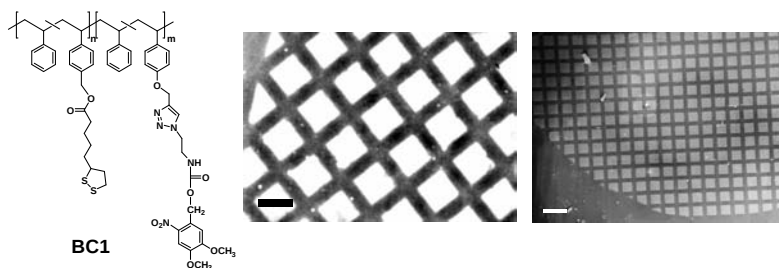


Synthese von photosensitiven Blockcopolymeren zur Herstellung von photostrukturierbaren Filmen

Das Ziel der Arbeit ist die Herstellung von photostrukturierbaren Blockcopolymerfilmen, die es langfristig erlauben, eine hybride Strukturierung über die Kombination von klassischer Lithographie mit der Selbstanordnung von Blockcopolymeren in dünnen Filmen zu realisieren. In einem ersten Schritt wurden Blockcopolymere mit einem Ankerblock und einem funktionellen Block, welcher mit photolabil geschützten Aminogruppen ausgestattet ist, hergestellt. Die Synthese der Polymere beinhaltet eine Kombination aus RAFT-Polymerisation und zwei selektiven polymeranalogen Funktionalisierungsschritten. Abb. 1 zeigt die Struktur des synthetisierten Polymers (BC1), bestehend aus einem Ankerblock und einem funktionellen Block, welcher mit photolabil geschützten Aminogruppen ausgestattet ist. BC1 wurde zur Herstellung von Polymerfilmen auf Goldwafern verwendet. Für den Nachweis der Photostrukturierbarkeit wurden die Filme über ein TEM-Gitter mit einer UV-Lampe bestrahlt, was zur selektiven Freisetzung von Aminogruppen in den bestrahlten Bereichen führte. Mittels Fluoreszenzmarkierung konnte das ortsspezifische Vorhandensein der Aminogruppen nachgewiesen werden (Abb.1). Darüber hinaus konnten ATRP-Initiatoren an den Aminogruppen kovalent angebunden werden, um nachfolgend die Polymerisation des Monomers N-Isopropylacrylamid (NIPAAm) an der Oberfläche zu initiieren. Auf diese Weise gelang es, thermoresponsive Poly-NIPAAm-Bürsten ortsselektiv in den zuvor bestrahlten Bereichen wachsen zu lassen. Abb. 1 zeigt ein entsprechendes Elektronenmikroskopiebild der resultierenden Oberflächen.



Keywords

block copolymers
photopatternable films
self assembled films

Bearbeiter

J. Stadermann
M. Erber
J. Brandt

Kooperation

Dr. M. Mertig, M. Boensch,
Technische Universität Dresden,
Institut für Werkstoffwissenschaft

Abb. 1:
Struktur von BC1 (links), Fluoreszenzmikroskopbild (Mitte, Maßstabsbalken 40 nm) sowie Elektronenmikroskopiebild (rechts, Maßstabsbalken 100 nm) eines lithographisch strukturierten und entsprechend modifizierten (siehe Text) BC1-Polymerfilms auf Gold

Weiterführend wurden Polymersysteme entwickelt, die photolabil geschützte Aminogruppen tragen und ein ausgeprägtes Phasenseparationsverhalten zeigen. Mit diesem Ansatz war es möglich, dünne Polymerfilme herzustellen, die zum einen photostrukturierbar sind und darüber hinaus eine durch Selbstanordnung hervorgerufene Strukturierung im Nanobereich aufweisen. Die Struktur des Blockcopolymers sowie das AFM-Bild eines dünnen Filmes dieses Polymers (BC2) sind in Abb. 2 zu sehen.

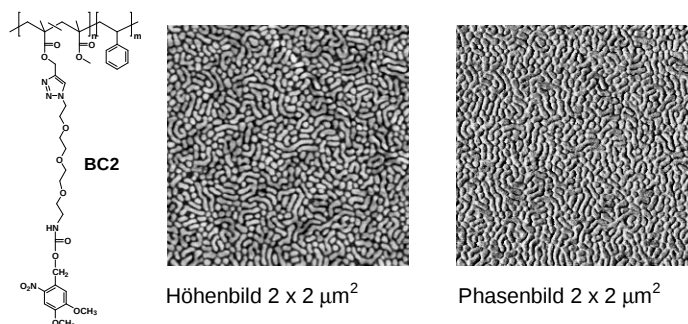


Abb. 2:
Struktur von BC2 und AFM-Aufnahmen eines BC2-Polymerfilmes auf Silica

Keywords

block copolymer template
nanostructured materials
organic/inorganic silica hybrids

Bearbeiter

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

Förderer

Europäische Union, Network of
Excellence NANOFUN-POLY
Deutscher Akademischer Aus-
tauschdienst (Ikyda-Programm)

Fig. 1:

Synthesis of triblock copolymers
PPMA/PAllylMA/PMMA by anionic
polymerization

Kooperation

Prof. P. Pissis,
National Technical University
Athen, Greece
Prof. M. Messori, Dr. R. Taurino,
University Modena and Reggio
Emilia, Italy

Gastwissenschaftler

Prof. P. Pissis, P. Klonos,
National Technical University
Athen, Greece

Fig. 2:

Mean field phase diagram of
PPMA-PAllylMA-PMMA and
PPMA-PHydroxypropylMA-PMMA
triblock copolymers

Arbeitsaufenthalte

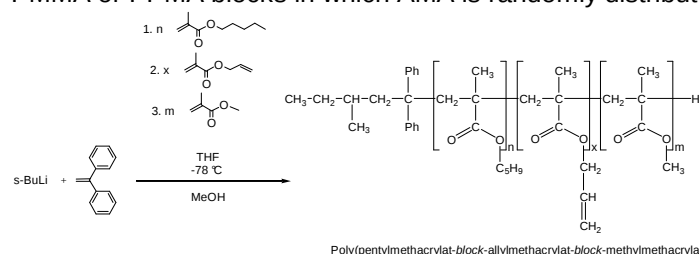
D. Pospiech, F. Näther, S. Ptacek
National Technical University
Athen, Greece
D. Jehnichen, S. Ptacek, P. Friedel,
DESY Hamburg

Fig. 3:

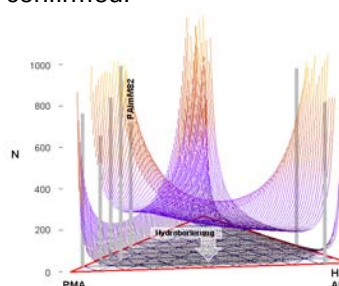
AFM phase images of thin films of
Poly(pentylmethacrylate-co-
hydroxypropylmethacrylate-*b*-
methylmethacrylate), film thickness
90 nm (left), and same block co-
polymer after the sol-gel process
containing silica in one phase, film
thickness 50 nm (right)

Nanostructured block copolymers as templates to generate ordered silica structures

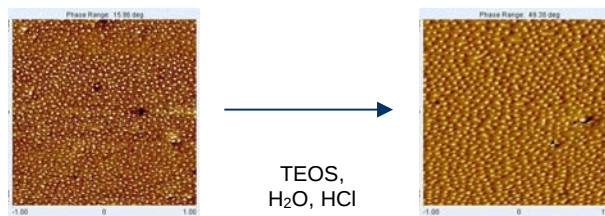
The templating ability of non-functionalized poly(pentylmethacrylate-*b*-methylmethacrylate) diblock copolymers (PPMA/PMMA BCP) to direct silica nanoparticle growth in a sol-gel process in thin films has recently been demonstrated [1]. Direct covalent linkage between silica and BCP enhances the order in such systems further [2]. BCP with a variety of functional groups able to be converted into triethoxysilane groups which can co-react in the sol-gel process were successfully synthesized via sequential anionic polymerization of PMA, allylmethacrylate (AMA) (reported to polymerize via methacrylic double bond [3]) and MMA, yielding PPMA/PAllylMA/PMMA triblocks (Fig. 1), and diblock copolymers with PMMA or PPMA blocks in which AMA is randomly distributed.



Regular phase separation was found by SAXS in bulk and by AFM in thin films. Mean field phase diagrams showed that demixing enhanced strongly after conversion of allyl groups into hydroxypropyl groups (giving the PHMA block) (Fig. 2), which was experimentally confirmed.



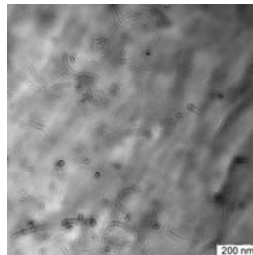
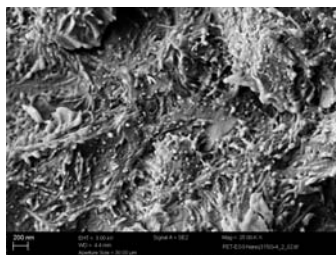
AFM images of block copolymer morphologies before (Fig. 3a) and after (Fig. 3b) sol-gel process with tetraethyl orthosilicate (TEOS) reflect the deposition of nano-silica in the BCP template.



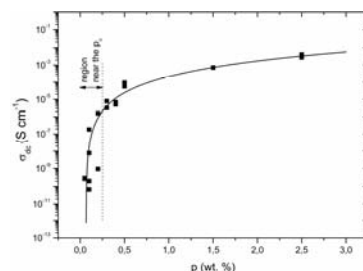
- [1] R. Taurino: Organic-Inorganic hybrid materials by sol-gel process. PhD thesis, University of Perugia, Terni, Italy (2007)
- [2] S. Ptacek: Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere als Template zur Darstellung geordneter Silica-Strukturen. PhD thesis, TU Dresden (2009)
- [3] H. Zhang, E. Ruckenstein: J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 35, (1997), pp. 2901-2906

In-situ synthesis of polyester nanocomposites with carbon nanotubes

The in-situ synthesis of polyester/carbon nanotube nanocomposites has recently attracted attention due to the potentially better adhesion between the nanoobjects and the polymer matrix as compared to melt mixing [1]. Poly(ethylene terephthalate) (PET)/multi-walled carbon nanotube (MWCNT) nanocomposites were prepared to develop polyester materials with high mechanical strength combined with high conductivity at low MWCNT concentrations induced by well-distributed and dispersed CNT. The efficiency of three different methods was examined: in-situ polymerization, direct mixing in the melt and dilution of a 0.5 wt.-% in-situ synthesized masterbatch by melt mixing. The in-situ polycondensation of PET in presence of different amounts of MWCNT worked well and resulted in sufficiently high molar masses up to MWCNT concentrations of 0.5 wt.-%. The morphology of the resulting nanocomposites was inspected by scanning and transmission electron microscopy. An almost comparable distribution and dispersion of MWCNT within the PET matrix was observed in samples of all preparation procedures (Fig. 1).



The electrical properties were characterized by dielectric relaxation spectroscopy. The lowest percolation threshold p_c was found for the in-situ nanocomposites ($p_c \approx 0.065$ wt.-%) and the masterbatch series (p_c : 0.05-0.10 wt.-%), whereas a higher p_c was observed in the melt mixed series (p_c : 0.10-0.20 wt.-%) [2]. The values were significantly lower than literature data in PET/MWCNT systems (0.9 wt.-% in [3]). The antistatic criterion (concentration at $1 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$) was met in the in-situ series at only 0.1 wt.-% MWCNT (ref. [3]: 1 wt.-%). Concluding, the in-situ synthesis appears to be the ideal choice for preparation of electrically conductive polyester nanocomposites with ultralow percolation threshold.



