

Amphiphile Diblockcopolymer mit Fluormethacrylatblöcken: Synthese, Eigenschaften und Anwendung

Amphiphile Diblockcopolymer (BCP) mit einem hydrophilen und einem hydrophobem Block werden häufig über kontrollierte radikalische Polymerisation hergestellt [1]. Sie besitzen Bedeutung als Tenside, Oberflächenmodifikatoren u.a. Uns gelang die Synthese von Methylmethacrylat-*b*-1H,1H,2H,2H-perfluordecylmethacrylat-Diblockcopolymeren (PMMA/PFMA, Abb. 1) mit kurzem Fluorblock und niedriger Zielmolmasse ($10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) durch sequentielle anionische Polymerisation mit *sec*-Butyllithium/Diphenylethylen und LiCl bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Tetrahydrofuran (THF) [3]. Die Polydispersitäten (PDI) waren etwas höher als für PPMA/PMMA (Tab.). Die mit Klein- und Weitwinkel-Röntgenstreuung (SAXS/WAXS) bestimmte Phasenseparation wird im berechneten Phasendiagramm richtig widergespiegelt.

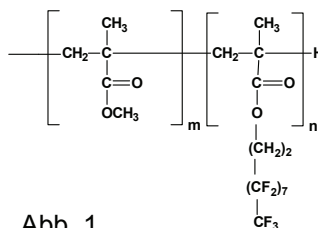


Abb. 1

Polymer (Beispiele)	Blockverhältnis ¹⁾ PMMA/PFMA [mol/mol]	Molmasse aus SEC M_w [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	PDI
PMF50	0/100	6300 ²⁾	1.31
PMF53	97/3	13700 ³⁾	1.40
PMF51	88/12	10700 ²⁾	1.23
PMF55	71/29	8400 ³⁾	1.47

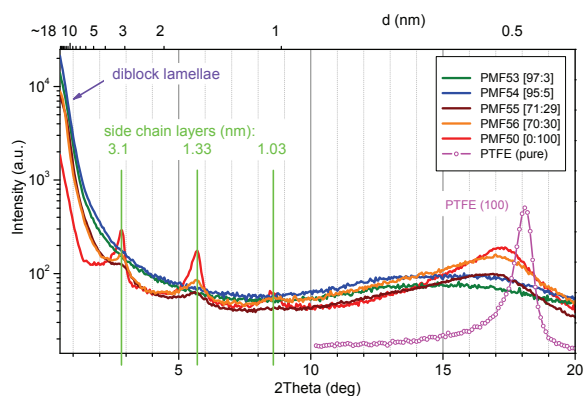


Abb. 2

Die PMMA/PFMA-BCP (außer PMF53) zeigen eine zweifache Mikrophasenseparation:

1. die Schichtstruktur der semifluorierten Seitenkette [3] mit $d_1 = 3,1\text{ nm}$ und PTFE-Struktur,
2. die Phasenseparation des BCP mit d_2 von 10-15 nm.

Wie erwartet zeigten dünne Schichten der BCP extrem niedrige Oberflächenenergien (bis $9,6\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$). Als Komponente in nanostrukturierten UV-härtenden Epoxidharzen bildeten sie Mizellen, konnten gut in der Epoxidmatrix verteilt werden und sollen der Schlagzähmodifizierung dienen.

- [1] H. Hussein, H. Budde, S. Höring, K. Busse, J. Kressler: *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002), S. 2103-2112
 [2] R. Keska, D. Pospiech, K. Eckstein, D. Jehnichen, S. Ptacek, L. Häußler, P. Friedel, A. Janke, B. Voit: *J. Nanostr. Polym. Nanocomp.* 2 (2006), S. 43-52
 [3] P. Friedel, D. Pospiech, D. Jehnichen, J. Bergmann, C.K. Ober, *J. Polym. Sci., Phys.* 38 (2000), S. 1517-1625

Keywords

amphiphilic
diblock copolymers
fluorinated polymers
surface properties

Bearbeiter

D. Pospiech
K. Eckstein
S. Ptacek
H. Komber
D. Jehnichen
A. Janke
P. Friedel
M. Sangermano
B. Voit

Förderer

Europäische Union, Network of Excellence Nanofun-Poly, Alexander-von-Humboldt-Stiftung

Abb. 1:

Chemische Struktur der PMMA/PFMA-Diblockcopolymer

Tab. 1:

Chemische Charakterisierung ausgewählter PMMA/PFMA-Diblockcopolymer

¹⁾ aus $^1\text{H NMR}$, ²⁾ Größenausschlusschromatographie (SEC) in Pentafluorphenol (PFP)/ CHCl_3 , Brechungsindex-Detektor (RI), M_w rel. zu PS, ³⁾ SEC in CHCl_3 , RI-Detektor, M_w rel. zu PS

Abb. 2:

Röntgenstreuungen von PMMA/PFMA-Diblockcopolymeren und des PFMA-Homopolymers im Vergleich zu PTFE

Kooperation

Prof. R. Bongiovanni, Prof. G. Malucelli, Politecnico Turin, Italien
Dr. S. Funari, DESY Hamburg, Hasylab

Gastwissenschaftler

Prof. M. Sangermano, Politecnico Turin, Italien
R. Taurino, Universität Modena und Reggio Emilia, Italien

Arbeitsaufenthalte

D. Jehnichen, P. Friedel, S. Ptacek, DESY Hamburg
D. Pospiech, Politecnico Turin, Italien
S. Ptacek, National Technical University Athen, Griechenland

Organic/inorganic poly(methyl methacrylate)/silica hybrids with functionalized PMMA

Keywords

organic/inorganic hybrids
nanostructured materials
PMMA
silica
nanocomposites

Bearbeiter

D. Pospiech, S. Ptacek
F. Näther, D. Fischer
K. Eckstein U. Scheler
A. Vyalikh L. Häußler
D. Jehnichen P. Friedel

Förderer

European Union, Network of
Excellence Nanofun-Poly
DAAD, Ikyda program

Collaboration

Prof. C. Schick,
University of Rostock
Prof. P. Pissis,
National Technical University of
Athens, Greece
Prof. M. Messori,
University of Modena and Reggio
Emilia, Italy

Visiting scientists

Prof. C. Schick,
University of Rostock,
R. Taurino,
University of Modena and Reggio
Emilia, Italy
K. Raftopoulos,
National Technical University of
Athens, Greece

Working stays

S. Ptacek, F. Näther,
National Technical University of
Athens, Greece
S. Ptacek,
University of Rostock

Table 1:

Selected PMMA/silica hybrids.

Table 2:

Quantitative analysis of Q-groups in
silica hybrids with non-functionalized
PMMA determined by ^{29}Si MAS NMR.

Fig. 1:

TEM image of a PMMA/silica hybrid
FN 20 (11.1 wt-% silica).

Fig. 2:

Dielectric relaxation spectroscopy
of PMMA/silica hybrids:
temperature dependence of the
imaginary part of the dielectric
function, ϵ'' , measured at the
frequency of 0.1 Hz.

Polymer/inorganic hybrids as an important class of nanostructured materials play an increasing role for future applications in microelectronics, solar energy generation, etc. The aim of the project is the preparation of silica hybrids with nanostructured block copolymers having stepwise altered functional groups in order to understand the influence of the linkage between organic and inorganic phase on the relaxation behavior of the material. First, poly(methyl methacrylate) (PMMA) with different types and numbers of functional groups (prepared by anionic polymerization) was used as model in sol-gel reactions with varying concentration of tetraethoxysilane (TEOS), under non-aqueous conditions in THF with *in-line* monitoring (Raman, NIR and FTIR spectroscopy), as shown in [2] for PEO/silica hybrids (PEO = poly(ethylene oxide)).

PMMA (examples) used in hybrids	Functionality (number of OH end groups)	PMMA molar mass M_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	PMMA PD M_w/M_n	Hybrid sample	Hybrid SiO_2 content [wt-%]	Hybrid T_g increase [K]
PMMA-7N	0	48 600		FN26B	4.0	8
M-Si 49	1	6 000	1.05	FN32B	11.0	5
Si-M-Si 58	2	7 000	1.16	FN34B	10.0	23

The T_g increased in the hybrids reflecting the restricted mobility of the polymer (see Fig. 2). ^{29}Si solid-state NMR on hybrids with non-functionalized PMMA revealed that the number of Q^4 groups raised with both silica content and thermal treatment (Table 2).

PMMA-7N/silica hybrid	Annealing	SiO_2 content [wt-%]	Q^2	Q^3	Q^4
FN20	-	10.8	23 ± 7	47 ± 6	30 ± 6
FN8	-	22.2	6 ± 3	53 ± 4	41 ± 4
FN8	+	22.2	8 ± 2	44 ± 2	48 ± 2
FN24	-	100	8 ± 1	36 ± 1	56 ± 1
FN24	+	100	5 ± 1	42 ± 1	53 ± 1

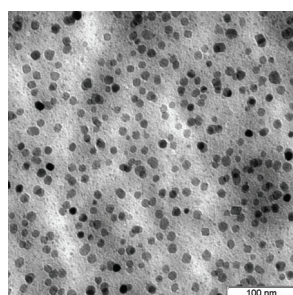


Fig. 1

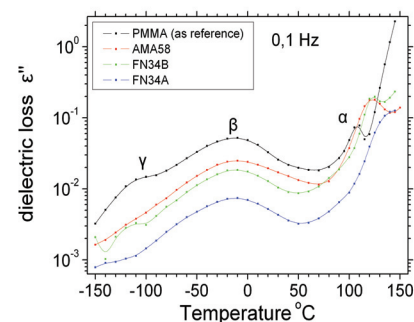


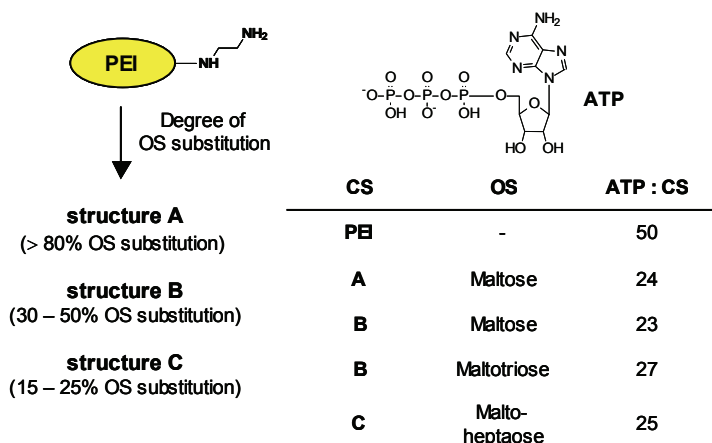
Fig. 2

The influence of network density on the relaxation behaviour of the hybrids is currently examined intensively with well-characterized samples in collaboration with the groups stated.

