

# Polymere Netzwerke: Struktur, Theorie und Anwendung



**Prof. Dr. Jens-Uwe Sommer**  
Tel.: 0351 4658-750  
[sommer@ipfdd.de](mailto:sommer@ipfdd.de)



**Prof. Dr. Gert Heinrich**  
Tel.: 0351 4658-360  
[gheinrich@ipfdd.de](mailto:gheinrich@ipfdd.de)

Durch die Vernetzung von Polymeren werden Flüssigkeitseigenschaften (Viskosität) mit Festkörpereigenschaften (Formbeständigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit) kombiniert. In der modernen Polymerforschung und -technologie werden Vernetzungsprozesse zur gezielten Beeinflussung dieser Materialeigenschaften im Zusammenspiel mit strukturierenden Präparations- oder Selbstorganisationsprozessen eingesetzt. Hinsichtlich technischer Anwendungen sind dabei elastomere Werkstoffe ein unverzichtbarer Bestandteil zukünftiger energieeffizienter Leichtbau- und Mobilitätstechnologien. Polymere gel erlangen dagegen insbesondere im Bereich der biomedizinischen Anwendungen sowie der Smart Materials für die Aktorik, Sensorik und Mikrofluidik/Mikrosystemtechnik eine zunehmende Bedeutung und es stellen sich neue Herausforderungen bezüglich des Verständnisses dieser Materialien. Mithilfe von Computersimulationen können Netzwerke in Bezug auf ihre Topologie und ihre mikroskopischen Konformations-eigenschaften untersucht werden. Das ermöglicht die Zusammenhänge zwischen den thermodynamischen und Materialeigen-schaften und den Vernetzungseigenschaften aufzuklären. Die Höhenverminderung einer Polymerbürste durch Vernetzungsprozesse im guten Lösungsmittel kann z. B. durch die Analyse der Selbstvernetzung der einzelnen Ketten erklärt werden [J. Chem. Phys. 139, 164903 (2014)]. Im Rahmen einer Industrie-kooperation mit EVONIK wurden Simulationsmodelle verwendet, um die Reaktions- und Quellungseigenschaften von spezifischen polyelektrolytischen Netzwerken aufzuklären. In Weiterführung der engen Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe NMR an der Universität Halle wurde Auswirkungen der Quellung in unterschiedlichen Lösungsmitteln in Bezug auf die messbaren NMR-Eigenschaften, wie die residuale Dipol-Dipol-Kopplung, theoretisch untersucht. Durch Kombination eines erweiterten Flory-Rehner-Modells und unserer Ergebnisse für die Beziehungen zwischen Kettendeformation und der Segementorientierung in Polymeren Netzwerken konnte die Quellungsabhängigkeit der NMR-Experimente als Funktion der Temperatur für einen großen Bereich unterschiedlicher Lösungsmittelleigenschaften konsistent erklärt

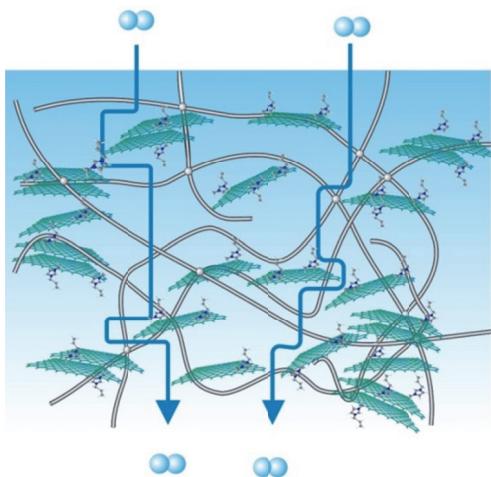
werden. Ebenso wurde in diesem Zusammenhang das Verschwinden eines reinen Theta-Punkt-Regimes in Polymer-Netzwerken festgestellt und theoretisch begründet (Soft Matter 9, 6587 (2013)). Im anwendungsorientierten Bereich konnten die Aktivitäten zu Netzwerken durch die Neugründung der Abteilung Elastomere unter Leitung von Junior-Prof. Sven Wießner gestärkt werden, der in 2013 auch den Vorsitz der Bezirksgruppe Ost innerhalb des Vorstandes der Deutschen Kautschuk-gesellschaft übernahm. Die über fast sieben Jahre innerhalb der DFG-finanzierten Forschergruppe FOR 597 beforschte Thematik „Bruchmechanik und Statistischen Mechanik von verstärkten Elastomerblends“ fand 2013 ihren Abschluss. Wesentliche fachliche Ergebnisse sind in der Monografie „Fracture Mechanics and Statistical Mechanics of Reinforced Elastomeric Blends“, Lecture Notes in Applied and Computational Mechanics 70, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, dargestellt. In einem neuen DFG-Anschluss-projekt werden Themen wie Verschleiß und Haltbarkeit von LKW-Reifenlaufflächen für die Praxis aufbereitet. Des Weiteren wird im Rahmen eines ZIM-Projekts an der Weiter-entwicklung einer neuen Prüftechnik zur dynamischen Rissausbreitung unter multiaxialen Belastungsbedingungen gearbeitet. Die international führende Position auf dem Gebiet der elastomeren Funktions-Nanokomposite konnte im vergangenen Jahr durch eine Vielzahl an Publikationen ausgebaut werden. Exemplarisch seien dabei hervorgehoben: “Understanding the reinforcing behavior of expanded clay particles in natural rubber compounds” (Soft Matter 9 (2013) 3798), “Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites” (Progress in Polymer Science 38 (2013)), “Elastomer composites based on carbon nanotubes and ionic liquid” (Rubber Chemistry and Technology 86 (2013) 367) und “Mechanical properties of magneto-sensitive elastomers: unification of the continuum-mechanics and microscopic theoretical approaches” (Soft Matter, in press).).