Keywords

in-situ synthesis
polyester
carbon nanotubes
nanocomposites

Bearbeiter

D. Pospiech
A. Korwitz
P. Pötschke
B. Krause
M. Auf der Landwehr
U. Reuter

Förderer

Deutscher Akademischer Austauschdienst (Ikyda-Programm)

Kooperation

Prof. P. Pissis, Dr. E. Logakis,
National Technical University
Athen, Greece
Prof. C. Schick,
Universität Rostock

Fig. 1:

Images of an in-situ polymerized
PET/MWCNT nanocomposite with
0.3 wt.-% CNT

(a) SEM

(b) TEM

Gastwissenschaftler

Prof. P. Pissis, Dr. E. Logakis,
National Technical University
Athen, Greece

Arbeitsaufenthalte

D. Pospiech, F. Näther,
National Technical University
Athen, Greece

Fig. 2:

DC conductivity σ_{dc} vs content of
MWCNT (p) for PET/MWCNT
nanocomposites above the percola-
tion threshold p_c

- [1] A. Nogales, G. Broza, Z. Roslaniec, K. Schulte, I. Sics, B. S. Hsiao: *Macromolecules* 37 (2004), pp. 7669-7672
- [2] E. Logakis, P. Pissis, D. Pospiech, A. Korwitz, B. Krause, U. Reuter, P. Pötschke: Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Europ. Polym. J.* (2010), doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.01.023
- [3] G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, Z. Wang: *Polymer* 47 (2006), pp. 480-488

Keywords

expanded graphite (EG)
polypropylene (PP)
polyethylene (PE)
nanocomposite
electrical conductivity

Bearbeiter

J. Pionteck
M. Kaiser
F. Piana

Förderer

Deutscher Akademischer Aus-
tauschdienst (DAAD):
PPP Slowakei

Kooperation

Dr. M. Omastová, Dr. I. Krupa,
Slowakische Akademie der Wis-
sensschaften, Polymerinstitut, Bra-
tislava

Gastwissenschaftler

Dr. M. Omastová, J. Krajčí,
K. Czaniková
Slowakische Akademie der Wis-
sensschaften, Polymerinstitut Bratis-
lava

Arbeitsaufenthalte

Dr. J. Pionteck, Dr. U. Schulze,
F. Piana,
Slowakische Akademie der Wis-
sensschaften, Polymerinstitut, Bra-
tislava

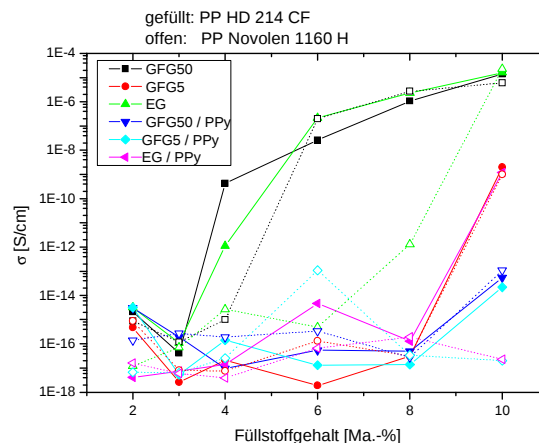
*Elektrische Leitfähigkeit von
PP/Graphit-Kompositen in Abhän-
gigkeit von Graphitstruktur, PP-Typ
und Zusammensetzung (Schmel-
zemischungen, DSM Research
5 cm³ Micro-extruder, 200 °C,
100 U/min, 5 min)*

Expandiertes Graphit als Modifikator der elek- trischen Eigenschaften von Polypropylen

Expandierte Graphite zeichnen sich durch hohe elektrische Leitfähigkeit und ein hohes Aspektverhältnis aus. Damit sollten sie für die antistatische bzw. Leitfähigkeitsausrüstung von isolierenden Polymeren hervorragend geeignet sein. Wir nutzten expandierte Graphite zur Modifizierung der elektrischen Eigenschaften von Polypropylen (PP). Weiterhin wurden die EG mittels elektrisch leitfähigen Polypyrrols (PPy) nasschemisch modifiziert, um deren Verteilung in PP zu verbessern.

Expandierte Graphite der Firma SGL Technologies GmbH in variierender Größe und Verarbeitungsstufe (unbehandelt (EG) bzw. gepresst und anschließend zu 5 µm (GFG5) bzw. 50 µm (GFG50) großen Plättchen zermahlen) wurden morphologisch und bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit charakterisiert. Die elektrische Leitfähigkeit σ der verschiedenen Pulver beträgt ca. 35-42 S·cm⁻¹. Durch nasschemische Modifizierung mit Polypyrrol (PPy, PPy/PP ~ 1) sinkt σ auf Werte von ca. 5-15 S cm⁻¹. Dieser Abfall und die elektronenmikroskopisch beobachtete Morphologie der PPy/Graphit-Komposite deuten auf eine vollständige Bedeckung der expandierten Graphite mit PPy hin.

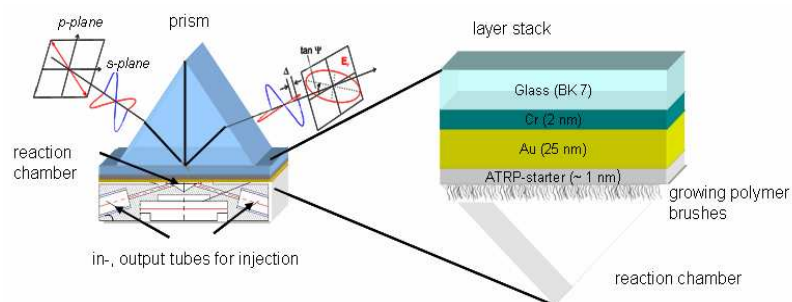
Schmelzegemischte PP/Graphit- bzw. PP/Graphit/PPy-Komposite zeigen erst bei Konzentrationen ab 4 Ma.-% elektrische Leitfähigkeit, wobei die relativ großen GFG50-Plättchen und unbehandeltes EG die höchsten Leitfähigkeiten und geringsten Perkolationsgrenzen ergaben. Tendenziell ist ein niederviskoses PP (HD 214CF, Basell, MFI: 10.2) günstiger zur Erlangung elektrischer Leitfähigkeit als ein höherviskoses PP (Novolen 1106H, Borealis, MFI: 2.83). Die Modifizierung mit PPy brachte keine Verbesserung der Leitfähigkeit, wobei zu beachten ist, dass der effektive Graphitgehalt nur ca. 50 % des Gesamtfüllstoffgehalts ausmacht.



Kompositkuchen, hergestellt aus fein dispergierten EG und 35 µm großen PP-Partikeln (Polysciences), ergeben Leitfähigkeiten bis zu 1 S cm⁻¹ bei 4 Ma.-% EG. Der Kuchen kann zu stabilen Platten unter Erhalt der Leitfähigkeit verpresst werden, die Leitfähigkeit ist jedoch nicht gegen Scherung stabil. Insgesamt wurde ein großer Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die Leitfähigkeit der Komposite registriert.

In-situ monitoring of the growth of poly(N-isopropyl-acrylamide) (PNIPAAm) brushes by means of SPR enhanced ellipsometry

Polymer brushes (specifically tethered polymer chains) with switchable phase transition behaviour, such as polymers on the basis of poly(N-isopropyl-acrylamide) (PNIPAAm) are promising and can be exploited in sensing. In this regard ellipsometry and SPR (surface plasmon resonance) spectroscopy are well established analytical in-situ tools for the brush characterisation. In most applications ellipsometry operates in the external reflection mode. However, its application is limited by the experimental difficulties of the light beam passing through the liquid ambient. For instance, the composition dependent variations of the medium refractive index and local inhomogeneities (turbulences, bubbles) can seriously affect the measurements. Total internal reflection ellipsometry (TIRE) combines the advantages of the accuracy of the spectroscopic ellipsometry with the conveniences of the SPR configuration. Beside the very high sensitivity another great advantage of TIRE is the fact that the light beam does not go through the liquid ambient which permits TIRE measurements in different gaseous and even opaque media by attaching a special cell based on the Kretschmann configuration.



Keywords

SPR
ellipsometry
in-situ monitoring
polymer brush

Bearbeiter

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

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Abb. 1:
Kretschmann configuration with applied layer stack for in-situ monitoring of the growth of PNIPAAm brushes

To allow successful polymer growing a thin, semi-transparent gold layer (necessary for the SPR enhancement) attached on a glass substrate was modified with a suitable bifunctional self-assembled monolayer (SAM), where the surface binding group (thiol) is chosen to match the substrate and an ATRP initiator group to start the polymerization. Polymer growth was achieved by placing the substrate in the TIRE setup and flush the reaction chamber with monomer solution. In contact with the initiator the room temperature ATRP starts immediately. For the first time the synthesis of well defined PNIPAAm brushes using (ATRP) is continuously monitored in situ.

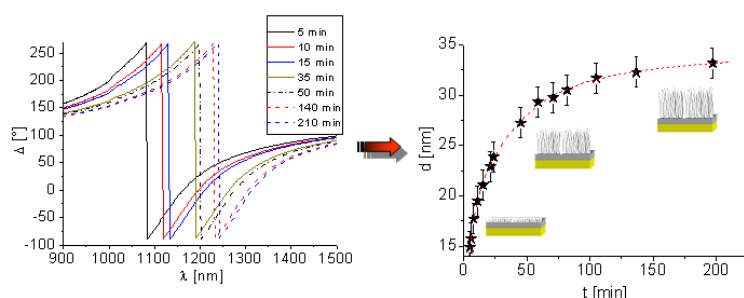


Abb. 2:
A representative series of TIRE $\Delta(\lambda)$ spectra (left) and the corresponding calculated brush thickness as a function of polymerization time

Dendrimers with flexible spacers: Universal behavior and scaling

Keywords

dendrimer
Monte Carlo simulations
flexible spacer
scaling

Bearbeiter

J.-U. Sommer
J. Klos

Acknowledgments

Deutsche Forschungsgemeinschaft
SO-277/2-1

Fig. 1:

Sketch of the idea of spacer-length scaling. Each spacer is considered as an excluded volume blob which is not perturbed by the other spacers and attains its free extension.

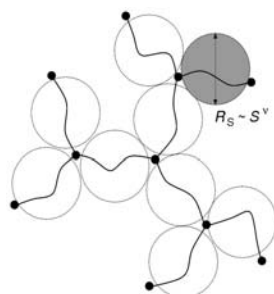


Fig. 1

Dendrimers are regularly branched polymers of exact molecular weight. We have studied dendrimers with flexible spacers of various lengths, S , and number of generations, G , using Monte Carlo simulations (bond fluctuation model). In order to analyze the simulation results we have applied spacer-length scaling which arises naturally from a mean-field approach. Here, spacer-chains are considered as excluded volume blobs attaining their unperturbed conformation

in good solvent up to rather high generations of the dendrimer (Fig. 1.) According to this model, all properties of dendrimers can be described in scale-free variables where the characteristic extension of the spacers $R_S = lS^v$ is taken into account. A striking example is given in Fig. 2, where the monomer distribution around the dendrimer's center of mass is plotted for various generations and spacer lengths. The data collapse for all generations is an excellent proof for spacer-length scaling. Moreover, these plots clearly indicate a dense-core picture which can be directly observed in our simulations by considering the distribution of terminal groups. These groups are distributed throughout the dendrimer,

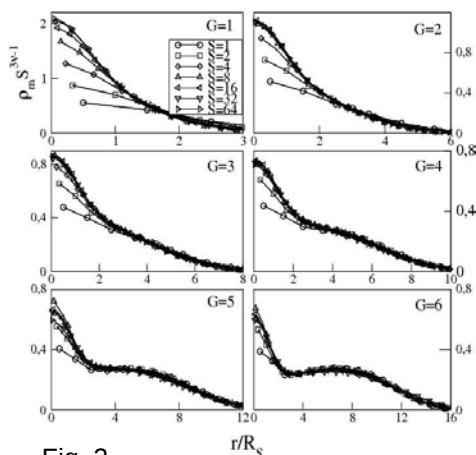


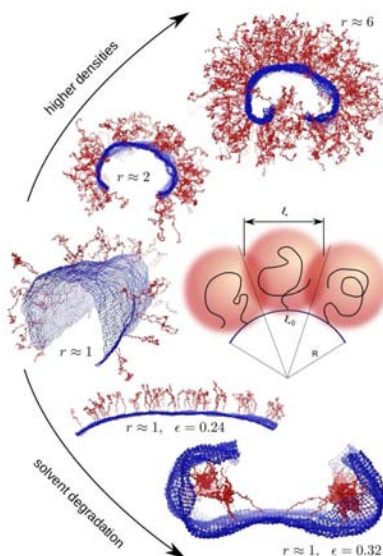
Fig. 2

i.e. *back-folded* (not concentrated on the periphery of the dendrimer). These results are the consequence of the fact that dendrimers with flexible spacers do not fill space densely up to a generation of about eight (for 3-functional branching points). Thus, the conformations are dominated by entropic effects and not by packing of monomers and stretching of spacers. Spacer-length scaling clearly requires that the overall monomer concentration is below the overlap concentration of the spacer molecule. Our results prove that dendrimers with flexible spacer display universal properties which do not depend (up to rescaling) on the actual length of the spacers. Furthermore, the dense-core picture and back-folding of terminal groups is proven for this class of molecules.