- [1] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall: J. Mater. Chem. 15 (2005), pp. 3559-3592
[2] D. Fischer, D. Pospiech, U. Scheler, R. Navarro, M. Messori, P. Fabbri: Macromol. Symp. 265 (2008), pp. 134-143

Hyperbranched poly(ethylene imine) (PEI) with various oligosaccharide architectures: Adenosine triphosphate (ATP) complexation and its cellular uptake

The exploration of biological processes in nature requires the use of a simple synthetic approach to receive water-soluble polymers with oligosaccharide (OS) surface groups, e.g., acting as carrier, inhibitor, and recognition molecules. Chemically attached oligosaccharides on polymer surfaces preferably act as non-ionic components in aqueous environment. The OS units unify different properties and/or functions like the combination of water-solubility with (a) the inhibition or activation of proteins, enzymes and viruses and (b) the reduction of immune reaction in biological processes. In this context we are interested in the development of OS-shelled dendritic polyamines [1,2] as carrier systems (CS), e.g. for metal ions, inorganic particles and bio-active (macro-)molecules for diagnostic and therapeutic applications. Thus, hyperbranched PEI and its derivatives, decorated with different OS units (Abb. 1: structure **A** to **C**), were used to let interact with the bio-active molecule **ATP** (Fig.) in different aqueous solutions. Results of isothermal titration calorimetry experiments support our concept that the CS are suited to bind various amounts of ATP molecules depending on the size of the PEI core and its surface modification by various OS. Furthermore, the binding of the ATP molecules by the CS is an exothermic process accompanied by distinct types of binding phenomena. Finally, our cellular uptake study demonstrated the potential of oligosaccharide-shelled hyperbranched PEI for the delivery of drugs or other bioactive molecules with faster and enhanced cellular uptake. Further non-covalent complexation of pharmacologically relevant molecules may eventually lead to the development of therapeutics based on this polymeric delivery platform.



- [1] B. Klajnert, D. Appelhans, H. Komber, S. Schwarz, S. Richter, N. Morgner, B. Brutschy, M. Ionov, A. K. Tonkikh, M. Bryszewska, B. Voit: Chem. Eur. J. 14 (2008), pp. 7030-7041
- [2] D. Appelhans, H. Komber, M. Abdul Quadir, A. Loos, S. Schwarz, S. Richter, A. Aigner, M. Müller, R. Haag, B. Voit: Hyperbranched PEI with various oligosaccharide architectures: Synthesis, characterization, ATP complexation and cellular uptake. Biomacromolecules, accepted.

Keywords

dendrimers
hyperbranched polymers
oligosaccharides
water-soluble polymers
carrier systems

Bearbeiter

D. Appelhans
H. Komber
S. Richter
S. Schwarz
M. Müller
B. Voit

Förderer

Sächsisches Staatsministerium für
Wissenschaft und Kunst

Kooperation

Prof. A. Aigner,
Universität Marburg
M. Abdul Quadir, Prof. R. Haag
Freie Universität Berlin

*Use of PEI ($M_w = 5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) and its PEI derivatives (structure **A**, **B** and **C**) with different OS units for ATP complexation in doubled distilled water and HEPES buffer. Chemical structure of ATP. Determination of complexation ratio between ATP and CS (carrier system) was received by isothermal titration calorimetry experiments.*

Synthese definiert funktionalisierter Polymere mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation

Keywords

ATRP
RAFT
polystyrene
poly(methyl methacrylate)
functionalization of polymers
BOC protection

Bearbeiter

J. Hegewald
J. Pionteck
H. Komber
L. Häußler
B. Voit

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft
Sonderforschungsbereich 287

Kooperation

A. Licea-Claverie,
N. A. Cortez
Instituto Tecnológico de Tijuana,
Mexico

Arbeitsaufenthalte

J. Hegewald,
Instituto Tecnológico de Tijuana,
Centro de Graduados e
Investigacion, Mexico

Abb. 1:

Chemische Struktur eingesetzter
Initiatoren bei der ATRP

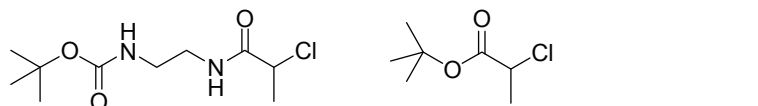


Abb. 2:

Chemische Struktur eingesetzter
Kettenüberträger bei der RAFT

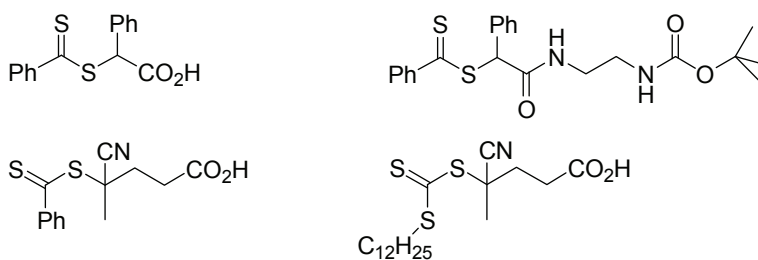
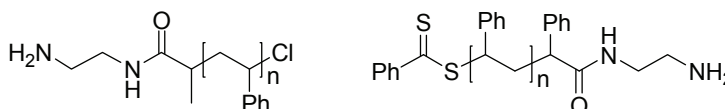


Abb. 3:

Chemische Struktur von amino-
terminierten Polystyrenen via ATRP
(links) and RAFT (rechts)



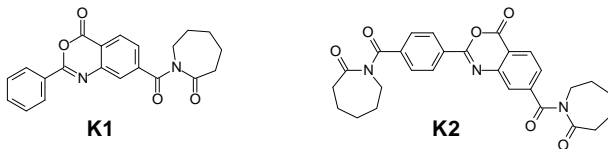
Für die Untersuchung reaktiver Blends ist es notwendig, Polymerkomponenten mit kontrollierter Struktur und Reaktivität einzusetzen. Dazu bieten sich speziell kontrollierte radikalische Synthesemethoden wie die Radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP) [1] oder Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT) an, die die Synthese größerer Mengen funktionalisierter Polymere mit kontrolliertem Molekulargewicht und definierter Struktur und Reaktivität ermöglichen.

Wir synthetisierten amino- und carboxylfunktionalisierte Polystyrene (PS) und Polymethylmethacrylate (PMMA) mittels ATRP und RAFT unter Einsatz der in den Abb. 1 und 2 gezeigten Agenzien. Um einen negativen Einfluss der Funktionalitäten auf die Katalysatorsysteme zu vermeiden, wurden die Initiatoren bzw. Agenzien teilweise in geschützter Form eingesetzt. Es wurden Reaktionsbedingungen gefunden, die zu Polydispersitäten $< 1,1$ im Molekulargewichtsbereich von 2000 bis $50000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ führten. Die *tert*-Butyl- bzw. *tert*-BOC-Schutzgruppen konnten quantitativ mittels Säurebehandlung oder Thermolyse entfernt werden, sodass reaktionsfähige Amino- (Abb. 3, nachgewiesen durch Umsetzung mit Sangers-Reagenz) und Säuregruppen vorlagen. Die Thermolyse führt bei den RAFT-Produkten zu Nebenreaktionen der schwefelhaltigen Endgruppen und letztlich zu Polymeren mit erhöhter thermischer Stabilität.

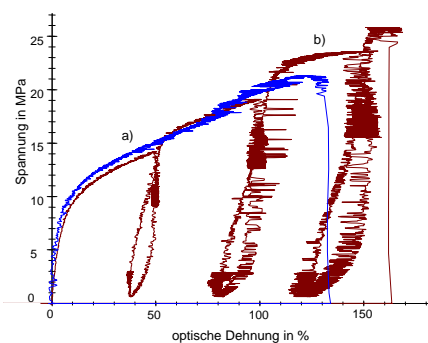
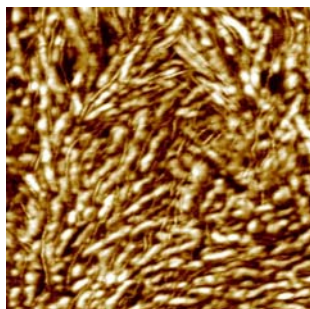
[1] J. Hegewald, J. Pionteck, L. Häußler, H. Komber, B. Voit: End-functionalized polystyrene by ATRP: A facile approach to primary amino and carboxylic acid terminal groups. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., im Druck

Block- und Pfropfcopolymere auf Basis multifunktionaler Koppler

Multifunktionelle Koppler mit Lactamat- und Oxazinongruppen, die in Schmelze selektiv mit aliphatischen Hydroxy- bzw. Aminogruppen reagieren [1], wurden zur Synthese von Block- und Pfropfcopolymeren mit definierten Blocklängen und Pfropfabständen aus dihydroxyterminierten Polycaprolacton (PCL)- und di- bzw. monoaminoterminierten Polyamid-12 (PA12)-Oligomeren eingesetzt. Es wurde der Einfluss der Blocklängen ($M_n = 2000-10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und damit des Masseanteils der Komponenten auf wesentliche Eigenschaften der Copolymere untersucht. Die Synthese der Copolymere in Schmelze erfolgte in zwei Stufen, wobei zunächst das PCL mit den Kopplern **K1** und **K2** unter Abspaltung von Caprolactam umgesetzt wurde. Mit **K1** wurden oxazinonterminierte PCL-Oligomere, mit **K2** höhermolekulares PCL mit Oxazinongruppen in der Hauptkette erhalten.



Die Umsetzung mit di- bzw. monoaminoterminierten PA12-Oligomeren lieferte im zweiten Schritt segmentierte Multiblock- bzw. Pfropfcopolymere, die beide die typischen Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren zeigten. Mittels AFM-Untersuchungen wurden Lamellen- und Sphärolithstrukturen in den phasenseparierten Copolymeren nachgewiesen. Zug-Dehnungs-, Relaxations- und Schlagbiegeversuche zeigten, dass die Copolymere hinsichtlich Dehnung (bis 400 %) und Tieftemperaturschlagzähigkeit mit kommerziellen PA12-Polyether-Blockcopolymeren, die mittels Polykondensation hergestellt werden, vergleichbar sind. Die mechanischen Eigenschaften wie Dehnung, Zug- und E-Modul werden dabei von den erreichten Molmassen und insbesondere von den Blocklängen und damit vom Masseanteil der Komponenten bestimmt. Untersuchungen mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) zeigten, dass in den Pfropfcopolymeren das PA12 auf Grund der höheren Beweglichkeit der PA12-Seitenketten besser kristallisieren kann als in den Multiblockcopolymeren.



Keywords

multifunctional coupling agent
melt coupling reaction
block copolymer
graft copolymer
oxazinone
lactamate

Bearbeiter

F. Böhme
L. Jakisch
H. Komber
A. Gube
A. Nielsen

Kooperation

Prof. B. K. Storm
Aalborg Universitet Esbjerg,
Dänemark

Morphologie (AFM-Phasenbild, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, links) und mechanische Eigenschaften (a: Zugversuch und b: Relaxation) eines PA12-PCL-Multiblockcopolymeres (rechts)

[1] L. Jakisch, H. Komber, F. Böhme.: Macromol. Mater. Eng. 292 (2007), S. 557-570

Spektralellipsometrische Charakterisierung von thermisch induzierten Prozessen in dünnen Polymerfilmen

Keywords

thin films
molecular dynamics
hyperbranched polymers
spectroscopic ellipsometry

Bearbeiter

M. Erber
K.-J. Eichhorn
R. Schulze
K. Stumpe
B. Voit

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

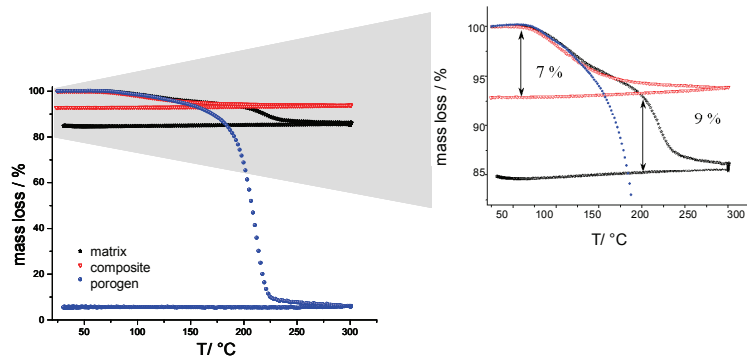
Kooperation

A. Serghei, F. Kremer
Universität Leipzig

Thermische Beständigkeit, thermische Ausdehnung/Schrumpfung, Glasübergangverhalten sind wichtige Gesichtspunkte beim Einsatz polymerer Werkstoffe. Im Gegensatz zu den gut charakterisierbaren Bulk-Polymeren liegen für dünne Polymerfilme auf anorganischen Festkörperoberflächen z.B. hinsichtlich der Moleküldynamik unzureichende bzw. widersprüchliche Ergebnisse vor [1]. In immer stärkerem Maß finden solche Schichtsysteme jedoch z.B. in der Mikroelektronik, Biologie und Medizin Verwendung. Manche Polymersysteme existieren oft nur in Gestalt dünner Schichten auf unterschiedlichen Substraten (hergestellt z.B. durch Plasmaabscheidung oder CVD (Chemical Vapor Deposition)).