# Polymere Netzwerke: Struktur, Theorie und Anwendung

## Graphene based elastomer composites

Amit Das, René Jurk, Regine Boldt,  
Klaus Werner Stöckelhuber, Sven Wiesner  
and Gert Heinrich

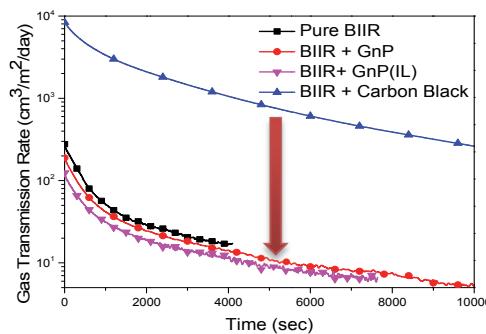
Synthetic butyl rubber is the rubber of choice for applications in innerliners of tubeless tires, cable insulations, curing bladders etc. due to its very low gas permeability. However, addition of conventional fillers deteriorates the gas permeability performance of butyl rubber, but without fillers the strength of butyl rubber is too weak to use the rubber composites in different applications [1]. On the other hand, graphite, a layered crystalline carbon based material, is well known for its electrical and thermal conductive properties. If properly dispersed the layered morphology of graphite-graphene systems can improve the gas barrier properties of butyl rubber considerably. A schematic diagram can be envisaged to understand the tortuous pathways of the gas molecules to be diffused from one side to another side of a rubber plate (Fig. 1).



**Fig. 1:**  
A schematic illustration of the tortuous pathways of the gas molecules in elastomer matrix filled with graphene nano platelets by the spatial arrangement of exfoliated graphene sheets in a quasi-parallel array with their main direction perpendicular to the diffusion direction of the gas molecules

In the present work commercially available graphene nano-platelets (GnP) were expeditiously dispersed in the butyl rubber

leading to significant improvement of gas barrier properties as well as mechanical properties of the composites [Fig. 2].



A better dispersion state of the GnP was accomplished by the exploitation of an ionic liquid in the compounding process [2]. Owing to a special interaction (called cation-  $\pi/\pi$ -interaction) between ionic liquid and GnP as revealed by Raman Spectroscopy the dispersion of the GnP was facilitated in the soft rubber matrix.

In another work three-dimensional transmission electron microscopy (3D-TEM) is exploited to characterize a soft graphene based nano-composites structure and the constituted morphology in a qualitative way [3, 4]. To extract information about the filler network, about the clustering process of the fillers or the existence of single or multiple graphene sheets, a solution polymerised styrene butadiene rubber (SSBR) was selected as a soft matrix which was filled with carbon black (CB) and GnP (Fig. 3). The dispersion/-exfoliation of the stacked graphene sheets into individual single sheets was facilitated by the presence of carbon black in the system as understood by TEM, X-ray diffraction and Raman spectroscopic studies. As far as the X-ray results are concerned, pure GnP showed a strong and sharp  $\{002\}$  peak at  $2\theta=26.60^\circ$  with a characteristic length of 0.335 nm. This peak appears due to the graphitic structure of GnP, as this commercial material is comprised with a large number of stacked layers of graphene. This peak is still present in the sample prepared by the use of GnP in rubber even at low concentration at different loading (not shown here). Since the concentration of GnP was only 5 phr, the associated peak appears with a weak intensity, but without