- [1] J. Klos, J.-U. Sommer: Properties of dendrimers with flexible spacer-chains: A Monte Carlo study *Macromolecules* 42 (2009), pp. 4878-4886

Polymer decorated tethered membranes: Switchable nano-structures

We have studied tethered flexible membranes with polymer chains grafted to one side using Monte Carlo simulations (bond fluctuation model) and various analytical approaches. Tethered membranes are two-dimensionally connected structures which can be considered as two-dimensional polymers. Without modification such membranes obtain a flat state. Possible realizations are graphene or crosslinked organic films. If such membranes are grafted with polymer chains on one side, spontaneous bending can occur depending on grafting density, chain length and solvent quality. To understand the bending under good solvent conditions we used mean-field and scaling approaches. Both models are based on the assumption that the chains are in a brush-like, stretched state. Then, stretching of the chains can be released by bending the membrane away from the brush-like layer which decreases the local monomer density in the polymer, see upper part of figure. The degree of bending is predicted to depend on the dimensionless grafting density $r = \sigma/\sigma^*$, where σ denotes the number of chains per unit area of the surface and σ^* denotes the threshold



where the grafted chains are on the verge of overlapping. The membranes considered here have a low bending rigidity in the order of $k_B T$, where k_B denotes the Boltzmann constant and T is the absolute temperature. Hence, bending occurs close to overlap threshold $r \approx 1$ of the grafted chains. In this case neither mean-field nor scaling models are valid, which use the concept of stretched chains. In order to understand this regime we have developed an alternative approach using the geometric concept of touching chain-blobs as sketched in the center of the figure. This model gives a good description of the simulation data

in the region of weak bending energies.

All models lead to closed cylindrical membrane-shape at sufficiently high grafting densities, see upper part of the figure. By degrading the solvent quality of the grafted chains, however, the polymer brush collapses. For the case of flexible membranes this leads to a switch in the curvature in order to reduce chain confinement in the collapsed layer. This has been demonstrated in our simulations as shown in the lower part of the figure. Thus, a polymer-decorated membrane can serve as a switchable nano-structure under change of the environment.

Keywords

tethered membrane
grafted chains
brush
mean-field
scaling
thermal solvent

Authors

J.-U. Sommer
M. Werner

Snapshots of decorated membranes under various solvent conditions and grafting densities. The sketch illustrates a blob-model which explains the spontaneous bending of the decorated membrane.

- [1] M. Werner, J.-U. Sommer: Polymer decorated tethered membranes under good and poor solvent conditions, Europ. J. Phys. E in press

Pickering-Emulsionen als Modellsysteme für ölhaltige Abwässer und Schlämme

Keywords

stabilization
flocculation
particles

Bearbeiter

R. Rojas
S. Schwarz
G. Petzold
G. Heinrich

Förderer

Arbeitsgemeinschaft industrieller
Forschungsvereinigungen
DAAD-FUNDAYACUCHO,
Venezuela

Kooperation

Prof. A. Laschewsky,
Dr. J. Bohrisch,
Fraunhofer-Institut für Angewandte
Polymerforschung, Golm

Arbeitsaufenthalt

R. Rojas,
Fa. Ashland, Krefeld

*Stabilität von Pickering-Emulsionen
Kerosin/Wasser (2:8) in Ab-
hängigkeit vom Partikelanteil nach
6 Monaten Standzeit; 3 Minuten
dispergiert, SDS 2 %, Blauton
variabel (0,5 -12,5 %)*

Die sogenannten Pickering-Emulsionen sind in der Regel Wasser-in-Öl-(W/O)-Emulsionen, die durch Feststoffpartikel stabilisiert werden. Sie entstehen oft als unerwünschte Nebenprodukte bei technischen Prozessen, z.B. bei Reinigungsarbeiten an Anlagen und Rohrleitungen, an denen zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten und feine, dispergierte Feststoffpartikel beteiligt sind. Um die demulgierende Wirkung verschiedener Flockungsmittel systematisch untersuchen zu können, wurde ein Modellsystem entwickelt. Der Einfluss verschiedener Parameter wie z. B. Dispergierbedingungen [1], Partikeltyp, Partikelgröße und -verteilung sowie Tensidkonzentration [2] auf die Emulsionsstabilität wurde systematisch untersucht. Bei Verwendung von Kerosin und Wasser als nicht mischbare Komponenten (O/W 2:8) konnte durch Zusatz des Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS) keine stabile Emulsion erzeugt werden, während durch zusätzliche Zugabe des Tonminerals Blauton bei optimaler Dosierung sehr langzeitstabile Systeme entstehen, wie in der Abbildung gezeigt wird. Durch Untersuchung der verschiedenen Wechselwirkungen in dem sehr komplexen System (z. B. Tensid/Blauton sowie Tensid/Blauton in Gegenwart von Kerosin) z. B. mittels Zetapotenzial, Ladung und Oberflächenspannung wurden die Bedingungen für das Erreichen einer stabilen Pickering-Emulsion geklärt. Es ist u. a. nötig, dass

- die kritische Mizellbildungskonzentration des SDS überschritten wurde,
- der Feststoff fein verteilt ist und
- die Teilchen eine möglichst raue Oberfläche besitzen.

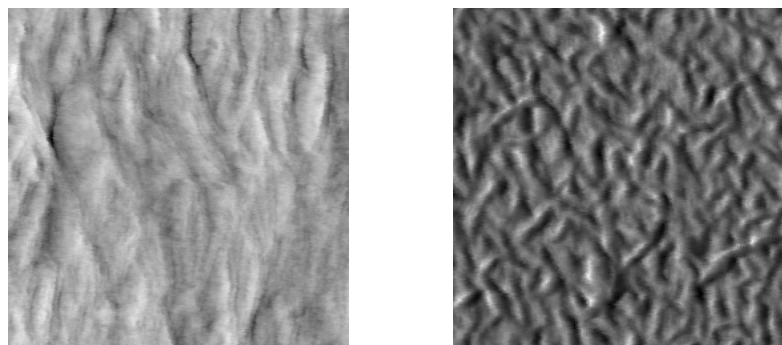


Für die Destabilisierung dieser Pickering-Emulsion sind sowohl kommerzielle synthetische als auch natürliche Polykationen wie z. B. Chitosan geeignet. Die Entmischung der Emulsion kann mit Hilfe der Zentrifugal-Separations-Analyse (ZSA) mit dem LUMiSizer® der L.U.M. GmbH (Deutschland) quantifiziert werden [2]. Bei optimalen Flockungsbedingungen erfolgte die Trennung in drei Phasen: Sedimentation des Feststoffs, Ausbildung der Klarphase und Aufräumung (Anreicherung der leichteren dispergierten Öltröpfchen im oberen Teil) [3].

- [1] G. Petzold, R. Rojas, M. Mende, S. Schwarz: J. Disp. Sci. and Technol. (2009), S. 1216-1222
- [2] R. Rojas, S. Schwarz, G. Petzold, J. Bohrisch, G. Heinrich: Pickering Emulsionen und deren Stabilität, Chem. Ing. Techn. (2009), im Druck
- [3] R. Rojas, S. Schwarz, G. Heinrich, G. Petzold, S. Schütze, J. Bohrisch: Flocculation efficiency of modified water soluble chitosan versus commonly used commercial polyelectrolytes, Carbohydrate Polymers (2009), akzeptiert

Orientierung von Komplexen aus α -helikalem Poly(L-lysin)/Polyanion auf dünnen unidirektional schmelzegezogenen „melt-drawn“ Polyethylenfilmen

Die Orientierung von „melt drawn (md)“-Polyethylen-(PE)-Filmen auf Siliziumträgern und darauf abgeschiedenen anisotropen Komplexen aus α -helikalem Poly(L-Lysin) (α -PLL) und Poly(styrolsulfonat) (PSS) wurde über polarisationsabhängige ATR-FTIR-Spektroskopie in Kombination mit AFM bestimmt [1]. Aus den ATR-FTIR-Daten wird, in Anlehnung an ein früher beschriebenes Verfahren [2], ein Ordnungsparameter S berechnet. S kann Werte von $-1/2$ bis 1 annehmen und sich je nach IR-Bande und deren Dichroismus auf die PE-Kette oder die PLL- α -Helix beziehen. Abb. 1 zeigt das AFM-Bild eines md-PE-Films, dessen Polymerketten einen Ordnungsparameter $S \approx 0.4 \pm 0.1$ bezogen auf die Zugrichtung aufweisen. In der Abb. 2 sieht man das AFM-Bild eines darauf abgeschiedenen α -PLL/PSS-Films, dessen PLL- α -Helices einen Ordnungsparameter $S \approx 0.8 \pm 0.1$ bezogen auf die Normale zur Zugrichtung aufweisen.



Zugrichtung des PE-Films

Abb. 1

Abb. 2

Aus diesen Daten wurde geschlossen, dass die CH_2 -Ketten der md-PE-Filme eine hohe parallele Orientierung zur Zugrichtung aufweisen. Dabei werden PE-Lamellen lotrecht zur Zugrichtung ausgerichtet, was zu einer definierten Abfolge von amorphen (Falten, Schlaufen, Enden) und kristallinen Strukturbereichen führen kann. Werden anisotrope Komplexe aus α -PLL/PSS auf diesem texturierten PE-Film abgeschieden, richten diese sich in Richtung der Lamellenorientierung aus, also ebenfalls senkrecht zur Zugrichtung. Interessanterweise handelt es sich dabei um die gleiche Orientierung, welche für α -PLL/Polyanion – Komplexe erhalten wurde, wenn ein Siliziumsubstrat entsprechend mechanisch (Rillen) unidirektional texturiert („scratched“) wurde [2, 3]. Diese Templateigenschaft von md-PE-Filmen sowie „scratched“ Siliziumkristallen auf biomolekulare Assoziate soll im Weiteren zur Generierung anisotroper Zellstrukturen auf Oberflächen genutzt werden.