Zur *In-situ*-Charakterisierung der temperaturabhängigen Eigenschaften dünner Polymerfilme (ca. 10 nm bis 1 μ m) wurde ein Spektralellipsometer an eine neu entwickelte, inertgasgespülte Heizzelle gekoppelt. Verschiedene lineare, hochverzweigte und sternförmige Polymersysteme (Polyester, Polystyren) wurden zum einen hinsichtlich der Abhängigkeit der molekularen Dynamik (T_g , thermischer Ausdehnungskoeffizient CTE) von der Schichtdicke untersucht. Ziel ist das Studium von *Confinement*-Effekten in sehr dünnen Schichten in Abhängigkeit von der molekularen Architektur der Polymere und von den Eigenschaften der Substratoberflächen. Die bisherigen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Messungen mittels dielektrischer Spektroskopie. Zum anderen lässt sich unter Verwendung der ellipsometrisch bestimmten Werte für Schichtdicke und Brechungsindex beim Aufheizen von labilen Polymerschichten deren relativer Masseverlust berechnen. In der Abb. ist der Masseverlust einer Schicht eines komplexen Blends bestehend aus hochverzweigten (hvz) Poly(phenylen) als thermostabile Matrix sowie einem modifizierten hvz Polycarbonat als thermolabile Komponente gezeigt [2]. Der Masseverlust durch Verdampfen von Lösungsmittelresten aus dem *Spin-coating*-Prozess (7 %) sowie der Masseverlust hervorgerufen durch den thermischen Abbau des Polycarbonats (9 %) lassen sich separieren und getrennt auswerten.

Thermischer Abbau in einem ca. 100 nm dünnen Film aus hvz Poly(phenylen) und hvz Polycarbonat auf einem Siliciumwafer (relativer Masseverlust berechnet aus ellipsometrischen Daten)



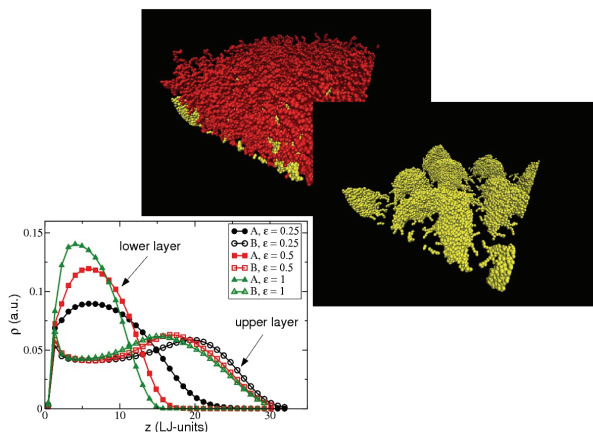
- [1] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress: Adv. Coll. Interface Sci. 94 (2001), S. 167-196
[2] K. Stumpe, K.-J. Eichhorn, B. Voit: Macromol. Chem. Phys. 209 (2008), S. 1787-1796

Statics and dynamics of binary polymer brushes

Binary polymer brushes are obtained by grafting two different polymer species to a solid substrate. In general, two cases have to be distinguished depending on the environment of the polymer brush: First, the solvent can be non-selective, in particular a poor solvent (air/vacuum) results in a dry brush. In this case mutual interactions between different species lead to various microphase separated morphologies. This case has been intensively studied in the literature using mean-field methods, see [1]. Second, a highly selective solvent yields a lateral separation of the two species. An example is given for binary brushes composed of “hydrophobic” and “hydrophilic” polymers which can be exposed either to water or to organic solvents. Interestingly, in this case switching of the solvent can cause switching of the two polymer layers.

We have used molecular dynamics simulations implementing a Langevin-type monomer dynamics to study static and dynamic processes of binary polymer brushes in highly selective solvents. We have studied symmetric binary polymer brushes where the two polymer species of equal length N are grafted at equal density to a solid substrate. In a selective solvent the brush is forming a two-layer system with a collapsed phase (poor solvent) and a swollen phase (good solvent) coexisting, see figure. Our simulations reveal that the collapsed phase forms a patterned structure beneath the good solvent phase. The detailed density profiles display a high sensitivity of the lower layer with respect to temperature or solvent selectivity while the upper layer is almost unaffected. The structure of the pattern formed by the lower layer depends on grafting density and selectivity [2].

The process of switching upon sudden change of the solvent quality has been analyzed in detail for various solvent selectivities, chain lengths and grafting densities. This process is highly reversible since after a microphase separation the chains are moving collectively inside their phase-domains so that inter-chain entanglement is diminished. The switching relaxation times display a scaling of N^2 like Rouse relaxation, and not of N^3 like vertical relaxation times of chains in brushes at equilibrium [2, 3].



Keywords

polymer brushes
computer simulations

Bearbeiter

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

Snapshot of a binary brush in a selective solvent. The lower (poor solvent layer) forms a drop-like pattern. The density profiles (lower panel) reveal a strong dependence on temperature or solvent quality for the lower layer only. The upper layer appears as “fluffy” and displays nearly athermal behavior.

[1] M. Müller: Phys. Rev. E65 (2002), 030802

[2] H. Merlitz, G.-L. He, C.-X. Wu, J.-U. Sommer: Macromolecules (2008), pp. 5070-5072

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

Ionenaustauschermembranen auf der Basis von strahlenchemisch gepfropften Fluoropolymeren

Keywords

fluoropolymers
electron-beam irradiation
grafting

Bearbeiter

U. Lappan
U. Geißler
U. Gohs
H. Scheibner
S. Uhlmann

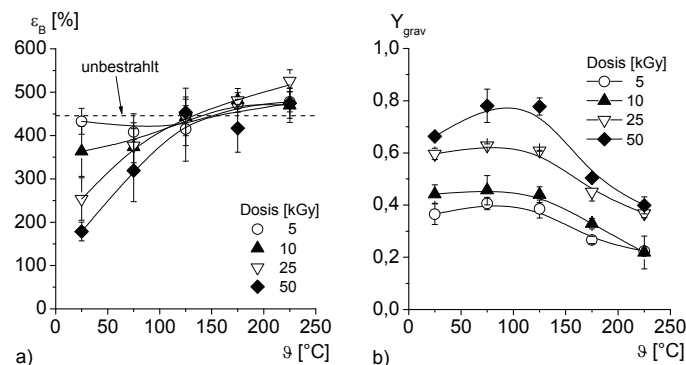
Eine bedeutende Komponente von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen sind die Ionenaustauschermembranen. Zurzeit werden am häufigsten perfluorierte Polymere, die Sulfonsäuregruppen tragen, wie z.B. NAFION® als Membranmaterial eingesetzt. Es gibt weltweit zahlreiche Forschungsaktivitäten zur Entwicklung von neuen Membranmaterialien mit verbessertem Eigenschaftsprofil.

Eine attraktive Methode zur Herstellung von Protonenaustauschermembranen ist die strahleninitiierte Pfropfcopolymerisation auf perfluorierte Polymere, die aufgrund ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität bevorzugt als hydrophobes Grundmaterial gewählt werden.

Um die Pfropfcopolymerisation zu starten, muss das Basispolymer energiereicher Strahlung ausgesetzt werden. Dabei entstehen nicht nur die zur Initiierung der Pfropfung gewünschten Radikale, sondern es finden u. a. auch Hauptkettenspaltungen statt, die die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Energiereiche Strahlung führt über Anregung und Ionisation von Makromolekülen zur Spaltung von Bindungen. Die dabei entstehenden Radikale reagieren entweder durch Rekombination zu verzweigten und vernetzten Strukturen oder verursachen durch Kettenspaltungen einen Abbau des Polymeren. Welche Folgereaktionen überwiegen, hängt von der chemischen Struktur des Polymeren sowie den Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Dosisleistung und Anwesenheit von Reaktanden ab. Es wurde gezeigt, dass Verzweigungs- und Vernetzungsreaktionen durch geeignete Bedingungen in perfluorierten Polymeren gegenüber Abbaureaktionen begünstigt werden [1].

Untersucht wurde die Pfropfcopolymerisation von Styren auf das perfluorierte Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP). Es war zu prüfen, ob sich eine Bestrahlung des Ausgangsmaterials bei erhöhter Temperatur hinsichtlich des nachfolgenden Pfropfprozesses positiv auswirkt. Gefunden wurde, dass sich Bruchdehnung und Zugfestigkeit des verwendeten Polymeren durch Erhöhung der Bestrahlungstemperatur auf 125 °C im Vergleich zum unbestrahlten Ausgangsmaterial nicht verschlechtern (Abb. a) und trotzdem hohe Pfropfgrade erzielt werden (Abb. b). Infrarotspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Bildung von Endgruppen und damit die Anzahl von Hauptkettenspaltungen mit steigender Bestrahlungstemperatur zurückgehen.

