics Nanofluidics 2 (2006) pp. 367-379

[4] Y. Zhou, R.M. Raphael: Biophys. J. 92 (2007) pp. 2451-2462

Exploring mechanisms of the blood contact phase activation using functionalized beads

Keywords

biomaterials
hemocompatibility
coagulation activation
contact activation
enzymatic activity FXIIa

Bearbeiter

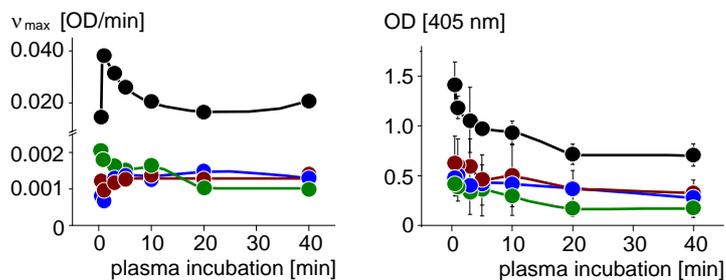
C. Sperling
S. Anders
T. Klose
M. Maitz
C. Werner

Blood coagulation on biomaterials interferes with the safety and functionality of medical products like artificial organs, cardiovascular stents or catheters. The initiation of the coagulation reaction on biomaterials depends on specific surface characteristics leading to different protein adsorption patterns. Especially hydrophilic, negatively charged surfaces seem to promote auto-activation of FXII – one initiator enzyme of the coagulation cascade. The relevance of surface characteristics and competitive plasma protein adsorption as well as the *in vitro* reactions in blood after incubation with the model surfaces were investigated.

Four types of model surfaces (glass beads) were prepared and characterized: (1) Glass beads were cleaned reactively and used without further preparation, (2) + (3) Silanized glass beads were coated using model polymers (poly(ethylene-*alt*-maleic acid), PE or poly(octadecene-*alt*-maleic acid), PO) [1], (4) Cleaned glass beads were coated with poly(L-lysine) (Lys). Glass and PE were hydrophilic and negatively charged (contact angle $\theta_{\text{glass}} = 15^\circ$, $\theta_{\text{PE}} = 57^\circ$) while PO exposed a lower density of negatively charged groups than PE ($1.1 \cdot 10^{14}$ compared to $8 \cdot 10^{14}$ acidic groups per cm^2) and was hydrophobic ($\theta_{\text{PO}} = 90^\circ$). Lys coated beads exhibited a positive surface charge ($\theta_{\text{Lys}} = 72^\circ$).

The activity of FXIIa in plasma (see Fig. left) as well as on the surfaces (right) was detected using a chromogenic substrate. Reaction with blood was tested using fresh whole human blood.

Activity of FXIIa after plasma incubation times between 0.5 - 40 min, activity measured as formation of substrate through proteolytic cleavage of enzyme
left: free FXIIa in plasma
right: surface bound FXIIa
(● glass, ● PE, ● PO, ● Lys)



The activation of FXII in plasma and on the particle surface was highest for the plain, unmodified glass. The difference in activity between plain and modified surfaces was more pronounced in the liquid phase than on the surfaces. Quantification of FXII on the surfaces showed that FXII was present on all beads. On glass the double amount was found with a fast decrease within the first 5 min while FXII on the surfaces was stable. FXII adsorbing from a pure solution showed a different behaviour: while on the beads again only glass showed activation there was no activation at all in solution due to the missing competitive protein displacement. Coagulation activation in blood was highest on glass (thrombin-antithrombin complex TAT: $5186 \cdot \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). Yet the other materials also showed considerable differences for TAT formation while being relatively even for XII activation (TAT [$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$] for PO: 1666, PE: 772, Lys: 1713). Obviously, for coagulation, the FXII activation is superposed by effects of platelet adhesion (lowest for PE) as well as of leukocyte and complement activation (lowest for PO).