- [1] T. F. Keller, J. T. Zhang, K. D. Jandt, M. Müller, W. Ouyang: Orientation of poly(L-lysine) based polyelectrolyte complexes on unidirectionally melt-drawn ultra-thin poly(ethylene) films, *Langmuir* (2009), submitted
- [2] M. Müller, B. Keßler, K. Lunkwitz: *J. Phys. Chem. B*, 107 (32) (2003), pp. 8189-8197
- [3] M. Müller: *Biomacromolecules*, 2(1) (2001), pp. 262-269

Keywords

melt drawn polyethylene (PE)
poly-(L-lysine) (PLL)
attenuated total reflection Fourier
transform infrared spectroscopy
(ATR-FTIR)
atomic force microscopy (AFM)
polymer orientation

Bearbeiter

M. Müller
W. Ouyang

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft
(Sino-German-Cooperation)

Kooperation

Prof. K. D. Jandt, Dr. T. Keller,
Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Institut für Materialwissenschaft
und Werkstofftechnologie

Abb. 1:

AFM-Bild ($1 \times 1 \mu\text{m}$) eines
md-PE-Films

Abb. 2:

AFM-Bild ($1 \times 1 \mu\text{m}$) einer
darauf abgeschiedenen
 α -PLL/PSS-Schicht

Gegenionenkondensation an globulären Molekülen

Keywords

effective charge
counterion condensation
dendrimers

Bearbeiter

U. Scheler
U. Böhme
B. Hänel
A. Klenge

Förderer

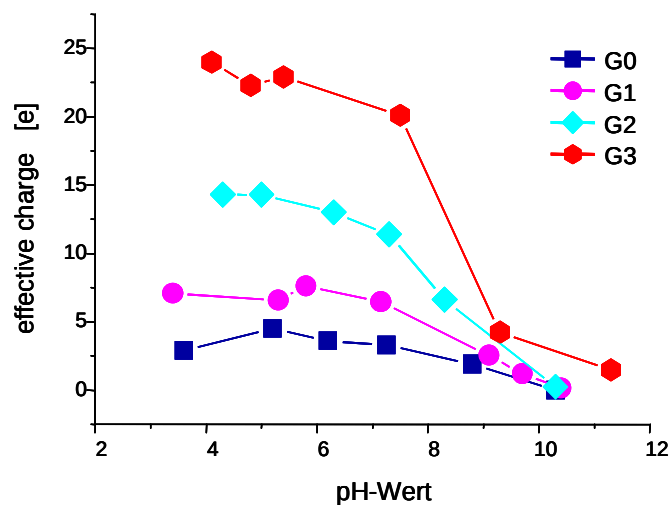
Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation

Prof. C. Holm,
Frankfurt Institute for Advanced
Studies
Prof. R. Winkler,
Forschungszentrum Jülich

Effektive Ladung von PAMAM-Dendrimern als Funktion des pH-Wertes

Die Ladungsdichte an geladenen Makromolekülen ist so groß, dass die thermische Energie der Gegenionen nicht ausreicht, um das elektrische Feld des Makromoleküls zu verlassen. Kondensierte Gegenionen reduzieren die effektive Ladung und damit das elektrische Feld, welches die verbleibenden freien Gegenionen erfahren [1]. Die effektive Ladung von Molekülen wurde modellfrei aus der Kombination von Diffusions- und Elektrophorese-NMR bestimmt und mit Simulationen verglichen [2, 3].



Als Modelle für globuläre Moleküle wurden Proteine [3] und Dendrimere eingesetzt. Die Dendrimere bieten den Vorteil, dass nur primäre und sekundäre Aminogruppen als geladene Gruppen vorkommen, deren Protonierung (Ladung) mit abnehmendem pH-Wert wurde im ^1H NMR-Spektrum beobachtet. Während die aus dem ^1H NMR-Spektrum bestimmte nominelle Ladung bis pH=3 zunahm, blieb die effektive Ladung ab pH=7 konstant. Obwohl die funktionellen Gruppen geladen wurden, können sich die Gegenionen nicht frei in der Lösung bewegen, die effektive Ladung wird durch kondensierte Gegenionen abgeschwächt. Der Anteil kondensierter Gegenionen wächst mit der Größe der Moleküle bis zu ca. 70 %.

[1] U. Scheler: Current Opinion in Colloid & Interface Science 14 (2009), S. 212-215

[2] U. Böhme, U. Scheler: Macromol. Chem. Phys. 208 (2007), S. 2254-2257

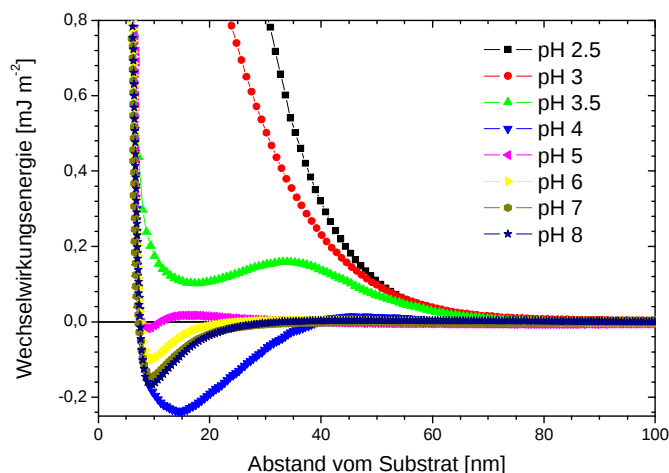
[3] K. Grass, U. Böhme, U. Scheler, H. Cottet, Ch. Holm: Phys. Rev. Lett. 100 (2008), S. 096104

[4] U. Böhme, U. Scheler: Chem. Phys. Lett. 435 (2007), S. 342-345

Steuerung der Wechselwirkungskräfte zwischen kolloidalen Partikeln und Polyelektrolytbürsten durch Variation des pH-Werts und der Salzkonzentration von wässrigen Lösungen

Polyelektrolytbürsten, d. h. dünne Schichten aus auf ein Substrat gepfropften geladenen Polymermolekülen, sind neue Materialien zur Herstellung adaptiver Oberflächen. Sie verändern ihre Eigenschaften in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Salzkonzentration eines sie umgebenden wässrigen Mediums. Dieser Effekt wird genutzt, um Kolloidpartikel zu immobilisieren oder die Adsorption von Proteinen zu steuern [1, 2].

Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM) die Wechselwirkungskräfte zwischen Polyelektrolytbürsten und kolloidalen Partikeln in KCl-Lösungen als Funktion des Abstands zu messen. pH-Wert und Salzkonzentration der Lösung wurden systematisch variiert. Die Messungen ergaben, dass die Art der Wechselwirkung von der Quellung der Bürste und von den elektrischen Eigenschaften der wechselwirkenden Oberfläche abhängt [3]. Die Abbildung zeigt Energie-Abstands-Kurven, gemessen zwischen einer Poly-2-vinylpyridin-Bürste und einer SiO₂-Kugel in 10⁻³-molarer KCl-Lösung. Bei pH 2,5 bis 3 ist die Bürste gequollen und übt eine starke sterische Abstoßung auf die SiO₂-Kugel aus. Wird der pH-Wert erhöht, überwiegen Anziehungskräfte – zunächst wegen der unterschiedlichen Ladung der Oberflächen, bei pH > 6 aufgrund spezifischer Wechselwirkungen zwischen der ungeladenen, kollabierten Bürste und der SiO₂-Kugel. Ein ähnliches Umschalten von repulsiven zu attraktiven Kräften wurde auch bei anderen Bürsten und Partikeln bei pH-Werten gefunden, bei denen diese eine unterschiedliche elektrische Ladung aufwiesen [4]. Zwischen gleichnamig geladenen Bürsten und Partikeln wurden dagegen nur abstoßende Kräfte beobachtet [3, 4].



Keywords

interaction forces
colloidal probe technique
polyelectrolyte brush
colloidal particles

Bearbeiter

A. Drechsler
A. Synytska
P. Uhlmann
M. Stamm

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation

Prof. F. Kremer, Dr. M. M. Elmahdy,
Universität Leipzig

Wechselwirkungsenergien, gemessen zwischen einer Poly-2-vinylpyridin-Bürste und einer SiO₂-Kugel ($R=2,4 \mu\text{m}$) in 10⁻³-molarer KCl-Lösung bei steigendem pH-Wert

- [1] S. Gupta, P. Uhlmann, M. Agrawal, S. Chapuis, U. Oertel, M. Stamm: *Macromolecules* 41 (2008), pp. 2874–2879
- [2] P. Uhlmann, N. Houbenov, N. Brenner, K. Grundke, S. Burkert, M. Stamm: *Langmuir* 23 (2007), pp. 57-64
- [3] A. Drechsler, A. Synytska, P. Uhlmann, M. M. Elmahdy, M. Stamm, F. Kremer: Interaction forces between colloidal silica particles and annealed polyelectrolyte brushes at varying pH and salt concentration, *Langmuir*, Article ASAP, DOI: 10.1021/la904103z
- [4] A. Drechsler, A. Synytska, P. Uhlmann, M. Stamm, F. Kremer: Measurement of the interaction forces between different colloidal particles and a weak polyacid brush at varying pH, *Colloids Surf. A*, eingereicht

Hydrophobe Chitosanpartikel

Keywords

chitosan
grafting reactions
super-hydrophobicity
Wilhelmy technique
XPS

Bearbeiter

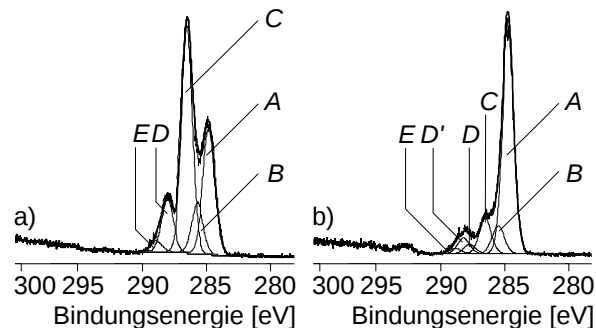
K. Fink
S. Höhne
F. Simon
M. Müller
D. Pleul
K. W. Stöckelhuber

Kooperation

Prof. S. Spange,
Technische Universität Chemnitz,
Lehrstuhl für Polymerenchemie
Prof. A. Heppe,
BioLog Biotechnologie und Logistik
GmbH, Halle-Queis

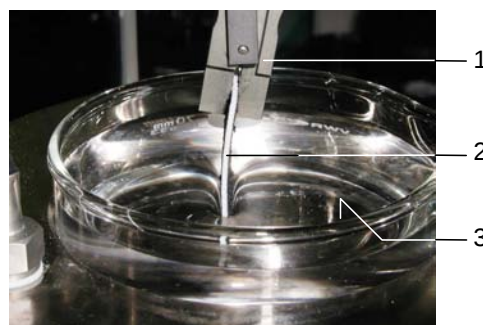
Bei vielen technischen Anwendungen ist die Einstellung bestimmter Oberflächeneigenschaften von großer Bedeutung. Dabei rücken immer häufiger inverse Benetzungsphänomene in den Mittelpunkt des Interesses. Chitosan, ein Chitinabkömmling, hat neben vielen vorteilhaften Eigenschaften (z.B. Nachhaltigkeit und Biokompatibilität) auch ausgezeichnete filmbildende Eigenschaften. Zusammen mit seinem hohen Gehalt an freien Aminogruppen, die ihm eine hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen verleihen, ist es daher besonders für Oberflächenmodifizierungen geeignet. Gegenüber Carbonylverbindungen wie Aldehyden und Carbonsäurederivaten erwiesen sich die Aminogruppen des Chitosans als leicht zugänglich und äußerst reaktiv. Durch homogene Reaktionsführung wurden sehr hohe Funktionalisierungsgrade am Chitosan realisiert. Modifizierungen in Suspensionen bewirkten dagegen eine ausschließliche Funktionalisierung oberflächennaher Bereiche der Partikel, sodass sowohl die Polarität als auch das Benetzungsverhalten der Partikel gezielt beeinflusst werden konnten. So führte die Kondensation von Poly(octadecen-*alt*-maleinsäureanhydrid) (POMA) an der hydrophilen Chitosanoberfläche zu ultrahydrophoben Oberflächeneigenschaften. Mit Hilfe der Infrarot-, NMR- und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) wurden die Bindungsstrukturen der hergestellten Chitosanderivate untersucht (Abb. 1) und die Funktionalisierungsgrade bestimmt.

Abb. 1:
Energieaufgelöste C 1s XPS-Spektren von unmodifiziertem Chitosan (a) und von Chitosan nach einer Oberflächenmodifizierung mit POMA. Der Komponentenpeak D' zeigt die Bildung von Amiden bzw. Imiden infolge des Graftings von POMA.



Quantitative Untersuchungen zum Benetzungsverhalten der modifizierten Chitosanpartikel wurden mit Hilfe einer speziell für pulverförmige Feststoffe entwickelten Kontaktwinkelmessmethode nach Wilhelmy durchgeführt (Abb. 2).

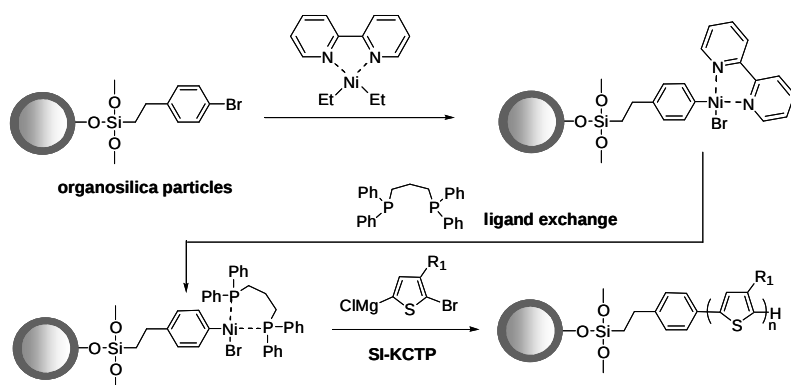
Abb. 2:
Benetzungsmessungen an einem Film aus oberflächenmodifizierten Chitosanpartikeln. (1) Mit einer Mikrowaage verbundener Probenhalter, (2) Filmstreifen mit POMA-modifizierten Chitosanpartikeln, (3) Wasser als Testflüssigkeit. Die hydrophoben Eigenschaften der Chitosanpartikel werden gut am sich ausbildenden Meniskus der Testflüssigkeit sichtbar.