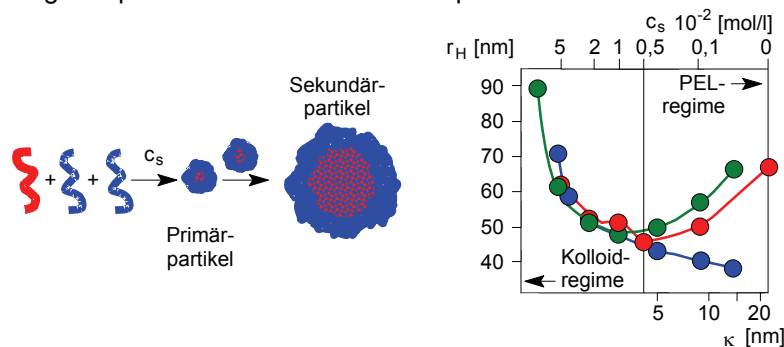
Bruchdehnung ε_B von bestrahlten FEP-Folien (a) und Pfropfgrad Y_{grav} für die strahleninitiierte Pfropfung von Styren auf FEP (b) in Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur ϑ



[1] U. Lappan, U. Geißler, U. Scheler: Macromol. Mater. Eng. 292 (2007), S. 641-645

Einfluss der Ionenstärke auf die Größe von Polyelektrolytkomplex-Nanopartikeln

Dispersionen aus Polyelektrolytkomplex-(PEC)-Nanopartikeln sind wissenschaftlich interessant und haben Anwendungspotential in der Biomedizin (Arzneistoffträger) [1], für Coatings und als funktionale Additive. PEC-Partikel werden durch Mischen von Lösungen gegenseitig geladener Polyelektrolyte (PEL) hergestellt und bestehen aus einem neutralen Kern und einer geladenen Schale des Überschuss-PEL. Neben oben genannten Anwendungen widmeten sich unsere Forschungsaktivitäten der Kontrolle von Partikelgröße und deren Verteilung. Dabei haben frühere experimentelle Arbeiten mithilfe dynamischer Lichtstreuung und Rasterkraftmikroskopie ergeben, dass bimodale PEC-Dispersionen aus kleineren Primärpartikeln ($r_H \approx 10$ nm) und größeren Sekundärpartikeln ($r_H \approx 100$ nm) durch Alterung oder konsekutive Zentrifugation in monomodale aus letzteren übergehen [1, 2]. Dieser Prozess wurde intuitiv als eine Koagulation der Primärpartikel im Sinne einer Ostwald-Reifung interpretiert (Abb. 1). Um dies zu überprüfen, wurden am etablierten PEC-System aus PSS/PDADMAC (Monomerverhältnis: 1,5:1, konstante PEL-Konzentration) experimentelle und Simulationsarbeiten zur Abhängigkeit der Partikelradien von der Salzkonzentration (c_s) und vom Molekulargewicht (M_w) durchgeführt. Definierte Partikelradien zwischen $r_H = 40$ -140 nm konnten erhalten werden. Stellvertretend für die anderen M_w zeigt Abb. 2 (rote Kurve) für das $M_w = 4\ 600$ g·mol⁻¹ (PSS) ein experimentelles Minimum von r_H bei $c_s \approx 0,005$ mol·l⁻¹, was zwei Regime nahe legt: Für abfallende niedrige c_s ergibt sich eine Größenzunahme durch Quellung der PEL-Schale (PEL-Regime) während für ansteigende hohe c_s eine Größenzunahme durch Koagulation (Kolloidregime) erhalten wird. Abb. 2 enthält auch Ergebnisse aus Monte-Carlo-Simulationen zur Partikelkoagulation basierend auf einer Kombination der Mean-Field-Theorie von Smoluchowski (Diffusion) und des Stabilitätsansatzes von Fuchs unter Berücksichtigung eines klassischen DLVO-Potenzials für interpartikuläre Wechselwirkungen [3]. Parameter dieses Modells sind Hamaker-Konstante, Debye-Länge ($\kappa \sim c_s^{-1/2}$) und Zetapotential. Dabei repräsentiert die Simulation ohne Berücksichtigung einer weichen Partikelschale quantitativ zufriedenstellend das Kolloidregime [3]. Unter Berücksichtigung einer quellbaren c_s -abhängigen Partikelschale wird zusätzlich das PEL-Regime qualitativ zufriedenstellend repräsentiert.



- [1] W. Ouyang, M. Müller: *Macromol. Biosci.* 6 (2006), S. 929-941
 [2] M. Müller, B. Keßler, S. Richter: *Langmuir* 21 (2005), S. 7044-7051
 [3] V. Starchenko, M. Müller, N. Lebovka: *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), S. 8863-8869

Keywords

colloid coagulation
 polyelectrolyte complex
 core shell particle
 DLVO

Bearbeiter

V. Starchenko
 W. Ouyang
 B. Keßler
 M. Müller

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation

Prof. N. Lebovka,
 Ovcharenko Institute of Biocolloid
 Chemistry, Kiev, Ukraine

Arbeitsaufenthalte

V. Starchenko,
 Ovcharenko Institute of Biocolloid
 Chemistry, Kiev, Ukraine

Abb. 1:

Hypothese der PEC-Partikelbildung durch Mischen von Lösungen aus Polykation (rot) und Polyanion (blau) und folgender Koagulation

Abb. 2:

Experimentell ermittelte (rot) und simulierte Abhängigkeiten des PEC-Partikelradius (r_H) von der Salzkonzentration c_s . blau: Simulation des Kolloidregimes ohne Berücksichtigung einer quellbaren Partikelschale grün: Simulation des Kolloid- und PEL-Regimes unter Berücksichtigung einer quellbaren Partikelschale

Nanoparticles as stabilizers of Pickering emulsions

Keywords

nanoparticles
emulsions
freeze-fracture TEM

Bearbeiter

V. Dutschk
S. Werner
F. Simon

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft
Schwerpunktprogramm 1273
Kolloidverfahrenstechnik

Kooperation

Prof. B. Radoev,
Sofia University
Dr. B. Breitzke,
Sasol Germany Marl
Dr. R. Miller,
Max-Planck-Institut für Kolloid- und
Grenzflächenforschung, Golm/
Potsdam

Gastwissenschaftler

Prof. B. Radoev,
Universität Sofia, Bulgarien
Dr. V. Kovalchuk,
Institute of Biocolloid Chemistry,
Kiew, Ukraine

Arbeitsaufenthalte

V. Dutschk,
Universität Sofia, Bulgarien

Traditionally, surfactants composed of a hydrophilic and a hydrophobic part are used as emulsifiers. Surfactant-free emulsions stabilised by particles are known as Pickering emulsions.

In this study, a neutral *n*-decanoic triglyceride oil (Sasol Germany, Witten) was used to manufacture water-in-oil (W/O) and oil-in-water (O/W) emulsions consisting of 50 ml of each liquid. The emulsions were stabilised (a) solely by solid particles; (b) solely by emulsifier and (c) by both particles and emulsifier. Dispersible colloidal Boehmite alumina powders (Sasol Germany, Brunsbüttel), were chosen as solid particles which were unmodified (**0**) and modified by the manufacturer with *p*-toluene sulfonic acid (**1**) and alkylbenzene sulphonic acid (**2**). A non-ionic fatty acid ester (Sasol Germany, Witten), licensed to cosmetics and food applications, was used as an emulsifier.

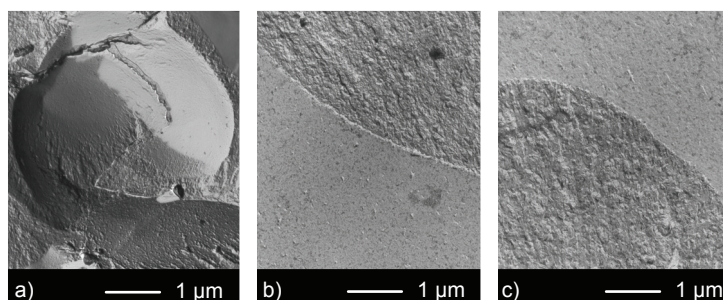
A stable water-in-oil emulsion (W/O) with a 96 % stable emulsion phase was achieved using 1 wt-% emulsifier. The use of 0.5 wt-% unmodified **0** and modified alumina particles **1** in each case with a water contact angle of 36° and 56°, respectively, together with a 0.5 wt-% emulsifier results in a stable O/W emulsion phase of 60 % and 80 %, respectively.

0.5 wt-% modified particles **2** with a water contact angle of about 90° without and with a 0.5 wt-% emulsifier were used to stabilise water in oil (W/O) resulting in 90 % and 97 % of a stable emulsion phase, respectively.

The structure of the emulsions produced was studied microscopically and by the freeze-fracture TEM technique. The long-term storage of the emulsions in terms of the resulting stable phase was observed using a bottle test.

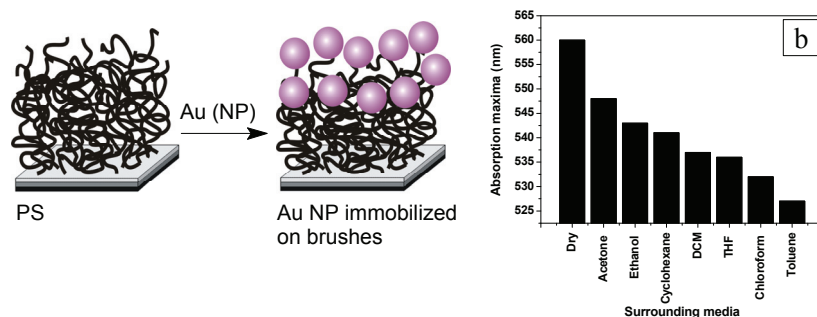
It can be seen clearly that particles are located both at the oil-water interface and in the continuous water phase (Fig. b and c). Moreover, the oil-water interface in the case b) (only particles) is more pronounced compared to that in the case c) (particles and emulsifier).

Freeze-fracture TEM images of W/O emulsion stabilised by (a) emulsifier; O/W emulsions stabilised by (b) particles **1** and (c) emulsifier and particles **1**



Thin film sensors made by hybrid systems of nanoparticles immobilized in polymer brushes

We fabricated several hybrid systems by immobilizing semiconductor/metal nanoparticles (NP) (Ag [1], CdTe [2], Au [3]) on responsive polymer brushes by covalent or electrostatic interactions. Two different ways of NP immobilization were investigated: binding of preformed (functionalized) NP as well as *in situ* formation of NP at active centres in the brush. Additionally it was shown that a defined positioning of the NP (along the chain as well as only at the chain ends) could be realized. Comprehensive analysis e.g. by atomic force microscopy (AFM) to study changes in film morphology, XPS to prove the presence and the amount of the NP in the brush as well as photoluminescence or UV-VIS spectroscopy to study changes in optical properties of quantum dots/metal NP was performed to study the obtained systems after immobilization. It was shown that polymer brushes prevented NP aggregation at one hand but allowed a dense coverage of the surface by particles at the other hand. Finally, the applicability of systems such as thin film sensors was demonstrated by fabricating nanosensors for solvents or for the pH of the surrounding aqueous medium. The concept is based on the variation of the photoluminescence or UV-absorption (plasmon peaks) with changing interparticle distance due to the swelling/deswelling of the responsive polymer brushes.



- [1] S. Gupta, P. Uhlmann, M. Agrawal, S. Chapuis, U. Oertel, M. Stamm: *Macromolecules* 41 (2008), pp. 2874-2879
- [2] S. Gupta, P. Uhlmann, M. Agrawal, V. Lesnyak, N. Gaponic, F. Simon, M. Stamm, A. Eychmüller: *J. Mat. Chem.* 18 (2008), pp. 214-220
- [3] S. Gupta, M. Agrawal, P. Uhlmann, F. Simon, U. Oertel, M. Stamm: *Macromolecules* 41 (2008), pp. 8152-8158

Keywords

thin film sensor
ultrathin polymer films
polymer brushes
nanoparticle immobilization
hybrid systems

Bearbeiter

P. Uhlmann
S. Gupta
M. Stamm

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft
Bundesministerium für Bildung und
Forschung

Kooperation

Prof. A. Eychmüller,
Technische Universität Dresden
Dr. S. Fähler,
Leibniz-Institut für Festkörper- und
Werkstoffforschung Dresden

Gastwissenschaftler

Prof. I. K. Varma,
Centre for Polymer Science and
Engineering, IIT Delhi, India

*Example of a thin film sensor:
Au-NP immobilized in a PS-brush
(at the chain ends via H-bonds [3]),
shift of the UV-Vis adsorption
maxima due to contact with
different solvents*

- a) *Scheme of the formation of the hybrid*
- b) *Position of the absorption maxima after contact with different solvents*

Kettenkonformationen und Dynamik in bidispersen Schmelzen aus linearen Ketten und Ringpolymeren

Keywords

ring polymers
conformations
entanglements
dynamics

Bearbeiter

M. Lang
J.-U. Sommer

Kooperation

M. Kapnistos,
University of California, Santa
Barbara, USA
M. Rubinstein,
University of North Carolina, Chapel
Hill, USA
D. Vlassopoulos,
FORTH, Heraklion, Griechenland
D. Richter, W. Pyckhout-Hintzen,
Forschungszentrum Jülich
D. Cho, T. Chang,
Pohang University, Korea
J. Roovers,
National Research Centre, Ottawa,
Kanada

Arbeitsaufenthalte

M. Lang,
University of North Carolina, Chapel
Hill, USA

Abb. 1:
Schnappschuss von sieben Ringen in einer monodispersen Schmelze mit Polymerisationsgrad 1024. Man beachte, dass alle Ringe sehr kompakt erscheinen und keiner der Ringe eine größere Öffnung zeigt oder ein größeres Segment eines zweiten Ringes umschließt.