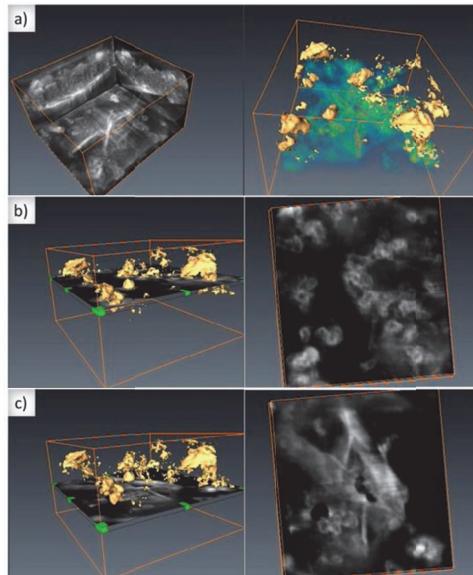
**Keywords**  
elastomers  
graphene  
ionic liquid  
3D TEM  
butyl rubber

**Fig. 2:**  
Gas barrier properties of tire inner liner: graphene nano-platelets together with ionic liquid as dispersion agents show a significant reduction in the gas transmission rate of bromobutyl rubbers. The blue curve represents the gas barrier property of a standard bromobutyl compounds filled with reinforcing carbon black.

# Polymere Netzwerke: Struktur, Theorie und Anwendung

altering its position. However, after incorporation of GnP along with CB the signature of this graphitic diffraction is missing. The disappearance of this graphitic peak in the hybrid filler system could be an indication of the existence of single graphene layers without any ordered structure. Most probably, the presence of CB could enhance the dispersion of multilayers GnP into mono layers of graphene during high energy mechanical mixing. Moreover, owing to similar surface energy of CB with GnP and the high energy mixing process, the peeling of graphene sheets took place by overcoming the van der Waals attraction and  $\pi$  bonds between the graphitic structures of GnP. The existence of single graphene sheets was detected by this 3D TEM especially, when the rubber matrix exists in a complex morphology developed from filler-filler networks in all spatial dimensions (Fig. 3).

**Fig. 3:**  
a) visualization of the 3D reconstruction of SBR filled with 35 phr CB and 5 phr GnP, yellow and green regions represent CB and GnP, respectively,  
b) and c) present the resultant volume on the left side and a slice in z-direction on the right side



**Sponsor:**  
Bundesministerium für Bildung und Forschung  
(BMBF), Projekt ELAGRA,  
BMBF-Programm "Werkstoffinnovationen für  
Industrie und Gesellschaft (WING)"  
Projekt ELAGRA Fkz: 03X0110B

## Cooperations:

Prof. M. Klüppel, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V., Hannover  
Dr. D. Wolf, Technische Universität Dresden, Speziallabor für Höchstauflösende Elektronenmikroskopie und Elektronen-holographie Triebenberg

- [1] J. M. Sloan, Butyl rubber: Compound Development and Characterization, U. S. Army Research Laboratory Reports April 2000
- [2] P. Kavimani Nagar, R. Jurk, K. W. Stöckelhuber, A. Das, A. Leuteritz, G. Heinrich, B. Adhikari: German Patent Application DE 10 2012 221 422.5, European Patent Application EP2013/064465
- [3] A. Das, R. Boldt, R. Jurk, D. Jehnichen, D. Fischer, K. W. Stöckelhuber and G. Heinrich: Nano-scale morphological analysis of graphene – rubber composites by 3D transmission electron microscopy, RSC Advances 4 (2014), 9300-9307
- [4] A. Das, G. R. Kasaliwal, R. Jurk, R. Boldt, D. Fischer, K. W. Stöckelhuber, G. Heinrich: Compos. Sci. Technol. 72 (2012), 1961-1967

# Polymere Netzwerke: Struktur, Theorie und Anwendung

## Bruchmechanische Charakterisierung von Elastomeren unter biaxialer Belastung mittels des J-Integral-Konzepts

Konrad Schneider, R. Lombardi, Gert Heinrich

Für den sachgemäßen Einsatz von Elastomeren ist es erforderlich, die Bauteile unter anwendungsnahen Belastungsformen zu modellieren. Dafür sind neben den relativ überschaubaren quasistatischen wie dynamischen unidirektionalen Zug- und Druckversuchen auch Tests unter definierter biaxialer Belastung erforderlich. Darüber hinaus ist für die Charakterisierung des Versagensverhaltens von Elastomeren neben der klassischen Prüfung mittels Tear Fatigue Analyzer wünschenswert, Untersuchungen mit anderen relevanten Belastungsformen zu realisieren.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen wurde von der Fa. COESFELD in Zusammenarbeit mit dem IPF ein Biaxialtester konzipiert, aufgebaut und erprobt [1]. Die flachen Prüfkörper werden zwischen vier separat programmierbar angesteuerten Linearmotoren jeweils durch mehrere Klemmen gehalten, und neben der Kraft auf jeder Achse wird mittels Bildkorrelationsanalyse das zweidimensionale Dehnungsfeld aufgenommen. Bei homogener Belastung können so Parameter für die konstitutive Materialmodellierung, z.B. mittels des Röhrenmodells von Heinrich und Kaliske [2] ermittelt werden.

Bei der Untersuchung rissbehafteter Proben ist die Ermittlung der Dehnung um die Rissspitze möglich.