K. Fink, S. Höhne, S. Spange, F. Simon, F.: J. Adhesion Sci. Techn. 23 (2009), S. 297-315

Conjugated polymers by surface/site initiated chain-growth Kumada polycondensation

Performances of thin-film devices, e. g. solar cells, based on π -conjugated polymers (CPs) are strongly dependent on the organization of the polymer molecules and their interactions with other constituents in the multicomponent devices. With these regards, new nanostructured hybrid materials based on CPs are strongly desired but their synthesis remains a challenge. We developed a new strategy in the engineering of nanostructured hybrids between conjugated polymer and inorganic materials via quasi-living surface-initiated Suzuki [1] and Kumada [2] catalyst-transfer polycondensations (SI-KCTP). Poly(3-hexylthiophene), P3HT, a benchmark material for organic electronics, was selectively grown by SI-KCTP from planar surfaces [2], block copolymer patterns [3] or from (nano)particles surfaces [4]. In the latter case, the surface-initiated polycondensation resulted in hairy (nano)particles with end-tethered P3HT chains.



Densely grafted P3HT chains exhibit strongly altered optical properties compared to the untethered counterparts (red shift and vibronic fine structure in absorption and fluorescence spectra), as a result of efficient planarization and chain aggregation. These effects are observed in solvents that are normally recognized as good solvents for P3HT. We attribute this to strong interchain interactions within densely grafted P3HT chains, which can be tuned by changing the surface curvature (or size) of the supporting particle. The hairy P3HT nanoparticles were successfully applied in bulk heterojunction solar cells [4]. Current efforts are focused on further development of the SI-KCTP method and its application for preparation of new materials with improved properties for utilization in solar cells.

- [1] V. Senkovskyy, N. Khanduyeva, H. Komber, U. Oertel, M. Stamm, D. Kuckling, A. Kiri: J. Am. Chem. Soc. 129 (2007), pp. 6626-6632
- [2] T. Beryozkina, K. Boyko, N. Khanduyeva, V. Senkovskyy, M. Horecha, U. Oertel, F. Simon, H. Komber, M. Stamm, A. Kiri: Angew. Chem. 48 (2009), pp. 2695-2698
- [3] N. Khanduyeva, V. Senkovskyy, T. Beryozkina, M. Horecha, M. Stamm, C. Uhrich, M. Riede, K. Leo, A. Kiri: J. Am. Chem. Soc. 131, (2009), pp. 153-161
- [4] V. Senkovskyy, R. Tkachov, T. Beryozkina, H. Komber, U. Oertel, M. Horecha, V. Bocharova, M. Stamm, S. A. Gevorgyan, F. C. Krebs, A. Kiri: J. Am. Chem. Soc. 131 (2009), pp. 16445-16453

Keywords

conjugated polymer
surface-initiated polymerization
chain-growth polycondensation
photovoltaics

Bearbeiter

V. Senkovskyy
K. Boyko
H. Komber
U. Oertel
M. Horecha
F. Simon
M. Stamm
A. Kiri

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation

Dr. F. Krebs, S. Gevorgyan,
Risø National Laboratory for
Sustainable Energy,
Technical University of Denmark

Gastwissenschaftler

Dr. R. Tkachov,
University of Luhansk, Ukraine
Dr. T. Beryozkina,
Kharkov Nationals University,
Ukraine

Abb.1:

Preparation of hairy P3HT particles
via surface-initiated Kumada
catalyst-transfer polycondensation

NMR order parameters in highly entangled polymer networks

Keywords

polymer networks
entanglements
nuclear magnetic resonance
segmental order

Authors

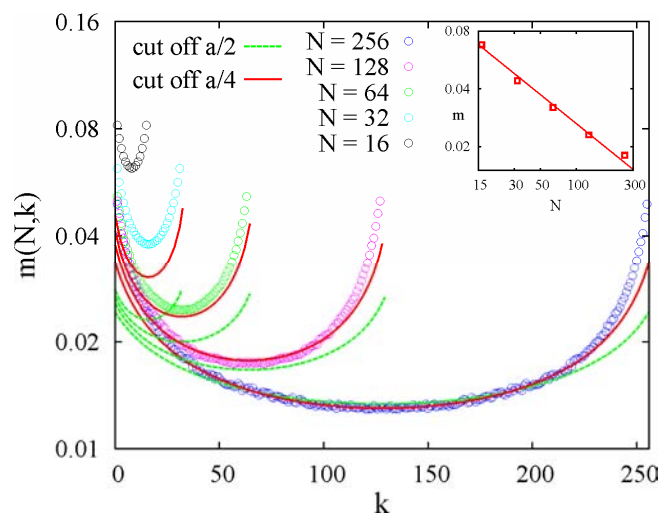
M. Lang
J.-U. Sommer

Cooperation

Prof. K. Saalwächter,
Universität Halle-Wittenberg
Prof. M. Rubinstein,
University of North Carolina
Dr. S. Panyukov,
Lebedev Institute of Science
Moskau

Tube models for polymer entanglements were used recently [1] to compute segment fluctuations and segmental order parameters in polymer networks. The latter is essential for interpreting nuclear magnetic resonance (NMR) data of entangled polymer networks. The sliding motion of segmental order along the tube axis leads to non-homogeneous reduction of segmental order along the chain. For network strands of length N much larger than the entanglement length N_e , the average segmental order decreases as $m \sim (N_e N)^{-1/2}$ in marked contrast to the contribution of entanglements to network elasticity ($\sim 1/N_e$). As consequence, network modulus is not proportional to segmental order in entangled polymer networks. It is important to note that this difference is no violation of the stress optical rule, but arises instead from the different definitions of segmental order as time average of individual bond orientations and stress, which is defined via the ensemble average of instantaneous forces in the samples. Another intriguing aspect of our model is the prediction of a non-homogeneous distribution of the segmental order along the network chains. This result is also qualitatively different to classical models of segmental order parameters in polymer networks. This effect had been observed in previous simulations [2] and was explained and tested in detail in the present work.

We have carried our extensive computer simulations on end-linked polymer networks with various precursor chain lengths using the bond fluctuation model. Both average segmental order and the distribution of order along the chains agree well with the theoretical predictions. Additionally, it could be shown that the tube potential confining the chains is rearranging on a time scale longer than the relaxation time of entangled strands. This is caused by network defects that can freely reorient and sections of active strands that fluctuate along the tube contour. In our theory, this can be expressed by a cut off length that drops below half of the tube diameter a as shown in the figure below.



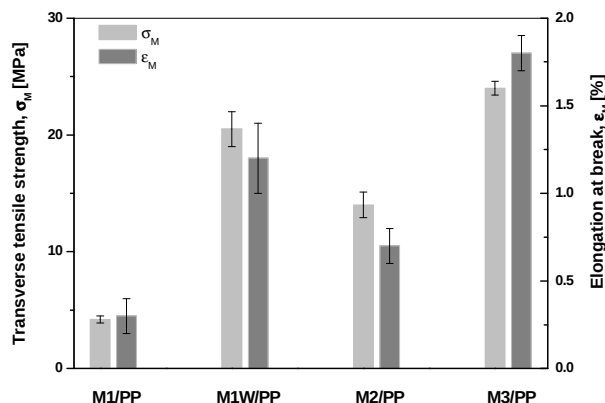
Segmental order parameter, m , in end-linked networks of monodisperse chains of N monomers is shown as function of bond index k along the chains. The insert shows the average segmental order as a function of chain length.

- [1] M. Lang & J.-U. Sommer, submitted
- [2] J.-U. Sommer, K. Saalwächter: European Phys. Journ. E 18 (2005), pp. 167-182

Influence of sizing components application on the properties of glass fibres and corresponding polypropylene composites

The interphase between the reinforcing glass fibre (GF) and the polymer matrix plays an important role in the performance of final composite materials [1]. The interphase is formed by the interdiffusion of sizing and matrix. In order to have a better understanding of the formation of sizing layer and its influences, silane coupling agent and polymeric film former were applied sequentially on as-spun GF at different stages as shown in the *table* in comparison with application in one stage in the industrial process. Applying γ -APS solution at the first stage with increased applicator roll rotation speed and applying polypropylene (PP) film former dispersion at the second stage (M1W) yielded unidirectional GF/PP composite with comparable mechanical properties like one stage sizing application of whole sizing formulation (M3) while the M1W has a lower LOI value. On the other hand, due to the high surface tension of γ -APS solution, a rougher surface was obtained for M1 indicating the dewetting of pre-adsorbed γ -APS layer when γ -APS solution was applied at the first stage. Hence a lower transverse tensile strength was determined using standard applicator roll speed. The detrimental effect of the dewetting can be counteracted by increasing the uptake of γ -APS. Applying PP dispersion at the first stage (M2), out of expectation, resulted in improved transverse tensile strength compared with M1, even though the uptake of γ -APS was very low at the second stage, as proven by XPS investigation. This is indicative of the importance of the formation of interpenetrating network of PP and polysiloxane.

GF	Sizing components application		LOI ^a (%)	Rms ^b [nm]	IEP ^c
	1st stage	2nd stage			
M1	γ -APS	film former	0.30	16.1±7.2	3.6
M1W	γ -APS ^d	film former	0.37	18.6±2.7	4.6
M2	film former	γ -APS	0.30	4.9±1.5	3.6
M3	film former + γ -APS		0.54	5.8±1.8	4.6



[1] J.-K. Kim, Y.-W. Mai.: Compos. Sci. Technol. 41 (1991), pp. 333-378

Keywords

polypropylene
polymer-matrix composites
glass fibres
interfacial strength
surface treatments

Bearbeiter

R.-C. Zhuang
R. Plonka
J.-W. Liu
E. Mäder

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft
(SFB 639)
Johns Manville Technical Center

Kooperation

Technische Universität Dresden
T. Burghardt,
Johns Manville Technical Center

Sizing components application technology and summary of surface properties of sized model glass fibres

a) loss-on-ignition

b) root mean square roughness

c) isoelectric point

d) increased applicator roll rotation speed

Transverse tensile strength and elongation at break of unidirectional GF/PP composites in dependence of sizing components application according to the detailed information in the table

Keywords

recycling
polyamides
extrusion
impact resistance

Bearbeiter

F. Taeger
I. Hasselhorst

Förderer

Bundesministerium für Wirtschaft
über AiF;
Förderprogramm PRO INNO II

Kooperation

W. Kimmel GmbH & Co. KG,
ERZ Entsorgung und Recycling
Zwickau GmbH

Reaktionsmechanismus zur Kompatibilisierung

Rkt.1: Hydrolyse der Ethoxysilan-
gruppen;
Rkt.2: Reaktive Verknüpfung der
Epoxidgruppe des GOPS mit den
Aminoendgruppen des PA
Rkt.3: Kondensation zwischen
aktivierter Silikonkomponente und
der Silanolgruppe des GOPS

Abb. 1:

- a) Airbag
b) Schredderfraktion
c) trocken- und kaltschlagzähes
Polyamid-Granulat

Abb. 2:

Charpy-Kerbschlagzähigkeiten

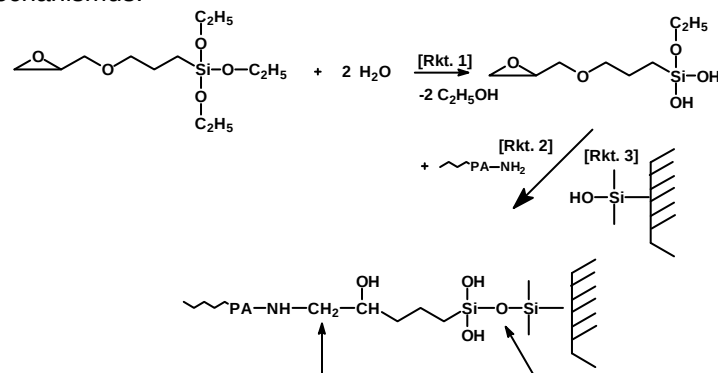
- a) T 23 °C/trocken
b) T -30 °C/trocken

- A) PA 6.6 (Literaturwert)
B) Airbagsubstrat (1 x extrudiert)
C) Compounds aus 90 % PA 6.6
und 10 % Silikon, modifiziert mit
GOPS
D) Produkte analog C aus der
scale-up-Phase bei der Kimmel
GmbH, Sebnitz

Recycling von siliconbeschichteten PA-Airbag- materialien – Entwicklung von schlagzähmodifi- ziertem Polyamid 6.6 durch reaktive Verarbei- tung

Verschiedene Fraktionen aus dem Airbag- und Fahrzeugrecycling wurden zusammengeführt und daraus ein hochwertiges Produkt auf der Basis eines spritzgießfähigen Kunststoffgranulates entwickelt. Auf Grund der Zusammensetzung der Recyclate (Zweikomponentensysteme aus dem thermoplastischen Kunststoff PA 6.6 und einem vernetzten Silikongummi) war das Entwicklungskonzept in Richtung eines trocken- und kaltschlagzäh modifizierten Polyamides ausgerichtet.