Abb. 2:
Der Gyrationradius von Ringen mit N Monomeren in einer Schmelze aus Ringen mit P Monomeren. Im Gegensatz zu linearen Referenzsystemen sind Ringe in monodispersen Schmelzen jenseits der Verschlaufungslänge mit steigendem $P \leq N$ zunehmend komprimiert. Für die untersuchten Ringgrößen geht der Quellungsbereich $P \leq N^{1/2}$ in einen Kompressionsbereich $N^{1/2} \leq P \leq N$ über, wobei beide Bereiche mit nur einer SkalenvARIABLE P/N und einer einzigen Potenz $\alpha \approx -0,18$ beschrieben werden können.

Neben linearen und verzweigten Polymeren sind Ringpolymere ein Modellsystem, das sich in besonderem Maße eignet, das Verständnis von Konformation und Dynamik von Makromolekülen zu verbessern. Das Besondere an Ringpolymeren ist, dass es keine Kettenenden gibt, von denen ausgehend Relaxation – wie in Reptationsmodellen – beschrieben werden kann. Zudem bestimmen die Topologie der Umgebung und der Ringe selbst deren Konformation: Ringe werden z.B. komprimiert, wenn sie durch ein Netzwerk diffundieren, dessen Maschenweite geringer als die Ausdehnung des Ringes ist, während der Gyrationradius eines Ringes in Θ -Lösung von dessen Knotentyp abhängt.

Parallel zu Experimenten der Kooperationspartner wurden am IPF bidisperse Schmelzen aus Ring- und linearen Polymeren simuliert, bei denen das Molekulargewicht von Ringen und linearen Ketten von der Größe eines Monomers bis deutlich jenseits der zehnfachen Verschlaufungslänge N_e variiert wurde.

Insbesondere für bidisperse Schmelzen aus Ringpolymeren ergaben sich überraschende Ergebnisse. Die Topologie der Ringe zwingt diese dazu, sich in einer monodispersen dichten Schmelze wechselseitig zu komprimieren. In einer bidispersen Schmelze verläuft dieser Prozess parallel mit der Abschirmung des ausgeschlossenen Volumens, welches vom Molekulargewicht P der Majoritätskomponente dominiert wird und mit sinkendem P abnimmt (siehe Abb.). Die Ergebnisse dieser Analyse führen zu dem Schluss, dass Ringe in einer monodispersen Schmelze es nahezu vollständig vermeiden, sich wechselseitig zu durchdringen.

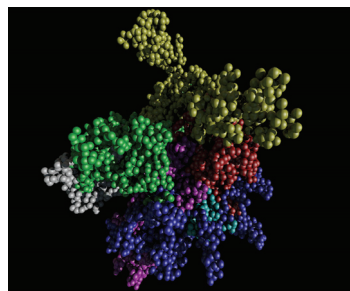


Abb. 1

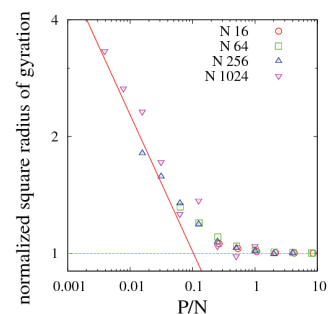


Abb. 2

Für die Dynamik der Ringe besitzt dies interessante Konsequenzen: Die Relaxation der Ringe in einer monodispersen Schmelze kann daher über ein Modell genähert werden, das ursprünglich zur Beschreibung eines freien Ringes in einem Netzwerk entwickelt wurde. Es ergibt sich kein Verschlaufungsplateau, sondern ein Potenzgesetz für den dynamischen Modul, $G(t) \sim t^{-2/5}$, im Bereich zwischen der Relaxationszeit einer Verschlaufung und der Relaxationszeit des gesamten Ringpolymers [1]. Zusätzlich lassen sich mit diesen Ergebnissen die bisher kontroversen Experimente zu Ringschmelzen erklären: Spuren von linearen Polymeren in diesen Proben führen immer zu einer Blockade der Ringrelaxation, da es entropisch bevorzugt wird, dass Ringe von den linearen Ketten durchdrungen werden.

[1] M. Kapnistos, M. Lang, D. Vlassopoulos, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, D. Cho, T. Chang, M. Rubinstein: Nature Materials 7 (2008), S. 997-1002

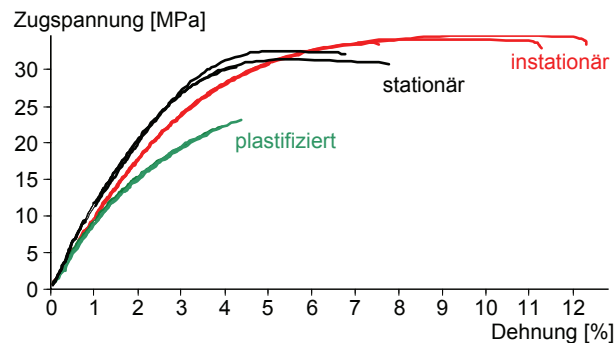
Polymermodifizierung mittels energiereicher Elektronen unter den instationären Bedingungen des diskontinuierlichen Schmelzemischprozesses

Die Polymermodifizierung mittels energiereicher Elektronen wird in zahlreichen industriellen Anwendungen, z.B. für die Vernetzung von Kabelisolationen und Kunststoffrohren, genutzt und erfolgt bevorzugt unter stationären Bedingungen im Festkörperzustand bei Raumtemperatur. Unerwünschte Nebenreaktionen ergeben sich zum Teil aus dem Einfangen von Elektronen, Radikalen und Reaktionsprodukten sowie der Anwesenheit von Luftsauerstoff.

Eine Möglichkeit, die oben genannten Nachteile zu überwinden bzw. gezielt zu nutzen, bietet die verfahrenstechnische Kombination von Polymeraufbereitung und Polymermodifizierung mit energiereichen Elektronen. Die Abwesenheit kristalliner Strukturen, hohe Diffusions- und Reaktionsraten sowie die erhöhte Beweglichkeit der Polymerketten und ein zusätzliches intensives Mischen der Schmelze bilden die Basis für das Erreichen neuer Strukturen und Eigenschaften in modifizierten Polymeren und Compositen.

Erste Ergebnisse:

- thermoplastische Verarbeitbarkeit auch bevorzugt zur Vernetzung neigender Polyolefine,
- *In-line*-Kompatibilisierung von Polyolefinen,
- verbesserte Zugfestigkeit, Reißdehnung und Schlagzähigkeit hochgefüllter Polyolefin-Komposite (Abb. 1, 2).



Keywords

high-energy electrons
melt mixing
polymers
composites

Bearbeiter

U. Gohs
A. Leuteritz
M. Stephan
S. Volke
S. Wießner
D. Lehmann
U. Wagenknecht
G. Heinrich

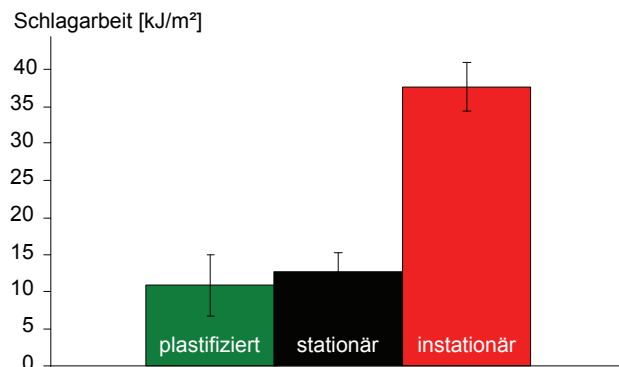


Abb. 1:

Spannungs-Dehnungs-Verhalten eines hochgefüllten Polyethylens ohne Elektronenstrahlbehandlung (plastifiziert) sowie nach einer Elektronenstrahlbehandlung unter stationären bzw. instationären Bedingungen

Abb. 2:

Schlagzähigkeit eines hochgefüllten Polyethylens ohne Elektronenstrahlbehandlung (plastifiziert) sowie nach einer Elektronenstrahlbehandlung unter stationären bzw. instationären Bedingungen

[1] U. Gohs, G. Heinrich, M. Stephan, S. Volke, U. Wagenknecht: 24th Annual Meeting of the Polymer Processing Society, 15.06.-19.06.2008, Salerno, (Italien), Bd. 2, S. 110 (ISBN 88-7897-024-7)

Reaktives Verbundspritzgießen auf pulverlackierte Stahlbleche – Metall-Kunststoff-Verbund (MKV)

Keywords

reactive injection moulding
two component injection moulding
insert injection moulding
sheet metal-powder coating
metal plastic hybrid
peel test

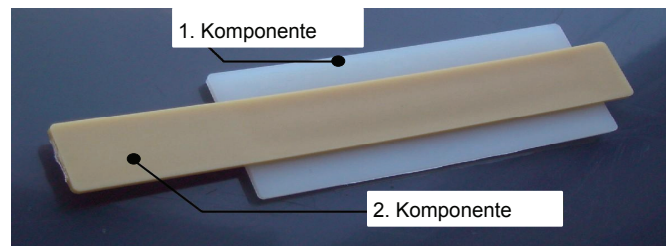
Bearbeiter

M. Bräuer
M. Edelmann
M. Gedan-Smolka
B. Hupfer
D. Lehmann
J. Nagel
H. Scheibner
K. Schneider
S. Wießner

Abb. 1:

Schälprüfkörper

1. Komponente: lackiertes Blech,
2. Komponente: Kunststoff

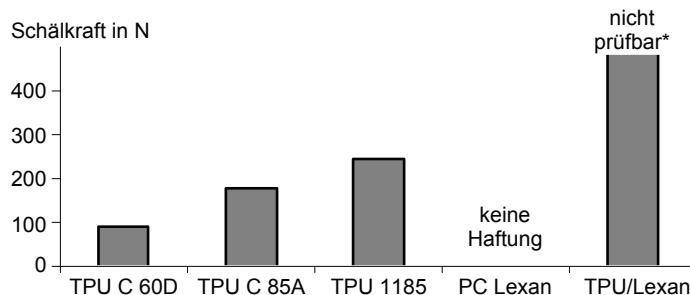


Die gemessenen Schälkräfte für TPU auf lackierten Blechen (Lackeinbrenntemperatur 150 °C) sind in Abb. 2 dargestellt. Keine Haftung wurde für TPU auf lackierten Blechen mit Lackeinbrenntemperaturen von 200 °C erreicht. Dies wird als indirekter Hinweis auf eine chemische Kopplung im erstgenannten Fall gewertet. Die steiferen Komponenten zeigen in keinem Fall eine Haftung, was wir auf mangelhaften Schwindungsausgleich zurückführen. Wird das steife Polymer auf ein lackiertes Blech mit einer TPU-Zwischenschicht aufgespritzt, entstehen so steife MKV, dass die Prüfung mit dem Trommelschälversuch nicht möglich ist.