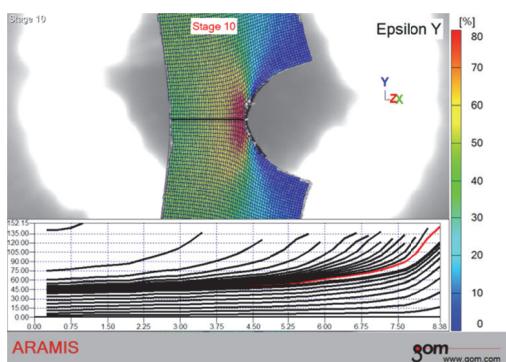
Zur Bestimmung der Weiterreißenergie (Tearing Energy) bei nicht geradliniger Rissausbreitung wurde das J-Integral-Konzept nach Rice [3] implementiert, bei dem das Deformationsverhalten um die Rissspitze zunächst konstitutiv modelliert wird, um dann die Tearing Energie durch ein relativ rissfernes Linienintegral um die Rissspitze zu berechnen. Vergleiche mit Werten bei Spezialfällen der selbstähnlichen Rissausbreitung haben die Leistungsfähigkeit der Methode bestätigt.

**Keywords**  
**biaxial testing**  
**elastomers**  
**fracture mechanics**  
**J-integral**

### Kooperationen:

Dr. C. Kipscholl, Coesfeld GmbH & Co. KG  
Dortmund  
R. Calabò, Politecnico di Milano  
Prof. Th. Horst, Westsächsische Hochschule  
Zwickau  
A. Schulze, Technische Universität Chemnitz

- [1] K. Schneider, R. Calabò, R. Lombardi, C. Kipscholl, T. Horst, A. Schulze, G. Heinrich, Charakterisierung und Versagensverhalten von Elastomeren bei dynamischer biaxialer Belastung, KGK, 2013 im Druck
- [2] M. Kaliske und G. Heinrich: An extended tube-model for rubber elasticity: statistical mechanical theory and finite element implementation. In: Rubber Chemistry and Technology 72 (1999), 602–632
- [3] J. R. Rice und G. F. Rosengren: Journal of the Mechanics and Physics of Solids 16 (1968), 1-12



**Abb. 1:**  
Dehnungsfeld um die Rissspitze einer SENT-Probe (oben)  
und Dehnung entlang des Ligaments bei verschiedenen  
Lastschritten (unten)

# Polymere Netzwerke: Struktur, Theorie und Anwendung

## Keywords

hydrogels  
stimuli-sensitive  
polymers  
interpenetrating  
networks (IPN)  
swelling

## Herstellung und Charakterisierung von bi-sensitiven interpenetrierenden Netz- werken

Stefan Zschoche, Anton Wende, Brigitte Voit

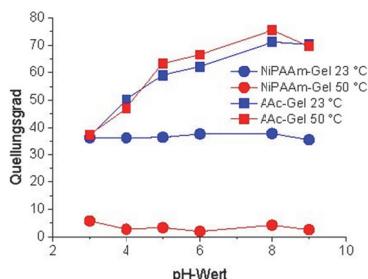
Hydrogele sind dreidimensionale polymere Netzwerke, die eine bestimmte Menge an Wasser in einem abgeschlossenen Volumen enthalten. Dabei bestimmen die Solvatations-eigenschaften der polymeren Netzwerkketten und der Aufbau des Netzwerkes den Gleichgewichtsquellungsgrad, d.h. der Anteil an Lösungsmittel, Wasser bei Hydrogelen, bezogen auf das gesamte gequollene Netzwerk. Die Verwendung von Hydrogelen basiert oft auf deren Vermögen Wasser aufzunehmen bzw. abzugeben und deren Weichheit. Hydrogele sind auch in der Lage auf Veränderungen ihrer äußeren Umgebung ihrerseits mit einer Veränderung des Volumens zu reagieren. Solche Umgebungsänderungen können z.B. die Temperatur, pH-Wert, Salzgehalt oder auch Lösungsmittelzusammensetzung sein. Diese Eigenschaft der Hydrogele wird als sensitiv bezeichnet. Kann die Veränderung des Quellungsgrades als Folge einer Umgebungsänderung in ein elektrisches Signal umgewandelt werden, so fungiert das Gel als Sensor. Kann diese zur Veränderung eines Volumstromes benutzt werden, so erfüllt das Gel die Funktion eines Aktors. [1] Für ausgewählte Mikrosysteme wie z.B. mikrofluidische Syntheseprozessoren und chemische Transistoren muss das aktive Substrat mindestens eine zweifache Sensitivität aufweisen. Über die Temperatursensitivität kann dann eine zweite „chemische“ Sensitivität gesteuert werden. Solche mikrosystemtechnischen Anwendungen setzen Hydrogele voraus, die hohen Anforderungen hinsichtlich der spezifischen Sensitivität und der mechanischen Stabilität genügen. Das Ziel der Kombination zweier Sensitivitäten zu einem bi-sensitiven Hydrogel kann auf verschiedene Art und Weise erreicht werden. [2] Eine Variante bi-sensitiver Hydrogele stellen die interpenetrierenden Netzwerke (IPN) dar. Dabei sind zwei unterschiedlich sensitive Netzwerke durch eine gegenseitige Durchdringung zu einem System verbunden. Das Prinzip der Interpenetration der einzelnen Netzwerke führt außerdem im Allgemeinen zu einer Verbesserung der