Durch Zusatz von 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan (GOPS) gelang die chemische Kopplung zwischen Polyamid-Matrix (PA) und der Silikonkomponente und damit die Kompatibilisierung während eines optimierten reaktiven Extrusionsprozesses nach folgendem Mechanismus:



a)



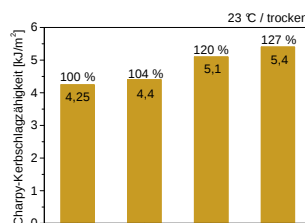
b)



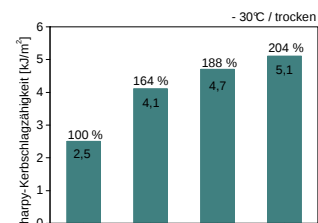
c)

Innovative Vorteile

- Eine aufwändige, kostenintensive (ggf. technisch unmögliche) Trennung der Materialkomponenten ist nicht erforderlich.
- Durch das entwickelte Recyclingverfahren einschließlich der Modifizierung des Stoffsystems werden wirtschaftlich relevante Produkte mit hochwertigen Materialeigenschaften erhalten.
- Die Trocken- und Kaltschlagzähigkeiten der Materialien sind gegenüber industrieller Neuware auf etwa 125 bis 200 % verbessert, obwohl es sich um Werkstoffe auf Basis eines Recyclats handelt.



a)



b)

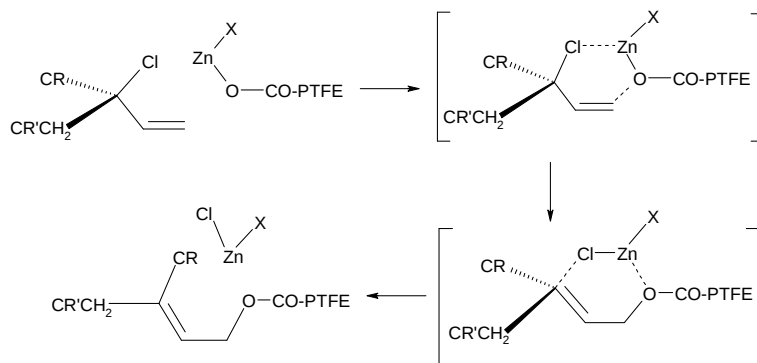
Mechanismus zur Herstellung von chemisch gekoppelten Polychloropren-PTFE-Materialien

Polychloropren (CR) wird als Spezialelastomer in zahlreichen technischen Anwendungen eingesetzt. Hinsichtlich des Vulkanisationsmechanismus nimmt CR unter den Elastomeren eine Sonderstellung ein - die Vulkanisation erfolgt nicht durch Schwefel oder Peroxide, sondern wird mittels ZnO und MgO (meist in Gegenwart eines Vulkanisationsbeschleunigers) durchgeführt [1].

Die Einarbeitung von PTFE in Materialien ohne eine chemische Kompatibilisierung führt zu physikalischen Blends. Die eingelagerten PTFE-Partikel bilden Störstellen, die meist eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bewirken.

Die Schmelzeverarbeitung von Polychloropren (CR) mit PTFE-Nanopulver (L100X, Solvay), das in Gegenwart von Luftsauerstoff elektronenbestrahlt wurde, führte dagegen zur signifikanten Verbesserung von mechanischen Eigenschaften wie E-Modul, Härte und Rückprallelastizität (rebound resilience) und auch zu verbesserten dynamisch-mechanischen Eigenschaften.

Im Vergleich zu unbestrahltem L100X wiesen die mit 500 kGy elektronenbestrahlten Produkte elektronenmikroskopisch (TEM) keine „klaren“ Grenzflächen auf. Die Verbesserung der Eigenschaften wurde auf eine chemische Kopplung und Kompatibilisierung zwischen der CR-Matrix und dem PTFE zurückgeführt. Nach der Abtrennung der löslichen CR-Anteile waren IR-spektroskopisch CR-Reste am PTFE nachweisbar, was indirekt die chemische Kopplung belegte. Basierend auf diesen Ergebnissen wird folgender Reaktionsmechanismus zur Kopplung von CR mit carbon-säurefunktionalisiertem PTFE postuliert:



Die als Zn-Salz aktivierte Carbonsäuregruppe des bestrahlten PTFE tritt mit der 1,2-Struktureinheit der CR-Polymerkette in Wechselwirkung und bildet einen zyklischen Übergangszustand. Nach einer Bindungsumlagerung und Eliminierung des ZnClX liegt das CR mit dem PTFE über eine Esterbindung gekoppelt vor [2, 3]. Wie bei Perfluoralkylcarbonsäureestern allgemein bekannt, ist diese Bindung nur begrenzt hydrolysestabil.

Mit diesem Mechanismus ist nicht nur die chemische Kompatibilisierung erklärbar, übertragen lässt sich mit diesem Reaktionsmechanismus auch die CR-Vulkanisation neu beschreiben. Ferner kann er für die gezielte Modifizierung von CR angewandt werden.

Keywords

polychloroprene PTFE materials
compatibilization mechanism
CR PTFE compatibilization

Bearbeiter

D. Lehmann
M. Sohail Khan
U. Gohs
G. Heinrich

Abb. 1:
Mechanismus zur chemischen
Kopplung/Kompatibilisierung von
CR mit funktionalisiertem PTFE

- [1] W. Hofmann: Rubber Technology Handbook, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1989
- [2] M. Sohail Khan: Dissertation TU Dresden 2008
- [3] M. Sohail Khan, D. Lehmann, G. Heinrich: Acta Materialia 57 (2009), S. 4882-4890

Bestimmung der Verteilbarkeit verschiedener CNT in wässriger Tensidlösung

Keywords

carbon nanotubes
dispersability
electrical percolation threshold

Bearbeiter

B. Krause
G. Petzold
M. Mende
P. Pötschke
C. Goltzsche

Kooperation

D. Lerche,
L.U.M. GmbH Berlin

Für industrielle Anwendungen von Polymerkompositen mit Kohlenstoffnanoröhren (CNT) werden bevorzugt Schmelzeinarbeitungsverfahren verwendet. Dabei ist die Vereinzelung und gleichmäßige Verteilung der Nanopartikel eine essentielle Voraussetzung, um das Potential der Nanopartikel nutzen zu können. Agglomerate von Nanopartikeln erhöhen nicht nur die elektrische Perkolationskonzentration, sondern liefern auch Störstellen bei mechanischer Belastung.

Die Untersuchung des elektrischen Perkolationsverhaltens von CNT in Polymeren ist relativ aufwändig. Daher ist es wünschenswert, das Dispergierverhalten der Nanomaterialien im Vorfeld charakterisieren zu können. Dazu wurden CNT in eine tensidhaltige Lösung eingebracht, mit Hilfe von Ultraschall dispergiert und deren Sedimentationsverhalten im Zentrifugalfeld in der analytischen Zentrifuge LUMiFuge® (L.U.M. GmbH) untersucht [1].

Es konnte gezeigt werden, dass eine Korrelation zwischen der Stabilität der wässrigen CNT-Dispersionen und der elektrischen Perkolationskonzentration im Thermoplast besteht. Je höher die Stabilität der vereinzelt tensidbenetzten Nanoröhren in der Lösung war, desto geringer war die elektrische Perkolationskonzentration. Eine stabile CNT-Dispersion ist durch einen geringen Anstieg der integralen Transmission während der Sedimentation gekennzeichnet. Für die CNT-Proben CNT1, CNT2 und TsNa2 wurde eine geringere Stabilität der Dispersionen (Abb. 1) und eine höhere elektrische Perkolationskonzentration in Polyamid 66-Kompositen (Abb. 2) gefunden.

Zusätzlich konnten mittels optischer Analysen für die jeweiligen Kohlenstoffnanoröhren charakteristische Formen sowohl in der Lösung als auch mittels Rasterelektronenmikroskopie am Kryobrush der schmelzegemischten Komposite beobachtet werden. Hierbei konnten Unterschiede hinsichtlich des Aspektverhältnisses, der Verteilung der CNT-Restagglomerate und der Phasenhaftung am Polymer detektiert werden.

Abb. 1:

Integrale Transmission in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit für tensidhaltige wässrige Dispersionen mit verschiedenen CNT

Abb. 2:

Spezifischer elektrischer Volumenwiderstand von mit unterschiedlichen CNT gefüllten Polyamid 66-Kompositen in Abhängigkeit vom CNT-Gehalt

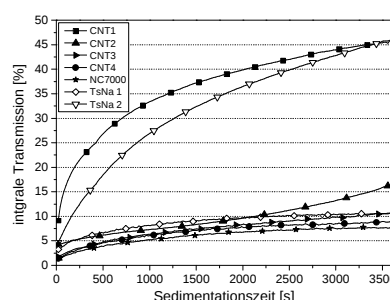


Abb. 1

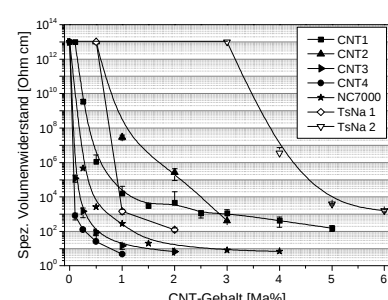


Abb. 2

Die vorgestellte Methode zur Bestimmung der Verteilbarkeit der CNT in wässriger Tensidlösung bietet das Potenzial, eine zeitsparende Vorselektion von CNT-Materialien durchzuführen. Insbesondere ist sie für die Qualitätskontrolle von unterschiedlichen Produktchargen geeignet, wie am Beispiel der beiden Chargen von TsNa-CNT (TsNa1 und TsNa2) gezeigt werden konnte.

[1] B. Krause, G. Petzold, S. Pegel, P. Pötschke: Carbon 47 (2009), S. 602-612

Untersuchung des Alterungsverhaltens von Kunststoffmantelrohren für die Fernwärmeversorgung – Identifizierung und Separierung unterschiedlicher Einflussgrößen

Der Ausbau von Fernwärmeversorgung zur Effizienzsteigerung durch Kraft-Wärme-Kopplung leistet einen wesentlichen Beitrag zur Reduktion klimarelevanter CO₂-Emissionen. Der Wärmetransport von Kraft-Wärme-Anlagen erfolgt hierbei überwiegend durch erdverlegtes Kunststoffmantelrohr, einem Medienstahlrohr, welches durch Polyurethan-Hartschaum gedämmt und durch einen Polyethylen-Mantel geschützt ist. Durch Alterung verlieren Kunststoffmantelrohre an Dämmwirkung und an Schubfestigkeit. Letztere ist notwendig, um Kräfte, die durch Längenausdehnung infolge von Erwärmung entstehen, in das Erdreich zu übertragen. Ziel der Untersuchungen war es mögliche Einflussgrößen, die zum Verlust an Schubfestigkeit und Dämmwirkung führen, durch experimentelle Gestaltung getrennt zu ermitteln, um deren Beitrag zu einem Summenparameter „Alterung“ aufzuklären. Im Versuch zur beschleunigten thermischen bzw. thermisch-oxidativen Alterung wurden Prüfkörper bei 150 °C in verschlossenen und diffusionsoffenen Flaschen gelagert und die Schubfestigkeit der Prüfkörper in bestimmten Zeitintervallen ermittelt. Nach Einführung von relativen dichteunabhängigen Größen gelang es, die Scherfestigkeitsabnahme bedingt durch thermische und thermisch-oxidative Belastung als Steigung einer Gerade darzustellen, wobei nach derzeitigem Stand der Anteil an oxidativem Abbau den des thermischen Abbau deutlich übertrifft.