[1] T. Pompe, S. Zschoche, N. Herold, K. Salchert, M. F. Gouzy, C. Sperling, C. Werner: Biomacromolecules. 4 (2003), pp. 1072-1079

Analysis of stem cell genealogies

Keywords

hematopoietic stem cells
stem cell niche
single cell tracking
homing
differentiation

Coworkers

T. Pompe
K. Franke
I. Kurth
C. Werner

Support

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Cooperation

M. Bornhäuser,
Technische Universität Dresden
I. Röder,
University of Leipzig

Hematopoietic stem cells (HSC) reside in a defined micro-environment within the bone marrow – the 'stem cell niche'. Within this niche the balance of quiescence, proliferation, and differentiation is regulated by exogenous cues like growth factors, cell-cell interactions, and interactions with the extracellular matrix (ECM). To maintain and proliferate stem cells *in vitro* the cell-ECM interaction is thought to provide signals for cell fate decisions through specific ligands and their spatial arrangement.

Following this idea we try to model specific micro-environmental cues of the bone marrow niche *in vitro* by providing ECM coated silicone substrates consisting of micro-cavities of 10 to 80 μm in diameter and 10 μm in depth. ECM components from the bone marrow including fibronectin, tropo- and fibrillar collagen I, co-fibrils of collagen I and heparin or hyaluronic acid, collagen IV, laminin, heparan sulfate, heparin, and hyaluronic acid were covalently attached to those substrates by means of poly(ethylene-*alt*-maleic anhydride) layers. Initial adhesion studies on planar surfaces were designed to unravel the degree and specificity of cell-ECM interaction [1]. Cell cycle studies showed a dependence of cycling frequency on the size of the micro-cavities.

Using *in situ* single cell tracking of HSC for up to three days adhesion and proliferation on the silicone substrates were analysed to determine the impact of cell-cell versus cell-ECM interaction on cell fate decisions under exogenous constraints (Fig. 1) directly over the whole time period of cellular development. From these image sequences trajectories of single cells are reconstructed automatically and represented as directed graphs with the cell labels as nodes and the transitions as edges of the graph. A resulting set of cellular genealogies (illustrated in Fig. 2) is a comprehensive representation of the cell culture development and is used to statistically analyse cell fate development on the level of individual cells. Fig. 3 shows a three dimensional representation of the automated single cell tracking on microstructured surfaces with lateral (horizontal plane) and temporal (vertical direction) position of the cells.

The general pattern of these genealogies as well as their length of branches or number of nodes can be used to characterise HSC behaviour under exogenous constraints. Furthermore, the experimentally determined genealogies can be directly compared to simulation studies allowing for a better understanding of specific environmental cues at specific time points of development. This newly developed tool opens up the possibility to better reveal the impact of exogenous cues on HSC fate decisions on a single cell level with statistical significance.

Fig. 1:

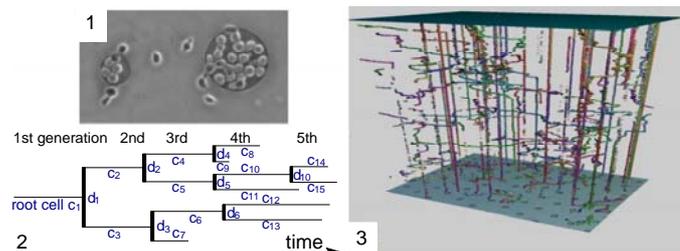
Phase contrast image of *in situ* single tracking of HSC on ECM coated micro-cavities

Fig.2:

Stem cell genealogy showing cell division, differentiation, and cell death

Fig. 3:

Three dimensional representation of automated cell tracking on microstructured substrates with the x-y plane in the horizontal direction and the time axes in the vertical direction, each colour represents a different cell.



[1] K. Franke, T. Pompe, M. Bornhäuser, C. Werner: Biomaterials 28 (2007), p. 836