mechanischen Stabilität des Gesamtnetzwerks. Deshalb wurde diese Variante gewählt, um bi-sensitive Hydrogele zu synthetisieren, die sich für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik eignen. Dafür wurde ein pH-sensitives Netzwerk mit einem T-sensitiven Netzwerk kombiniert. Das pH-sensitive Hydrogel auf der Basis von Acrylsäure (AAc) stellt ein Polyelektrylytsystem mit schwachen Säuregruppen dar, deren Dissoziationsgrad bzw. Ladungszustand sich mit dem pH-Wert stark ändert und mit dem Lösezustand der Polymerketten ändert sich auch der Quellungsgrad. Als T-sensitives Netzwerk wurde net-Poly(N-isopropylacrylamid) (PNiPAAm) eingesetzt. PNiPAAm ist das verbreitetste T-sensitive Polymer und hat eine LCST (engl.: *lower critical solution temperature*) von 32 °C. Die sequentiellen Synthesen der IPN durch nacheinander erfolgenden Netzwerkaufbau wurden mittels der freien radikalischen Polymerisation in Wasser durchgeführt. Der Einsatz von Redox-Initiatoren ermöglicht zudem die Netzwerkbildung bei Temperaturen unterhalb der Phasenübergangstemperatur. Die Reihenfolge der Netzwerksynthesen ist frei wählbar. Ziel der Arbeiten sind IPN mit einer ausreichend großen Volumenänderung von mindestens 30 % bei Veränderung von pH-Wert und Temperatur. Dazu müssen optimale Netzwerkzusammensetzungen gefunden werden. Diese werden bestimmt von den Quellungsgraden der ersten Gele im Zusammenhang mit der Gesamtkonzentration der Monomere für die zweite Gelbildung. Der Quellungsgrad der ersten Gele darf somit nicht zu hoch sein, da es sonst im IPN unterrepräsentiert ist. Hydrogele auf der Basis von Acrylsäure sind für ihr enormes Quellungspotential bekannt. Um die Quellungsgrade anzupassen, kann die Netzwerkdichte erhöht werden.

Abb. 1 zeigt das Quellungsverhalten bei unterschiedlichen pH-Werten und Temperaturen der beiden Bestandteile eines IPNs als einzelne sensitive Gele. Der Quellungsgrad des net-PAAc steigt von ca. 35 bei pH 3 auf 70 bei pH 8. Damit verdoppelt sich das Volumen bei der pH-Änderung der Umgebung und eine ausreichende pH-Antwort des Gels ist gegeben. Dagegen ändert sich der Quellungsgrad bei Temperaturübergang von ca. 23 °C auf 50 °C unspezifisch nur sehr wenig. Das T-sensitive Hydrogel net-PNiPAAm wurde mit einem

# Polymere Netzwerke: Struktur, Theorie und Anwendung

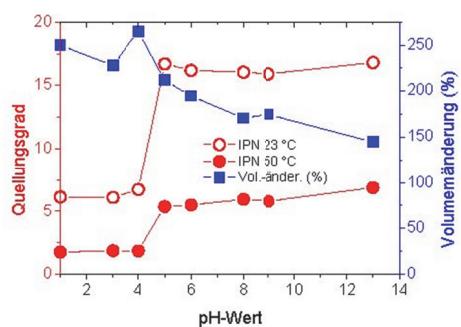
Vernetzgehalt von 1 mol-% Bis bei 4 wt-% Monomeranteil in Wasser bei 15 °C hergestellt.



**Abb. 1:**  
**Quellverhalten AAC-Gel und PNiPAAm-Gel**

Der Quellungsgrad (Abb. 1) unterhalb der LCST von 23 °C liegt bei 36 und verändert sich nicht bei Änderung des pH-Wertes. Bei 50 °C, also oberhalb der LCST, liegt der Quellungsgrad bei 2 bis 5 und damit weit unter dem der Raumtemperatur, was einer deutlichen Temperaturantwort entspricht.