In einer weiteren Versuchsserie wurde die Zellgaszusammensetzung von Polyurethan-Schäumen aus endversiegelten Kunststoffmantelrohren nach Lagerung bei 90 °C mit der zu erwartenden Zellgaszusammensetzung aufgrund der ermittelten Permeation durch die verwendeten Polyethylen-Mantelmaterialien verglichen. Während sich für Stickstoff vergleichbare Werte des Partialdrucks ergaben, lag der tatsächlich im Schaum gemessene Wert für Sauerstoff deutlich unter dem des durch Permeation zu erwartenden Wertes. Dies wurde als Indiz für eine oxidative Abbaureaktion gewertet. Aus der gemessenen Zellgaszusammensetzung von PUR-Schäumen der Rohre ließ sich der Beitrag des Zellgases zur Wärmeleitfähigkeit ermitteln, wobei die ermittelten Änderungen unterschiedlich lange gealterter Rohre sehr gut mit den Änderungen der gemessenen Wärmeleitfähigkeit an gealterten Rohren übereinstimmte.

In einer dritten Versuchsserie wurden Kunststoffmantelrohre einer praxisnahen beschleunigten Alterung unter reproduzierbaren Laborbedingungen unterzogen, u. a. um die Erkenntnisse aus Modellversuchen auf reale Rohre übertragen zu können.

Weiterhin konnte durch Projektpartner anhand der aus der Mechanik bekannten „Wöhlerkurven“ gezeigt werden, dass auch die Wechselbeanspruchung durch Längenausdehnung beim Erwärmen und Abkühlen der Medienrohre einen Beitrag zur Alterung liefert.

Die bisherigen Ergebnisse des noch laufenden Projektes führten beim Europäischen Komitee für Normung CEN/TC 107/WG 3 (Prefabricated District Heating Pipe Systems – PUR foam properties) zu zwei Resolutionen, die eine Überarbeitung der EN 253 zum Ziel haben.

Keywords

ageing
district heating pipes
PUR-foam

Bearbeiter

A. Leuteritz
I. Hasselhorst

Förderer

AGFW Projekt GmbH
BayerMaterialScience AG
Brugg Rohrsysteme GmbH
Canusa-CPS
DREWAG Stadtwerke Dresden GmbH
Elastogran Lemförde GmbH
Enercity Netzgesellschaft mbH
Fernwärme Wien GmbH
FWV Niederrhein GmbH
German Pipe Industrie und FW-Technik GmbH
ISOPLUS FW-Technik,
LOGSTOR A/S
Stadtwerke Leipzig GmbH
Stadtwerke Rostock AG
STEAG Fernwärme GmbH
SW Chemnitz AG
Vattenfall Europe Berlin
Vattenfall Europe Hamburg
Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

Kooperation

Dr. M. Just, Dr. W. Schuricht,
GEF Ingenieurgesellschaft für
Energietechnik und
Fernwärme mbH, Chemnitz
Prof. J. Ridzewski, K.-D. Döring,
J. Finnberg,
IMA Materialforschung und Anwendungstechnik GmbH, Dresden

Effect of particle size on fracture toughness of polymer composites

Keywords

particle composites
crack resistance

Bearbeiter

B. Lauke

Throughout the last 40 years the subject of improving the fracture toughness of particle filled polymers received large attention and a lot of publications exists. A survey about this development was given recently [1]. Particle debonding, voiding and subsequent yielding of the polymer are important energy dissipation processes, which have to be modelled for toughness calculation. A simple geometrical model of particle-particle interaction in a cubic lattice particle arrangement is used for this. More detailed discussion is given in [2]. To propagate an existing crack, energy must be available. The energy release rate G must at least be equal to the energy necessary R (crack resistance) to initiate crack propagation. Energy dissipation takes place within the crack plane (process zone) and a larger dissipation zone around the moving crack. The dissipated energies within these zones are calculated as a function of the mechanical properties of the components and the particle/matrix interface.

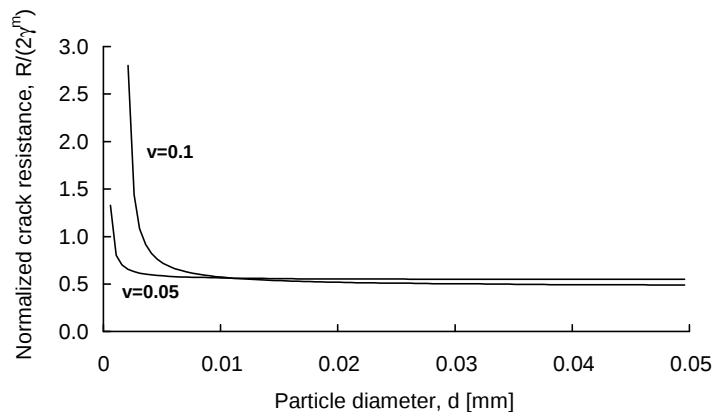
The final equation takes the form:

$$\frac{R}{2\gamma_m} = \frac{\alpha^{-2}(v)}{1 - \frac{2\beta}{E_c^*(v)} \left(\frac{6\gamma_d}{d(\epsilon_d)^2} v\alpha^2(v) + \frac{\omega_m \alpha}{(\epsilon_{my})^2} \right)}$$

with ϵ_d : debonding strain, ϵ_{my} : matrix yield strain, γ_d : debonding energy, γ_m : matrix fracture energy, α : strain concentration, ω_m : volume specific plastic energy of matrix, E_c^* : Young's modulus of the damaged composite, v : particle volume fraction, d : particle mean diameter.

The variation of crack resistance with particle size of glass particles within polyethylene matrix is shown in figure.

There is an increase of crack resistance with decreasing particle diameter for very small particles.



Crack resistance of glass particle reinforced polyethylene versus particle diameter for particle volume fractions of $v=0.1$ and $v=0.05$

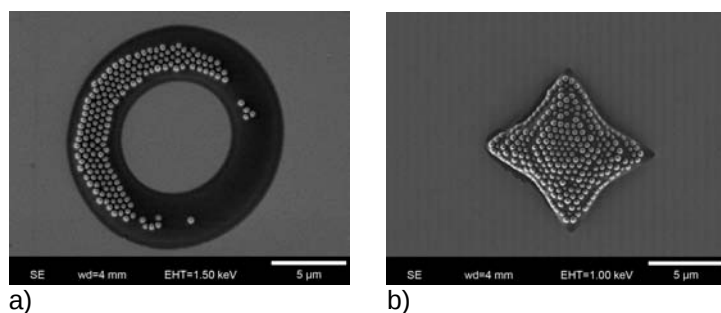
- [1] S. Y. Fu, X. Ch. Feng, B. Lauke, Y. W. Mai: Composites Part B 39 (2008), pp. 933-961
- [2] B. Lauke: Comp. Sci. a. Technol. 68 (2008), pp. 3365-3372

Fabrication and modification of 3D poly-(ethylene glycol)-diacrylate hydrogel microstructures using particle replication in non-wetting templates

Particle replication in non-wetting templates (PRINT) has recently been introduced as a valuable extension of soft lithographic techniques for the preparation of complex shaped e. g. non-spherical isolated particles [1].

The non-wetting templates are molds of the photocurable, fluorine-containing polymer perfluoropolyether dimethacrylate (PFPEdma). These molds have a couple of advantages over traditional polydimethylsiloxane (PDMS) molds like the remarkably low surface energy and the resistance to organic solvents. This non-wetting and non-swelling characteristics afford the direct fabrication of harvestable, scum-free nano- and microstructures.

Using this elegant replication technology, we have fabricated complex shaped poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGda) hydrogel microstructures. The hydrogel phase can be further modified by the incorporation of monodisperse silica particles. Furthermore surfactants could be assembled at the gel liquid interface [2]. We have investigated different transfer techniques to immobilize the microstructures on various substrates.



Keywords

soft lithography
replica molding
non-wetting template
microstructure
hydrogel
Stöber-silica colloids

Bearbeiter

R. Hensel
H.-G. Braun

Fig. 1:

a) Annular and b) pyramidal shaped PEGda microstructures functionalized with Stöber-silica colloids, which were dispersed into PEGda oligomer solution before PRINT process

More complex shaped structures combined of different structural subunits were realized using two structured non-wetting templates for PRINT process. During the PRINT process, the alignment of the templates was carried out using a 3D-stage and controlled by microscope with CCD-camera [3].

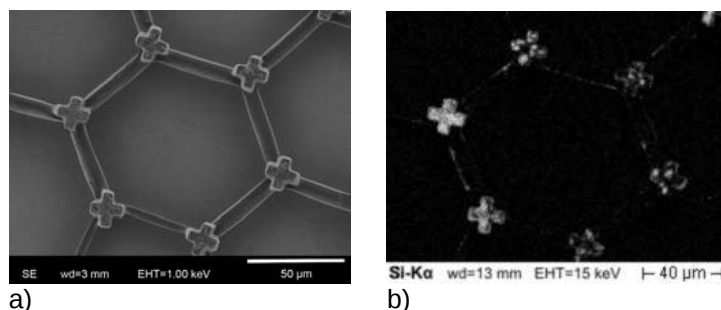


Fig. 2:

a) Cross shaped PEGda microstructure array functionalized with Stöber-silica colloids fixed on meso-scaled hydrogel network
b) EDX-mapping image of Si-Kα

- [1] J. P. Rolland, B. W. Maynor, L. E. Euliss, A. E. Exner, G.M. Denison, J. M. DeSimone.: J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), pp. 10096-10100
- [2] E. Meyer, H.-G. Braun: ACS Applied Materials and Interfaces 1 (2009), p. 1682
- [3] R. Hensel: Herstellung komplexer dreidimensionaler Mikrostrukturen mit Hilfe des Replikatformens in nicht benetzenden Templaten (PRINT) sowie deren Charakterisierung. Diploma Thesis Technische Universität Dresden (2009)

Keywords

hemocompatibility
cell activation
coagulation

Bearbeiter

M. Fischer
C. Sperling
C. Werner

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation

Dr. P. Tengvall,
Gothenburg University Sweden

Arbeitsaufenthalte

M. Fischer,
Linköping University Sweden

Tissue factor: An elicitor of biomaterial induced thrombosis?

Biomaterial induced coagulation can impair the function and therapeutic use of blood contacting devices. Coagulation processes in vivo are mainly mediated by tissue factor (TF) released from subendothelial layers. Lately the existence of TF in blood, released from blood cells, was discovered. Although much is understood how TF acts to promote thrombosis in response to tissue damage, its role in biomaterial-induced thrombosis is unclear.

We studied the relevance of surface properties on TF expression. Self assembled monolayers of functionally terminated alkyl thiols with various ratios of -CH₃, -OH and -COOH groups were used as model surfaces showing distinct graduation of wettability and charge. After incubation of surfaces with fresh whole human blood we tested indicative hemocompatibility parameters, among those coagulation activation and TF generation on expression, protein and cellular level [1].

TF expression in leukocytes and leukocyte bound TF in whole blood after incubation with surfaces displaying -OH functionalities showed higher levels than on any CH₃- and COOH- exposing surfaces. The observed activation of the TF pathway was found to be a consequence of strong leukocyte adhesion as surface TF correlated to elevated leukocyte adhesion on -OH terminated surfaces. Hydroxylated surfaces were thus found to trigger the TF pathway normally leading to clot formation. However, no blood coagulation was observed in our whole blood incubation set up. We suggest that this possibly results from rapid TF degradation by inhibitory enzymes.