Abb. 2:

Schälkraft im Trommelschälversuch in Anlehnung an DIN EN 2243 (1992) für unterschiedliche Kunststoffe auf pulverlackierten Stahlblechen

TPU: ELASTOLLAN (Fa. Elastogran), PC: LEXAN 121 (Fa. Sabic)
) Trommelschälversuch ist nicht DIN-gerecht anwendbar



- [1] B. Hupfer, M. Bräuer, D. Lehmann, U. Reuter, T. Günther: Kautschuk Gummi Kunststoffe 60 (2007) 11, S. 592-596
- [2] D. Lehmann, B. Hupfer, M. Gedan-Smolka, M. Bräuer, J. Nagel, M. Edelmann: Werkstoff-Kunststoff-Verbunde und Verfahren zu ihrer Herstellung. Patentanmeldung
- [3] M. Bräuer, M. Edelmann, M. Gedan-Smolka, B. Hupfer, D. Lehmann, J. Nagel, H. Scheibner: 13. Int. Conf. Polym. Mat. P-2008, 24.09.-26.09.2008, Halle, Bd. 2, S. 9 (ISBN: 978-3-940744-17-3)
- [4] M. Gedan-Smolka, D. Lehmann, M. Bräuer, B. Hupfer, J. Nagel, M. Edelmann: Tagungsband 21. Fachtagung Schaumkunststoffe, 19.11.2008, Würzburg, S. 162 ff.
- [5] M. Bräuer, S. Wießner, M. Edelmann, K. Schneider, B. Hupfer, M. Gedan-Smolka, J. Nagel, D. Lehmann: Verbundspritzgießen auf pulverlackierte Bleche. Kunststoffe 99 (2009), in Vorbereitung

Wechselwirkung zwischen Tensiden und Kohlenstoffnanoröhren (CNT) bei Dispergierung in wässrigen Medien

Die Arbeiten dienen der Auswahl geeigneter CNT-Tensid-Systeme für den Einsatz in Glasfaserschichten. Ziel war es, eine Nanostrukturierung der Grenzschicht zu erreichen und somit multifunktionale Effekte in der Grenzschicht von Glasfaser/Polypropylen Verbundwerkstoffen nutzen zu können.

Die Dispergierbarkeit unterschiedlich funktionalisierter CNT in wässrigen Dispersionen wurde untersucht. Mit einem Ultraschallfingerring wurden CNT in deionisiertem Wasser und Gegenwart anionischer, nichtionogener oder kationischer Tenside dispergiert und die Dispersionen mittels UV-Vis Spektroskopie charakterisiert. Die Absorption der CNT-Dispersionen in Abhängigkeit der Wellenlänge gibt Aufschluss über den erreichten Grad der Dispersionsgüte [1]. Abb. 1 zeigt die UV-Vis-Spektren einer CNT-Dispersion für zunehmende Ultraschalldauer. Die Darstellung des in Abb. 1 zu beobachtenden Absorptionsmaximum bei ca. 260 nm als Funktion der Ultraschalldauer führt zu Abbildung 2 und erlaubt den Vergleich verschiedener CNT-Tensid-Systeme [2].

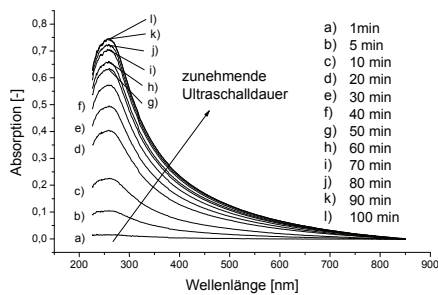


Abb. 1

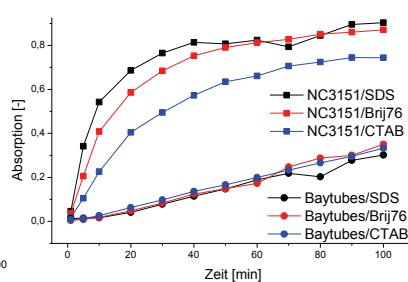


Abb. 2

Es konnte festgestellt werden, dass sich beim Einsatz gleicher Tenside die carboxy-funktionalisierten *Multi-walled-CNT* NC3151 deutlich besser dispergieren ließen als die unfunktionalisierten Baytubes. Bei letzteren zeigte sich zudem kein Einfluss der eingesetzten Tenside, während dieser bei unterschiedlich funktionalisierten Nanocyl-CNT deutlich wurde. Um die beobachteten Unterschiede der Dispergierbarkeit vor dem Hintergrund ihrer unterschiedlichen Funktionalisierung und möglichen Wechselwirkungen mit den eingesetzten Tensiden zu diskutieren, wurden die Nanocyl-CNT mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR) charakterisiert sowie ihr elektrokinetisches Verhalten untersucht [3, 4].

- [1] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba : Synth. Met. 103 (1999), S. 2555-2558
- [2] J. Yu, N. Grossiord, C.E. Koning, J. Loos: Carbon 45 (2007), S. 618-623
- [3] J. Rausch, R.C. Zhuang, E. Mäder: Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media and influence of their interactions. Carbon, eingereicht
- [4] J. Rausch, R.C. Zhuang, E. Mäder: Surfactant assisted processing of carbon nanotube/polypropylene composites: Impact of surfactants on the matrix polymer. J. Appl. Polym. Sci., (in press: DOI10.1179/175355509X418016)

Keywords

carbon nanotubes
dispersion
surfactants

Bearbeiter

J. Rausch
R.C. Zhuang
E. Mäder

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft
Sonderforschungsbereich 639

Abb. 1:

UV-Vis-Spektren einer CNT-Dispersion für verschiedene Zeiten der Ultraschalleinwirkung

Abb. 2:

Vergleich der Dispergierbarkeit verschiedener CNT-Tensid-Systeme durch die Darstellung der maximalen Absorption im UV-Vis-Spektrum als Funktion der Ultraschalleinwirkung
SDS: Natrium-Dodecylsulfat, Brij76: ein Polyalkylglycolether, CTAB: Hexadecyltrimethylammoniumbromid

Mechanische Eigenschaften von Glasfasern in alkalischen Lösungen

Keywords

glass fibres
sizing
glass corrosion
tensile strength
SEM

Bearbeiter

C. Scheffler
T. Förster
E. Mäder

Förderer

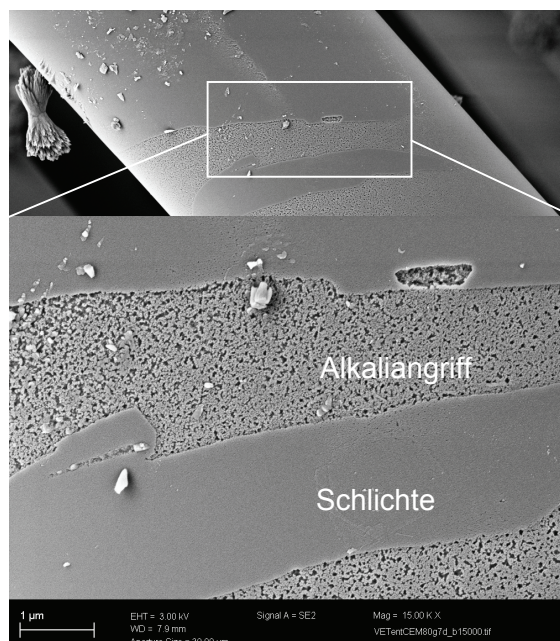
Deutsche Forschungsgemeinschaft
Sonderforschungsbereich 528

Kooperation

Technische Universität Dresden,
Institut für Baustoffe

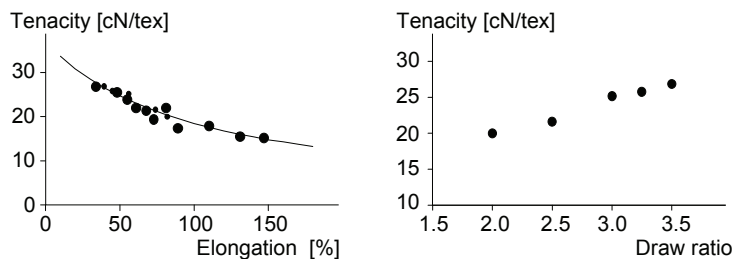
Glasfaserverstärkte Verbundwerkstoffe unterliegen während ihres Gebrauchs häufig dem Einfluss korrosiver Medien, beispielsweise in Abwasserrohren, Chemieanlagen, im Schiffbau oder bei der Herstellung von Betonbauteilen. Den zahlreichen Untersuchungen zur Beständigkeit von Glasfasern in sauren, wässrigen Medien stehen wenige Kenntnisse zur Beständigkeit in alkalischen Lösungen gegenüber. In alkalischen Lösungen führt die Reaktion von Hydroxylionen mit den Si–O–Si-Bindungen des Glasnetzwerks zur Bildung hydratisierter Oberflächen und gelösten Silicaten, wobei der Reaktionsablauf einem linearen Zeitgesetz unterliegt. Der Grad der Korrosion bzw. der Alterung der Glasfaser ist von der chemischen Zusammensetzung des Glases sowie der Alterungsdauer und der Temperatur abhängig. Aber auch die chemische Zusammensetzung der Korrosionslösung wirkt sich stark auf den Korrosionsprozess aus. Einige in der Lösung vorhandene Metallionen (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+}) wirken beschleunigend, andere Ionen besitzen eine Inhibitorwirkung (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}). Die Untersuchungen von Glasfasern verschiedener chemischer Zusammensetzung in NaOH- sowie Zementlösung zeigten, dass die inhibierende Wirkung von Ca^{2+} -Ionen zu einem veränderten Korrosionsmechanismus führt. Dies konnte anhand der mechanischen Eigenschaften der Glasfasern (Abnahme der Zugfestigkeit) sowie rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen gezeigt werden. Während die Korrosion in NaOH-Lösung zu einer ausgeprägten Umwandlung der gesamten äußeren Glasfaserschicht in Reaktionsprodukte führte, zeigten Glasfasern in Zementlösung bei gleichem pH-Wert einen stark lokal begrenzten, punktförmigen Angriff. Die Schutzverklebung der Schlichte vor alkalischem Angriff wurde durch Vergleiche zu ungeschlichteten/entschlichteten Glasfasern nachgewiesen.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer alkaliresistenten Glasfaser mit teilweiser Entfernung der Schlichte durch Pyrolyse nach der Alterung in Zementlösung (80 °C, 15 Tage): Durch die Schlichte geschützte Bereiche der Glasfaseroberfläche zeigen kaum Korrosionserscheinungen, entschlichtete Bereiche unterliegen dagegen bereits einem deutlichen, chemischen Angriff.



Melt spinning of special fibers: Chemically bonded poly(tetrafluoroethylene)- polyamide bi-component fibers

The chemically bonded poly(tetrafluoroethylene)-polyamide materials (PTFE-PA) represent a new kind of materials preferably for tribological application fields. The material and processing properties of polyamides were combined with the anti-adhesive properties of PTFE. Very good tribological properties (low friction coefficients, excellent wear resistance) were observed. Melt-spun PTFE-PA fibres were investigated with respect to their mechanical textile properties. The material showed good spinnability and drawability, a maximum take-up speed up to 3500 m/min was possible. A definite relation between orientation, elongation at break and tenacity was found. Increasing the draw ratio lead to growing orientation and tenacity (Fig. 1).