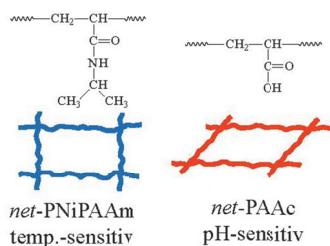
Beide Netzwerke werden in einem IPN vereinigt, indem net-PAAc als Pregel fungiert (siehe Syntheseschema) und in einer Monomerlösung für das zweite Netzwerk gequollen wird und anschließend diese Lösung außerhalb und innerhalb des Pregels nach der Zugabe der Initiatoren polymerisiert wird. Das IPN wird danach mechanisch von der Gelmatrix des zweiten Netzwerkes befreit. Das Quellungsverhalten des IPN mit der exakten Bezeichnung (net-Polyacrylsäure)-ipn-[net-Poly(N-isopropylacrylamid)] wird in Fig. 2 gezeigt.



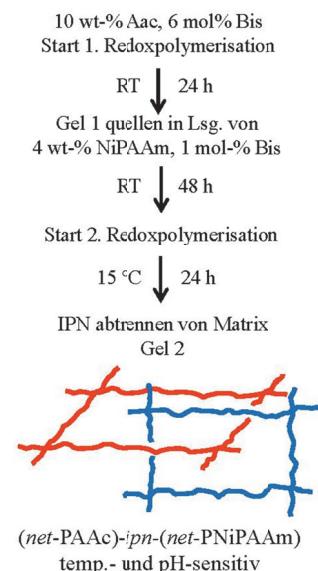
**Abb. 2:**  
**Quellverhalten (rot) IPN und T-induzierte Volumenänderung (blau)**

Die angestrebten deutlichen Volumenänderungen konnte für diese Probe nachge-

wiesen werden. So beträgt die Volumenänderung als Antwort auf  $\Delta T$  bei allen pH-Werten mehr als 150 % und sollte damit ein T-gesteuertes Schalten der IPN ermöglichen. Auch die pH-abhängige Volumenänderung ist mit ca. 150 % bei Raumtemperatur und ca. 200 % bei 50 °C deutlich ausgeprägt. Allerdings ist der Übergang im Gegensatz zu dem reinen PAAc-Gel hier auf den pH Bereich zwischen pH 4 und pH 5 konzentriert. Die Zusammensetzung des IPN liegt bei 17 mol-% AAc und 83 mol-% NiPAAm. Es zeigt sich für das bi-sensitive IPN, dass ein geringerer Anteil des pH-sensitiven Netzes gegenüber dem T-sensitiven Netz für eine ausreichend Volumenänderungen als Antwort auf eine Änderung des pH-Wertes und der Temperatur ausreicht.



**Schema 1:**  
**Syntheseweg IPN**



- [1] G. Gerlach, K.-F. Arndt, editors: Hydrogel sensors and actuators. Berlin: Springer; 2009
- [2] J. C. Rueda, E. Campos, H. Komber, S. Zschoche, L. Häussler, B. Voit: Designed Monom. Polym. 17 (2014) 208-216

# Polymere Netzwerke: Struktur, Theorie und Anwendung

## Keywords

dendrimers

polyelectrolytes

Monte Carlo simulations

## Dendrimers in solvents of varying quality.

### Collapse versus charge effect

Jaroslaw Klos, Jens-Uwe Sommer

Dendrimers provide promising applications in various fields ranging from materials engineering to biomedicine and pharmacy [1]. We used the bond fluctuation model to investigate neutral and charged dendrimers with flexible spacers in a wide range of solvents and effective strength of the electrostatic interaction. The model was chosen to mimic molecules such as PAMAMs which are neutral at high pH-values and become strongly, positively charged due to protonation of both the terminal primary amines and the tertiary amines in the branching groups at pH-values below 5. In the case of neutral molecules the simulations indicate a significant collapse of dendrimers with decreasing solvent quality  $\tau_s = k_B T / |E|$ , with  $k_B$ ,  $T$  and  $E \leftarrow 0$  standing for the Boltzmann constant, absolute temperature and interaction energy between a pair of monomers at a distance less than some cut off distance  $r_c$ . For instance, for the G5 dendrimer with spacers  $S=8$  the swelling/collapse size ratio is around 2.7. Such a reduction in the dendrimers' size is also accompanied by a qualitative change in the radial density profile of dendrimers. Under athermal solvent conditions the profiles are typical of molecules with a dense center [2] and with a lower-density corona, whereas in the other extreme of poor solvents the profiles are reminiscent of spherical objects and very compact conformations. Under all solvent conditions terminal groups penetrate the whole dendrimers' interior. Our data also support the most general Flory-type scaling prediction for the radius of gyration of dendrimers in different solvents

$$R_g / S^a \sim \begin{cases} (N/S)^{1/5} G^{2/5} & \text{if } v > 0 \\ (N/S)^{1/4} G^{1/4} & \text{if } v = 0 \\ (N/S)^{1/3} & \text{if } v < 0 \end{cases}$$