We conclude that TF does not activate blood coagulation in short term applications of biomaterials in blood contacting medical devices, such as blood purification systems. The significance of TF pathway activation at local wound sites can, however, be of great importance in terms of implant healing and integration.

Fig. 1:

Cellular TF determined by ELISA after whole blood incubation and subsequent lysis of isolated leukocytes

* significantly different to initial (P≤0.05)

Fig. 2:

Immunostaining of TF to determine its cellular location. DAPI staining of leukocyte nuclei (blue) and FITC-TF staining (green)

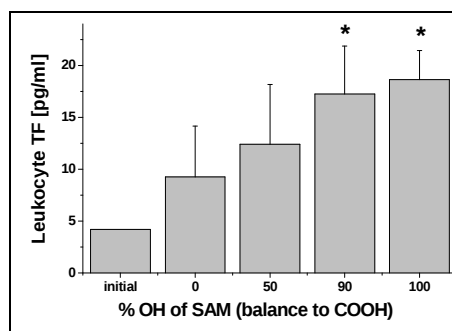


Fig. 1

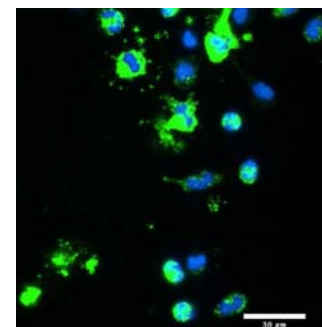


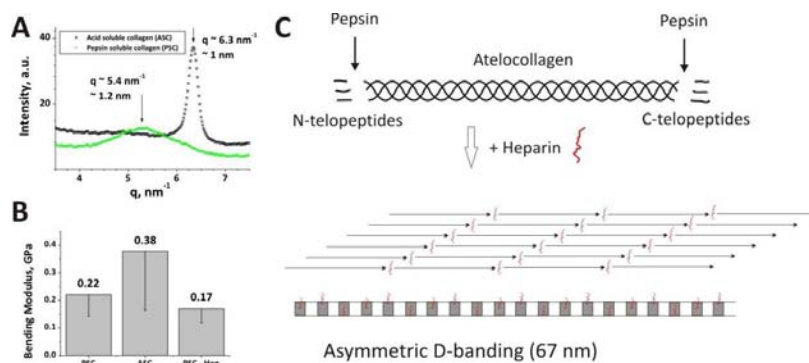
Fig. 2

- [1] Fischer M., Sperling C., Tengvall P., Werner C.: The ability of surface characteristics of materials to trigger leukocyte tissue factor expression. *Biomaterials*; 31: 2498-507

Impact of heparin intercalation on structure and mechanics of collagen type I fibrils

Collagen type I fibrils are the major tensile element of the extracellular matrix (ECM) in a number of animal connective tissues. One of the most remarkable features of collagen fibrils is their ability to endow resilience to hierarchical structures. This is often mediated by interactions with other molecules such as glycosaminoglycans (GAGs), elastic fibrils, or structural state of the collagen monomers following enzymatic extraction. Such scaffolds provide 2D- and 3D-support for interaction with cells and thus convey spatial and temporal control over their function and multicellular processes, such as differentiation and morphogenesis [1].

We recently reported that collagen type I fibrillogenized in the presence of heparin produces spindle-like cofibrils with structures and diameters significantly different to native pure collagen I fibrils [2]. The pronounced straight morphology of these cofibrils and the surprising preservation of their asymmetric axial arrangement in a telopeptide-free collagen system raise questions about the structural and mechanical clues provided by heparin [3]. Wide angle x-ray scattering (WAXS) revealed an increase in interhelical distances in pepsin-treated collagen (PSC), consistent with previous indications that heparin chains can 'sneak' between tropocollagen molecules (Fig. 1A). Importantly, nanomechanical bending tests using a scanning force microscopy in spectroscopy mode showed that despite the presence of heparin, telopeptide removal significantly affects the mechanical properties of collagen fibrils (Fig. 1B). Our data suggest a model that involves the competitive binding of heparin at a specific site of the collagen type I triple helices in the absence of telopeptides (Fig. 1C). Such a scenario should be considered when designing scaffolds for tissue engineering based on natural collagen, and might explain why GAG intercalation in collagen fibrils is not found in healthy in vivo tissues.



- [1] D. E. Discher, D. J. Mooney, P. W. Zandstra: Science 324 (2009), p.1673
- [2] D. Stamov, M. Grimmer, K. Salchert, T. Pompe, C. Werner: Biomaterials 29 (2008), p. 1
- [3] D. Stamov, K. Salchert, A. Springer, C. Werner, T. Pompe: Soft Matter 5 (2009), p. 3461

Keywords

biomaterials
collagen type I
telopeptides
heparin
bending modulus

Bearbeiter

D. Stamov
T. A. K. Nguyen
C. Werner
T. Pompe

Kooperation

Prof. T. Pfohl, Dr. H. Evans,
Max-Planck-Institut für Dynamik
und Selbstorganisation
Prof. A. Fery, Dr. S. Schmidt,
Universität Bayreuth

Arbeitsaufenthalte

D. Stamov,
Max-Planck-Institut für Dynamik
und Selbstorganisation
Universität Bayreuth

Fig. 1:
Impact of heparin intercalation on structure and mechanics of collagen I fibrils
A) WAXS studies on the interhelical packing differences of PSC and ASC
B) Effect of telopeptides on the differences in mechanical properties
C) Suggested scheme scrutinizing the novel GAG intercalation inside the collagen I fibrils

Enzymatically degradable heparin-polyethylene glycol gels with controlled mechanical properties

Keywords

hydrogels
heparin
biodegradable materials

Bearbeiter

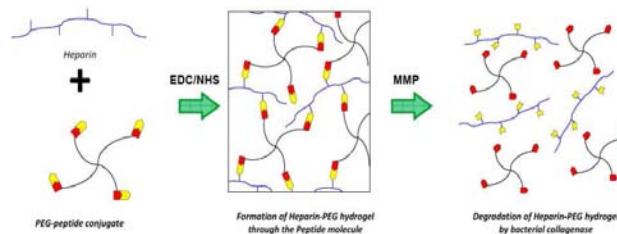
M. V. Tsurkan
K. R. Levental
U. Freudenberg
C. Werner

Förderer

European Union Marie Curie
Fellowship (KIDSTEM)
Deutsche Forschungsgemeinschaft

Fig. 1:

Schematic drawing of the formation and decomposition of enzymatically cleavable sPEG-heparin hydrogel



MMPs cleave structural ECM biopolymers and are expressed by many cell types in order to reorganize the extracellular environment. As MMP-mediated tissue remodeling is critical in many physiological processes including development, wound repair, and angiogenesis, incorporation of MMP-cleavable peptide sequences as a crosslinking agent in sPEG-heparin hydrogels introduces a dynamic reciprocal response of the materials to cellular activity [2] and extends their applicability to the numerous in vivo and in vitro applications where cell-driven matrix reorganization is necessary for accurate recapitulation of tissue function.

Controlled degradation is vital for in vivo tissue engineering and drug delivery applications, and here, we highlight the implementation of biodegradable functionality into a multi-component biomaterial. The results presented demonstrate the synthesis of a three-component material in which an MMP-sensitive peptide molecule, heparin with its unique biological properties, and PEG are bound together in a well-defined, enzymatically cleavable network. Our material can be fine-tuned in terms of mechanical, chemical, biological, and degradable characteristics by variation of star-PEG molecular weight, star-PEG to heparin ratio, and/or degradable peptide sequence and therefore has a great potential for many applications in medicine and biology.

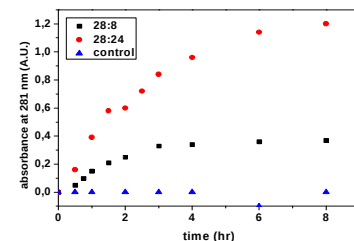


Fig. 2:

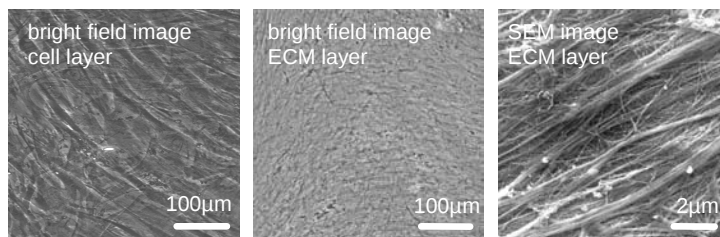
Enzymatic kinetics of sPEG-heparin hydrogel decomposition

- [1] D. Discher, D. Mooney, P. Zandstra: Science, 324 (2009), pp. 1673-1677
- [2] M. Lutolf, J. Lauer-Fields, H. Schmoekel, A. Metters, F. Weber, G. Fields, J. Hubbell: Prot. Nat. Ac. Sc., 100 (2003), pp. 5413-5418

Cell-derived extracellular matrices for in vitro culture of MSCs and HSCs

The bone marrow (BM) harbours haematopoietic stem/progenitor cells (HSCs) and mesenchymal stromal cells (MSCs) in anatomically distinct sites (niches) where these cells are subjected to regulatory cues such as cytokines, cell-cell contacts and extracellular matrix (ECM) all of which control stem cell fate.

Here, we were focusing on the role of (native) ECM within the MSC-HSC microenvironment by building on our previous findings [1]. Thus the aim of the current study is to identify niche-specific ECM components and using such ECMs for in vitro culture of BM-derived stem cells. Our data suggest that ECM preparations derived from MSCs might be useful to accomplish better expansion of HSCs and MSCs under defined culture conditions. In addition, this system permits the identification of bimolecular key components that can be utilized in the future design of simple and robust carrier systems for improved HSC and MSC maintenance in vitro.



Keywords

extracellular matrix
mesenchymal stem cells
haematopoietic stem cells

Bearbeiter

M. Prewitz
C. Werner

Förderer

Deutsche
Forschungsgemeinschaft,
Sonderforschungsbereich

Kooperation

Prof. M. Bornhaeuser,
Universitätsklinikum Dresden

Fig. 1:
Cell-derived extracellular matrix. MSC cell layers are cultured for 10 days until decellularised with Triton and NH_4OH to yield a cell-free ECM layer. (SEM: scanning electron microscope)

Fig. 2 shows, representative for MSCs, the long term growth of primary human MSCs on different ECM substrates. Two types of complex cell-derived ECM (aaECM: collagenous ECM and osteoECM: osteogenic ECM) score an improved proliferation of cells compared to Fibronectin (FN), Matrigel and tissue culture plastic (TCP) substrates.

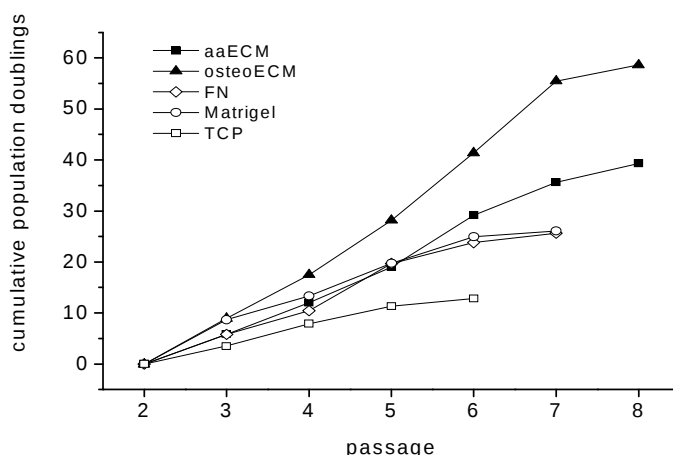


Fig. 2:
Up to 8 passages MSCs were grown on different substrates. Cells were subcultured as they reached confluence and were re-seeded to equal cell density onto the 5 different substrates.

[1] P. Seib, K. Müller, M. Franke, M. Grimmer, M. Bornhäuser, C. Werner: Tissue Engineering 15 (2009), pp. 3161-3171