Further improvement of the tenacity was realized with bi-component core/shell PA/PTFE-PA fibres. These fibres were melt-spun by means of a self-constructed bi-component piston type spinning equipment (Fig. 2). Increasing the fraction of the PA core increases the tenacity of the (here: undrawn) core/shell fibres. A typical cross sectional area of such core/shell bi-component fibre is shown in Fig. 3. Such fibres can be an adequate and inexpensive substitution for the expensive fibers from pure PTFE.

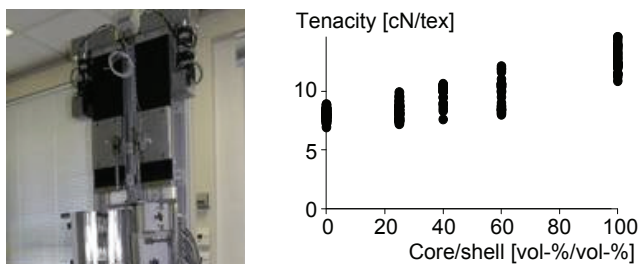


Fig. 2

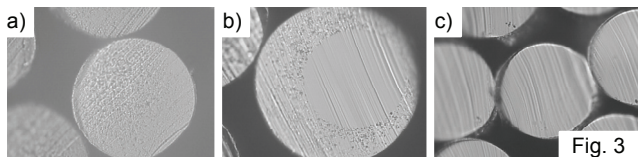


Fig. 3

Keywords

melt spinning
special fibers
PTFE
polyamide
bi-component
tenacity
draw ratio

Bearbeiter

H. Brüning
B. Tändler
D. Lehmann

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Fig. 1:

Tenacity of melt-spun PTFE-PA fibres versus elongation to break (left), Tenacity of melt-spun PTFE-PA fibres versus draw ratio (right)

Fig. 2:

Self-constructed bi-component piston melt spinning device (left), Tenacity of undrawn PA/PTFE-PA fibres versus volume fraction of PA-core (right)

Fig. 3:

Cross sectional area of PA-PTFE fiber (a), PA/PTFE-PA (core/shell) fiber (b), and pure PA fiber (c)

How to improve the dispersion of nanoparticles in elastomers

Keywords

nanocomposites
elastomers
carbon nanotubes
layered silicates

Bearbeiter

A. Das
G. Heinrich
R. Jurk
K.W. Stöckelhuber

Förderer

Bundesministerium für Bildung und
Forschung:
Leitinnovation NanoMobi
Verbundvorhaben NanoElastomer

Kooperation

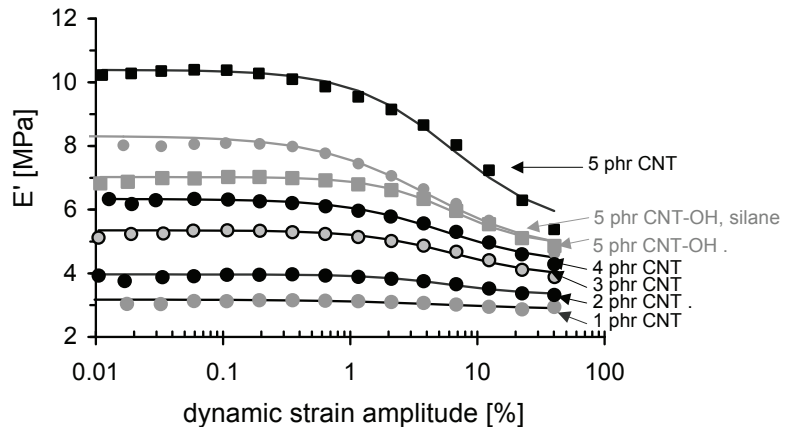
Continental AG, Hannover
ContiTech AG, Hannover
Süd-Chemie AG, Moosburg
Rockwood Additives, Moosburg
Deutsches Institut für Kautschuk-
technologie e. V., Hannover

*Strain dependence of storage
modulus for carbon nanotube filled
S-SBR/BR rubber blends*

The major challenge to produce elastomeric nanocomposites is the dispersion of the nanoparticles in the matrix. Here two different examples are given to prepare elastomeric nanocomposites comprised with multiwalled carbon nanotubes and layered silicates in different elastomer matrices.

1. Multiwalled carbon nanotubes in rubber blends

A novel mixing approach for achieving a good dispersion of multiwalled carbon nanotubes (CNTs) in a rubber blend was investigated. In this approach the predispersed CNTs were incorporated into a 50:50 blend of solution styrene butadiene rubber (S-SBR) and butadiene rubber (BR). The rubber nanocomposites prepared hereby exhibit significantly enhanced physical properties, already at very low nanotube concentrations [1]. The high aspect ratio of the carbon nanotubes enabled the formation of a conductive percolating network in these composites at concentrations below 2 wt-%. Generally the 'Payne effect', which indicates a continuous filler network, can be observed for carbon black filler loadings higher than 20 wt-%. By wet mixing technique 3 wt-% of MWCNT the tubes offered continuous filler network in the rubber matrix as shown in the following figure.



2. Exfoliated layered silicates in acrylonitrile butadiene rubber

Organophilic modified montmorillonite was incorporated in acrylonitrile butadiene rubber (NBR) and the effect of different types of vulcanizing ingredients on the intercalation behaviour was studied. It was found that multifunctional rubber additives (MFA) have a pronounced effect on the intercalation-exfoliation process of layered silicates. Direct chemical coupling between layered silicate and MFA promotes the intercalated and exfoliated structures [2] of the layered silicates in the rubber polymer matrix.

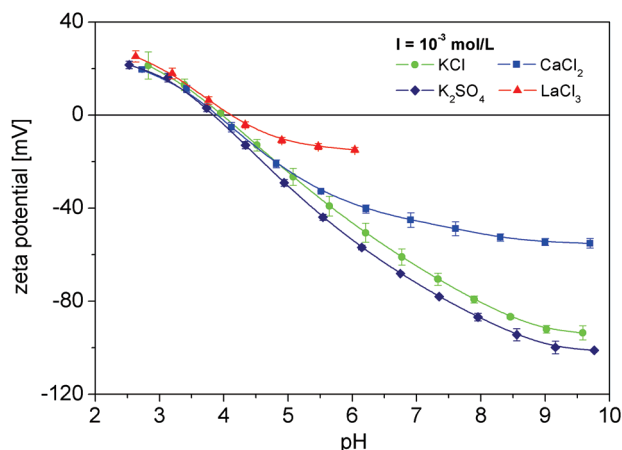
[1] A. Das, K.W. Stöckelhuber, R. Jurk, M. Saphiannikova, J. Fritzsche, H. Lorenz, M. Klüppel, G. Heinrich: *Polymer* 49 (2008), pp. 5276-5283

[2] A. Das, R. Jurk, K.W. Stöckelhuber, G. Heinrich: *Macromol. Mat. Eng.* 293 (2008), pp. 479-490

Hydroxide and hydronium ions dominate the charging of nonpolar polymer surfaces in mono- and multivalent electrolytes

Despite of numerous recent studies the origin of surface charge at water-hydrophobic interfaces was not yet unraveled up to date [1]. In order to explore to role multivalent ions for the charging of interfaces between nonpolar polymers and aqueous electrolytes we systematically performed streaming current measurements at thin poly(tetrafluoroethylene-co-2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole) (Teflon® AF) films in KCl, CaCl₂, LaCl₃ and K₂SO₄ solutions of different pH and ionic strength.

In all of the investigated systems the isoelectric point (IEP) of the Teflon® AF films was found at about pH 4 independent of the nature and ionic strength of the electrolyte while the magnitude of the zeta potential was significantly influenced by the composition of the solution. The low IEP and the negative zeta potentials in the neutral and alkaline pH range indicate a dominating hydroxide ion adsorption while the positive zeta potentials below the IEP can be attributed to an excess of hydronium ions at the interface. The invariance of the IEP in the different electrolytes unravels a weak adsorption of the multivalent ions. Variations of the zeta potential in CaCl₂, LaCl₃ and K₂SO₄ solutions (compared to KCl) were found to correlate well with the Gibbs free energy of ion hydration [2], which reflects the propensity of ions to interact with water molecules according to their charge to volume ratios. Assuming the formation of ice-like water layers at hydrophobic surfaces [3, 4] as the origin of the preferential hydroxide ion adsorption the data permit to conclude that the degree of water orientation – and thus the hydroxide ion adsorption – is modulated by the interaction between multivalent ions and interfacial water molecules.



Keywords

charge formation
water ion adsorption
zeta potential

Bearbeiter

R. Zimmermann
N. Rein
C. Werner

Zeta potential vs. solution pH for Teflon® AF films in KCl, CaCl₂, K₂SO₄ and LaCl₃ solution, ionic strength: $I = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- [1] D.J. Tobias, J.C. Hemminger: Science 319 (2008), pp. 1197-1198
- [2] J. Lyklema: Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol. 2, Academic Press, London, 1995
- [3] R. Zangi, J.B.F.N. Enberts: J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), pp. 2272-2276
- [4] P. Koelch, P. Viswanath, H. Motschmann, V.L. Shapovalov, G. Brezesinski, H. Möhwald, D. Horinek, R.R. Netz, K. Giewekemeyer, T. Salditt, H. Schollmeyer, R. von Klitzing, J. Daillant, P. Guenoun: Coll. Surf. A303 (2007), pp. 110-136

Activity of reconstituted transmembrane proteins in polymer cushioned supported lipid bilayers

Keywords

supported lipid bilayer membrane
soft polymer cushions
transmembrane protein
BACE (β -amyloid precursor protein
cleaving enzyme)
FRAP (fluorescence recovery after
photobleaching)
activity

Bearbeiter

L. Renner
T. Pompe
C. Werner

Förderer

Bundesministerium für Bildung und
Forschung

Kooperation

D. Drechsel, R. Lemaitre,
Max-Planck-Institut für Molekulare
Zellbiologie und Genetik, Dresden
GeSIM mbH, Dresden

Supported lipid bilayer membranes (sLBM) are successfully applied in the analysis of membrane associated proteins [1]. However, sLBM on solid materials often fall short of reconstituting functional transmembrane proteins with large intra- and extracellular domains [2]. To address this problem, we introduced a novel set of polymer cushions [3] with adjustable physico-chemical characteristics and demonstrated the formation of sLBM of natural occurring as well as synthetic lipids on top of those cushions [4].

Important criteria for the efficacy of such polymer cushions are the lateral mobility and the functional activity of the integrated transmembrane protein. The investigated polymer cushions open new options for the *in-situ* modulation of sLBM characteristics to match the requirements of a given transmembrane protein. This is exemplarily shown for the integration of the transmembrane protein β -amyloid precursor protein cleaving enzyme (BACE), a protein involved in Alzheimer's disease. BACE was found to retain its lateral mobility in the polymer cushioned sLBM (Fig. 1). In contrast, BACE diffusion in silica supported LBM was massively reduced due to strong interactions of the protein and the solid support (Fig. 1). Remarkably, the use of the polymer cushions did not only enhance the mobility but also the activity of BACE by a factor of up to 2.5 in comparison to silica supported LBM (Fig. 2).