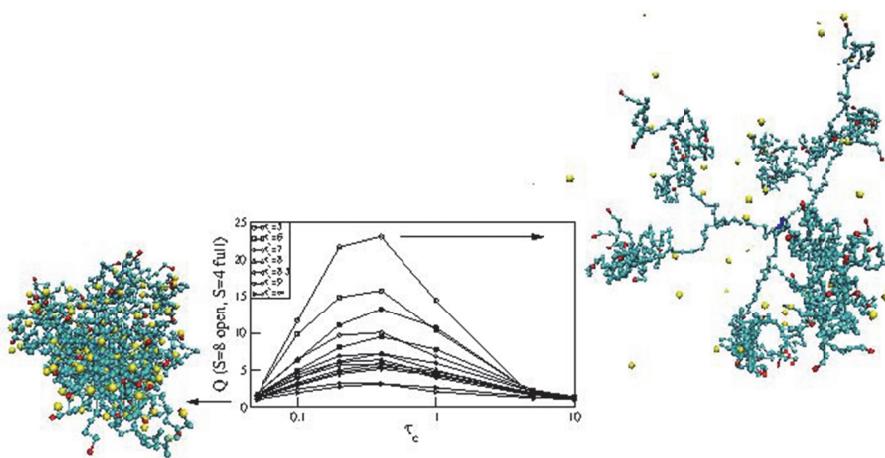
where  $N$ ,  $S$  and  $G$  stand for the molecular weight, spacer length and the generation number, and  $v$  is the excluded volume parameter. In the calculations we used  $a = 3/5$ ,

$\alpha = 1/2$ , and  $\alpha = 1/3$  for good, theta, and poor solvents, respectively.

For charged dendrimers it was found that the electrostatic interaction dominates the behavior of dendrimers as compared to the quality of solvent. The simulations show that like for athermal solvents, trapping of counterions in the dendrimer's volume and ion condensation take place under any solvent conditions and that both effects are more pronounced at lower electrostatic temperature  $\tau_c = k_B T \epsilon / e^2$ , where  $\epsilon$  is the solvent permittivity,  $u$  length unit and  $e$  is the elementary charge, respectively. Independently of the solvent quality the size of dendrimers reveals the typical, non-monotonous behavior with respect to the electrostatic temperature  $\tau_c$ . In particular, in the osmotic regime, the observed maximum of the dendrimers' size corresponds to swelling of the molecules caused by the osmotic pressure exerted on them by movable counterions trapped in the molecules' volume [3]. At low electrostatic temperatures dendrimers shrink due to pronounced counterion condensation, and in the case of high electrostatic temperatures counterions can leave the dendrimer's volume to a large extend.

The swelling effect due to the counterion osmotic pressure is most pronounced under poor solvent conditions where the volume degree of swelling caused by electrostatic effects reaches a value of about  $Q=23$  (Fig. 1). The charge effects cannot only be triggered by temperature but also by salt and pH-value. From the studies it can therefore be concluded that charged dendrimers under poor solvent conditions display a great potential as stimuli responsive nano-particles [4].

# Polymere Netzwerke: Struktur, Theorie und Anwendung



**Fig. 1:**  
Volume degree of swelling vs. the electrostatic temperature,  $T_c$ , for the G5 charged dendrimer with spacers  $S=4$  and  $S=8$  in various solvents. The plot shows that the relative degree of swelling is the largest for dendrimers under poor solvent conditions at  $T_c=0.4$  and  $T_s=5$  where the curve reaches a maximum. The upper arrow points from that point to the corresponding conformation of the G5 charged dendrimer with spacers  $S=8$ . The arrow in the bottom left hand side corner points from the state in the extreme of low electrostatic temperature  $T_c=0.05$  and poor solvent conditions  $T_s=5$  to the snapshot of the same dendrimer in a corresponding conformation. Shrinking and swelling of the dendrimer are clearly seen. The terminal groups (counterions) are shown with the red (yellow) spheres.

Sponsor:  
Deutsche Forschungsgemeinschaft S0-277/2-1  
and KL 2470/1-1

- [1] R. DeLong, K. Stephenson, T. Loftus, M. Fisher, S. Alahari, A. Nolting, R. L. J. Juliano: Pharm. Sci. 1997, 86, 762
- [2] J. S. Klos, J.-U. Sommer: Macromolecules 2009, 42, 4878
- [3] J. S. Klos, J.-U. Sommer: Macromolecules 2010, 43, 10659
- [4] J. S. Klos, J.-U. Sommer: Macromolecules 2013, 46, 3107

# Polymere Netzwerke: Struktur, Theorie und Anwendung

## Keywords

polymer brush

cross-linking

Monte-Carlo simulation

## Fluctuation driven height reduction of cross-linked polymer brushes

Michael Lang, Marco Hoffmann,  
Marco Werner, Ron Dockhorn,  
Jens-Uwe Sommer

Grafted layers of polymer chains, ('polymer brushes') are a polymer solvent system of high technological importance. Examples are drug delivery [1], colloid stabilization [2], reduction of friction [3], increasing the bio-compatibility of medical implants [4], and switchable amphiphilic surfaces [5]. For these applications, polymer brushes are often situated on surfaces that are exposed to a harsh environment. This can cause a destruction of the brush and chains may be broken or torn away from the substrate. To reduce degradation, crosslinking the chains is one obvious alternative. In a cross-linked brush, chains form a connected network, which prevents individual chains from leaving the surface layer, even if their grafting points are broken. Therefore, cross-linking was used previously for stabilization [6], while it was also used to freeze a certain state of switchable brushes [5].