Fig. 1:
Comparison between BACE
mobility in a solid (a) and a polymer
cushioned (b) supported lipid
bilayer membrane

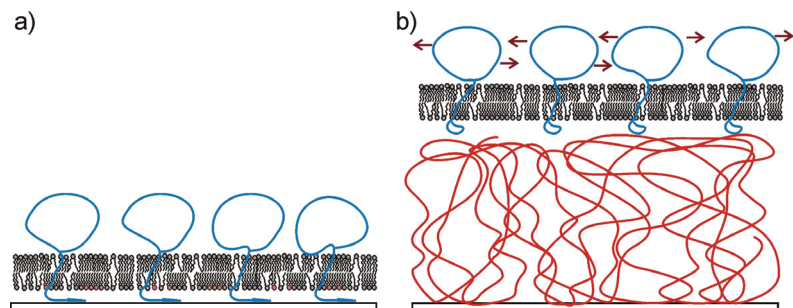
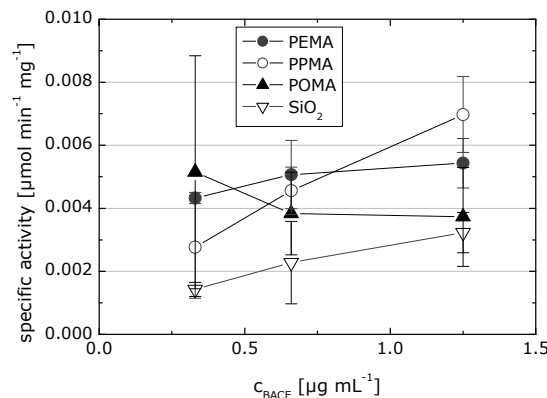


Fig. 2:
Specific activity of BACE in respect
to the integrated BACE amount on
solid and polymer supported lipid
bilayer membranes



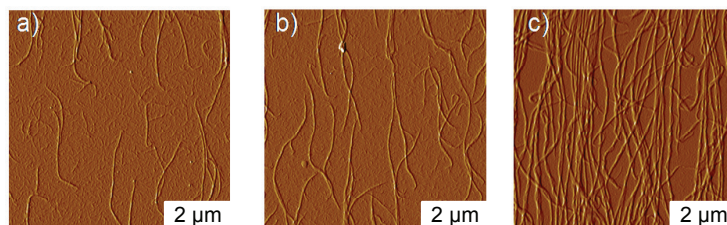
- [1] E. Sackmann: Science 271 (1996), pp. 43-48
- [2] M. Tanaka, E. Sackmann: Nature 437 (2005), pp. 656-663
- [3] T. Pompe, S. Zschoche, N. Herold, K. Salchert, M.F. Gouzy, C. Sperling, C. Werner: Biomacromolecules 4 (2003), pp. 1072-1079
- [4] L. Renner, T. Osaki, S. Chiantia, P. Schwille, T. Pompe, C. Werner: J. Phys. Chem. B 112 (2008), pp. 6373-6378

Aligned fibrillar collagen matrices obtained by shear flow deposition

The extracellular matrix in tissues such as bone, tendon and cornea contains ordered, parallel arrays of collagen type I fibrils to fulfil certain functions like resistance to high tensile forces. The collagen fiber size and alignment is believed to influence cell development, migration and proliferation. In order to mimic this alignment on cell culture carriers, a new advantageous technique to align collagen matrices *in vitro* was developed using a microfluidic channel system [1].

The basic experimental setup consisted of a sandwich of casted microfluidic channels in poly(dimethylsiloxane) (PDMS) sealed by a coverslip. To induce and control flow rate the microfluidic channel was connected to a syringe pump by tubing. A collagen solution was pumped through the microfluidic channel. During a defined time of streaming, the formed fibrils get aligned and deposited on the substrate. Depending on the process parameters like concentration and gelation time of the collagen solution, applied flow rate, and kind of substrate collagen matrices varying in orientation, morphology and density could be created.

An increased flow rate resulted in a better orientation of the collagen fibrils whereas the fibril density was slightly reduced. The collagen density could be further controlled by varying the hydrophobicity of the substrates [2]: at hydrophobic substrates almost twice as much adsorbed collagen fibrils than at hydrophilic substrates were observed. Increasing the collagen solution concentration resulted in a higher density of the deposited fibrils on the substrate (see Figure).



Keywords

collagen fibrils
alignment
microfluidics
self-assembly
material properties

Bearbeiter

B. Lanfer
U. Freudenberg
R. Zimmermann
C. Werner

Kooperation

A. Storch,
A. Hermann,
Technische Universität Dresden,
Department of Neurology,

Atomic force micrographs of aligned collagen matrices prepared with varying collagen concentrations resulting in increased fibril length and density with increasing concentration

a) $0.2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ collagen,
b) $0.4 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ collagen,
c) $0.8 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ collagen

Altogether the well established method allows to create various substrates differing in coverage, morphology and orientation of the collagen fibrils. Therefore the collagen matrices could be applied to direct cell attachment, orientation, and migration. To proof this concept human neural stem cells were cultured on the aligned matrices for 6 days. Neurite outgrowth was guided by the aligned collagen fibrils in the direction of the fibrils and followed the fibers upon contact with neurites never leaving the fibers to grow on the surrounding cover slip. The novel approach to control the shape of surface confined collagen I matrices will be further used to systematically explore the impact of matrix structures on the fate of neural progenitors *in vitro*.

[1] B. Lanfer, U. Freudenberg, R. Zimmermann, D. Stamov, V. Körber, C. Werner: *Biomaterials* 29 (2008), pp. 3888-3895

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

Engineered extracellular matrices modulate the expression profile and feeder properties of bone marrow-derived human multipotent mesenchymal stromal cells

Keywords

mesenchymal stem cells
haematopoietic stem cells
extracellular matrix
gene expression
stem cell microenvironment

Bearbeiter

P. Seib
K. Müller
M. Franke
M. Grimmer
M. Bornhäuser
C. Werner

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft
Sonderforschungsbereich 655

Kooperation

Prof. M. Bornhäuser,
Technische Universität Dresden,
Universitätsklinikum

Gastwissenschaftler

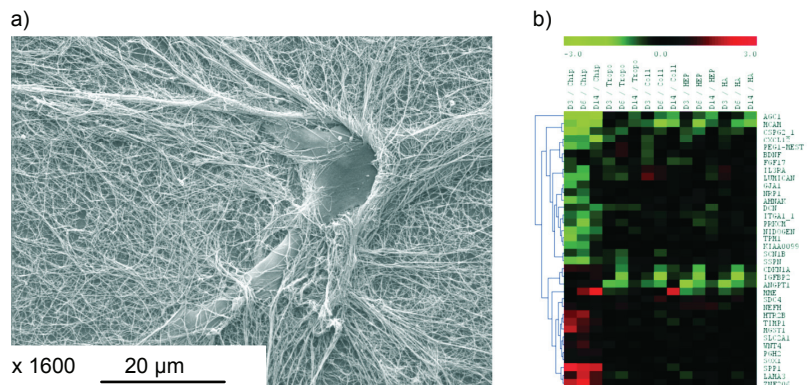
Dr. P. Seib,
Uniklinikum Dresden

Engineered ECM modulate MSC properties.

a) Growth of a single MSC on engineered collagen type I, b) expression profiles of MSCs grown on various engineered ECM substrates

The bone marrow harbours multipotent mesenchymal stromal cells (MSCs) that nurture haematopoietic stem cells (HSCs) [1]. The extracellular matrix (ECM) is an integral part of the bone marrow [1], and the aim of this study was therefore to (a) examine the effect of engineered ECM substrates on MSC gene expression over time, and (b) to determine quantitatively the functional ability of ECM-cultured MSCs to support HSCs.

ECMs were surface immobilised using thin films of maleic anhydride to covalently immobilise tropocollagen or fibrillar collagen type I to the substrate. Where indicated, collagen type I fibrils were supplemented with heparin or hyaluronic acid. All surfaces maintained MSC viability, though cell expansion was ECM dependent. Microarray analysis of MSCs cultured on engineered ECM substrates revealed that culture time, as well as substrate composition, significantly affected expression levels. Based on these studies, it was possible to predict the impact of these substrates on *in-vitro* HSC clonogenicity and self-renewal.



The ability to regulate the expression of stromal factors using engineered ECM is exciting and warrants further studies to identify the ECM components/combinations that maximise the expansion of clonogenic HSCs.

[1] A. Wilson, A. Trump: Nature Reviews Immunology 6 (2006), pp. 93-106

A new approach to embryonic kidney organo-culture

Organoculture of embryonic kidneys plays an important role in research towards a stem cell-based therapy of the renal reflux nephropathy in children. However, the principle of culturing embryonic kidney rudiments has not really changed since the first trails about fifty years ago: kidneys are grown on a supporter (filter), almost in the air, provided with medium from underneath. Using basic principles of interfacial science, we have now struck a new path in culturing embryonic kidney rudiments and perhaps embryonic organs in general, which permits to grow them in the medium, on a (optionally functionalized) solid support, localized by the surface tension. The new strategy of organ culture has several advantages compared to the previously used one: The most obvious benefit is the visibility of the growing organ rudiments. Another virtue is the reduction of the culture medium, especially interesting if expensive or rare additives are used during the culture period. The results obtained demonstrate that our novel culture method has an exceedingly positive influence on the development of the cultured embryonic kidneys, resembling the organ embryogenesis *in-vivo*.

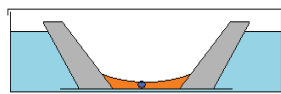


Fig. 1a

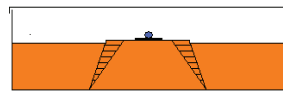


Fig. 1b



Fig. 2a

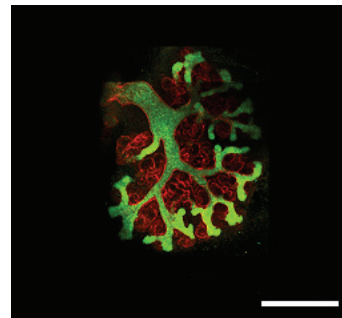
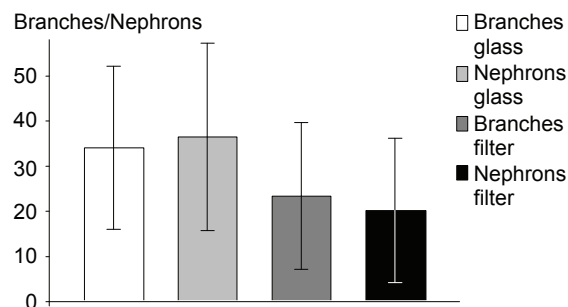


Fig. 2b



Keywords

kidney
metanephros
organ culture
nephrogenesis
glass
tissue culture
explants

Bearbeiter

D.D.R. Sebinger
C. Werner

Förderer

European Union,
"KIDSTEM" Marie Curie Project

Kooperation

M. Unbekandt, J.A. Davis,
University of Edinburgh, UK

Fig. 1:

Sketch of the standard kidney culture set up (b), where an embryonic kidney is placed on top of a filter in contact with the culture medium. Sketch of the glass cover slip kidney culture set up (a) where the embryonic kidney is cultured on a cover slip in a 1 square cm area defined by a silicon ring with a low amount of culture medium. Phosphate buffered saline (PBS) supplemented with antibiotics are used to avoid the drying of the culture medium. (orange: medium, grey: silicon ring, blue: kidney rudiments, turquoise: PBS).

Fig. 2:

(Confocal) laser scanning microscopy (LSM) pictures of example kidneys: a) glass culture, b) filter culture. Staining: ureteric bud branches: calbindin-fluorescein isothiocyanate (FITC), green; nephrons: laminin-tetramethyl rhodamine isothiocyanate (TRITC), red, white scale bar = 500 μ m

Fig. 3:

Differences in the amount of nephrons and branches by comparing the glass and filter culture methods: An increase of 46 % of bud branching and 81 % of nephron formation, compared to the standard filter technique for kidney organ cultivation, has been archived.