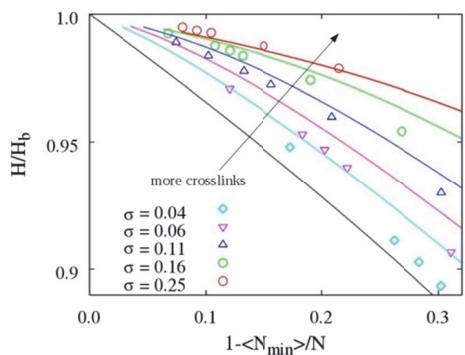
In our recent work [7], we analyzed the chain conformations of polymer brushes with and without cross-links between the chains to understand the effect of cross-linking onto the properties of a cross-linked brush. The first surprising result was that a cross-linked brush cannot be described by a one-dimensional version of the Flory-Rehner model of swelling a polymer network, if the brush was cross-linked in the swollen state. We determined a strong increase of elastically ineffective reactions that connect two monomers of the same chains ('self-links') for decreasing grafting density  $s$  of the chains, but these samples exhibit a stronger collapse of the brush height as shown in the Fig. 1. In any theory of network elasticity, an increase of the effective 'cross-links' leads to an increase of modulus which is expected to enhance the collapse of a brush upon cross-linking, while self-links are considered to not contribute to modulus and thus, to not collapse the brush. Therefore, our observations show exactly the opposite trend as the theoretical expectations

in addition to the fact, that the collapse is quite small.

This puzzling situation could be solved by developing a new model for the physics of a cross-linked polymer brush that takes into account the effect of monomer fluctuations. In the simplest possible picture of a polymer brush, all chains are stretched by the same amount in perpendicular direction, such that in average monomers with the same number of chemical bonds connecting to the grafting plane are linked upon cross-linking. For this particular ordered structure, the brush height becomes independent of the degree of cross-linking. Only fluctuations of the chains in direction perpendicular to the grafting plane lead to reactions between monomers with a different chemical distance to the grafting plane. This imbalance in the connections to the grafting plane finally drives the height reduction of the brush. It turns out that for this effect 'self-links' are more efficient than elastically effective 'cross-links', which explains the inversion of the qualitative trend as function of the grafting density.

Our model has also interesting consequences for designing tailor made surface coatings. For instance, freezing a particular state of a brush is only effective, if the collapsed phase is linked, since cross-linking in the swollen state will lead only to a weak height reduction of the brushes. Furthermore, if the brush height and monomer density of the brush are important for the function of the brush as protective layer, cross-linking must be performed in the swollen state. If one wishes to modify these properties, and to reduce the brush height, for instance, cross-linking must occur in the collapsed state.

# Polymere Netzwerke: Struktur, Theorie und Anwendung



**Fig. 1:**  
The height  $H$  of a cross-linked brush normalized by the height of a non-cross-linked brush,  $H_b$ , as function of the fluctuation induced relative effective length reduction of the strand length.  $N_{min}$  is the minimum number of segments between a chain end and the grafting plane when traveling along the structure of the brush.

Sponsor:  
Deutsche Forschungsgesellschaft Projekt LA  
2735/2-1

- [1] V. Torchilin: AAPS Journal 9, E128-E147 (2007)
- [2] D. Napper: Polymeric Stabilisation Of Colloidal Dispersions; Academic Press: London, United Kingdom, (1983)
- [3] J. Klein, E. Kumacheva, D. Mahalu, D. Perahia, L. Fetters: Nature 370, 634-636 (1994)
- [4] B. Zdyrko, V. Klep, X. Li, Q. Kang, S. Minko, X. Wen, I. Luzinov: Materials Science & Engineering C – Biomimetic And Supramolecular Systems 29, 680-684 (2009)
- [5] P. Uhlmann, H. Merlitz, J.-U. Sommer, M. Stamm: Macromolecular Rapid Communications 30, 732-740 (2009)
- [6] G. Liu, X. Xu, K. Skupinska, N. Hu, H. Yao: Journal Of Applied Polymer Science 53, 1699-1707 (1994)
- [7] M. Lang, M. Hoffmann, M. Werner, R. Dockhorn, J.-U. Sommer: Journal of Chemical Physics 139, 164903 (2013)