

5.1. Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt B17

5.1.1. Titel:

**Charakterisierung heterogener Netzwerke:
NMR- und Fluoreszenzkorrelationspektroskopie**

5.1.2. Fachgebiete und Arbeitsrichtung:

Physikalische Chemie der Polymeren, NMR-Spektroskopie

5.1.3. Leiter

Prof. Dr. Kay Saalwächter, geb. 17.12.1970 in Aachen

Institut für Physik – NMR

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Betty-Heimann-Str. 7

06120 Halle

Telefon: 0345-55-28560

Telefax: 0345-55-27161

E-Mail: kay.saalwaechter@physik.uni-halle.de

5.2. Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts

5.2.1. Bericht

Dieses Projekt wurde seit 1/2003 vom Antragsteller als Projekt A3 im Rahmen des SFB 428 in Freiburg geleitet und im Juli 2005 für die Förderperiode 2006-08 positiv begutachtet. Nach Annahme eines Rufes an die MLU Halle-Wittenberg wurde das Projekt mit unveränderter Themenstellung in den thematisch kompatiblen und in seinen Förderperioden parallel laufenden SFB 418 überführt.

Das Projekt gliedert sich grob in drei teilweise überlappende Bereiche: (a) *Quellung und Transport in Polymernetzwerken*, (b) *Charakterisierung von homogenen und heterogenen Netzwerken* sowie (c) *Kettendynamik in Nanocomposites linearer Polymere*. Zunächst seien für die drei Bereiche der

Kenntnisstand zu Beginn der letzten Förderperiode und die Ausgangsfragestellungen skizziert:

(a) *Quellung und Transport*: Dieser Projektteil befasst sich vor allem mit der Untersuchung von Netzwerken auf Basis von Polydimethylsiloxan (PDMS). In der Förderperiode 2003-05 konnten mithilfe der im Rahmen dieses Projektes entwickelten statischen ^1H -Multiquanten- (MQ-) NMR Quellungsheterogenitäten in Form einer heterogenen Verteilung des mit dieser Methode quantitativ zugänglichen segmentbasierten Netzkettenordnungsparameters (S_b) nachgewiesen werden (S_b hängt von der Länge sowie der lokal variierenden, quellungsinduzierten Dehnung der einzelnen Netzketten ab). Parallel dazu konnte das Phänomen von Jens-Uwe Sommer (damals CNRS Mulhouse, jetzt IPF Dresden) in Monte-Carlo-Simulationen nachvollzogen und damit als universell identifiziert werden. Diese Untersuchungen waren bisher auf endvernetzte Systeme beschränkt und sollten nun auf statistisch (strahlenvernetzte) Systeme erweitert werden. Parallel dazu wurden ortsaufgelöste Fluoreszenzkorrelationsexperimente durchgeführt, mit denen der Obstruktionseffekt untersucht werden sollte, den die Netzketten auf diffundierende Farbstoffsonden ausüben. Es sollte geprüft werden, ob diese Daten ggf. mit dem Ausmaß der Quellungsheterogenitäten korreliert werden können. Diese Untersuchungen sollten weitergeführt und quantitativ ausgewertet, und auf die Diffusion in amphiphilen Conetzwerken erweitert werden, die von der Gruppe Tiller (Projekt D10 im Freiburger SFB 428) bereitgestellt werden sollten. Hier sollte untersucht werden, inwieweit die Diffusion in einer Phase unter Verwendung eines phasenspezifischen Farbstoffs durch Quellung der anderen Phase beeinflusst wird.

(b) *Netzwerkcharakterisierung*: Im Zentrum dieses Projektteils steht die in 2003-2005 entwickelte ^1H -MQ-Methode, die auf einfachen Tieffeld-NMR-Spektrometer quantitative Resultate zur Netzwerkstruktur (in Form des von der Vernetzungsdichte abhängigen Ordnungsparameters S_b) und zur Zeitskala der Kettendynamik liefert. Neu und einzigartig war die Erkenntnis, dass sich zuverlässig Verteilungen von S_b bestimmen lassen, die unmittelbar mit Heterogenitäten in der Mikrostruktur korrelieren, wie sie eben auch in gequollen Netzwerken auftreten. Nach der Etablierung der Methode an bimodalen PDMS-Modellnetzwerken und ersten Anwendungen auf gequollene Netzwerke und technisch relevante

Elastomere (vor allem Naturgummi) war eine Ausweitung dieser Aktivitäten auf verschiedenste Systeme im Bulk geplant. Dies betraf vor allem die Etablierung quantitativer Modelle zur Korrelation der NMR-Observablen S_b mit der tatsächlichen Vernetzungsdichte, die Ausweitung der Kooperation mit Jens-Uwe Sommer zur Computersimulation der Grundlagen des NMR-Effektes und die Erarbeitung verbesserter Modelle zur Analyse der Netzkettendynamik, sowie die Untersuchung von Heterogenitäten in verschiedenen Elastomeren, beispielsweise verursacht durch verschiedene (nano-)Füllstoffe. Schließlich sollte im Rahmen einer neuen Kooperation mit dem Hallenser Projekt B7 (Reichert) die Eignung der Xe-NMR zur komplementären Detektion von Heterogenitäten in verschiedenen Elastomeren getestet werden.

(c) *Kettendynamik in Nanocomposites*: Nachdem in 2003-2005 in konventionell gefüllten Elastomeren kein messbarer Einfluss des Füllers auf die Zeitskala der Kettendynamik der Majoritätspolymerkomponente nachgewiesen werden konnte, sollten nun vertiefte Untersuchungen zur Kettendynamik in Grenzflächennähe verfolgen. Dazu sollten grenzflächendominierte Systeme betrachtet werden, und es wurde vorgeschlagen, mit Hilfe der Miniemulsionstechnik geeignete Modell-Nanokomposite in Form von Kügelchen einer Polymerschmelze herzustellen, die dann in einer festen Matrix immobilisiert und mit MQ-NMR untersucht werden sollten.

Im Folgenden werden nun die im letzten Berichtszeitraum in diesen Bereichen erzielten Fortschritte dargestellt:

(a) *Quellung und Transport in Polymernetzwerken*

Publikationen aus diesem Bereich: [1,2,10].

Diffusion von Farbstoffsonden: Fluoreszenzkorrelationspektroskopie

Zur Diffusion eines Farbstoffs (Bodipy) in gequollenen PDMS-Netzwerken lag zum Zeitpunkt der Antragstellung bereits eine erste Datenbasis vor, die im Rahmen einer Doktorarbeit nun erweitert wurde. Insbesondere wurden die Untersuchungen auf Terrylen als räumlich anspruchsvollere Sonde erweitert, deren Diffusion wie erwartet im Netzwerk stärker behindert ist. Eine Ausgangshypothese war, dass sich die Quellungsheterogenitäten auf die Form

der FCS-Korrelationsfunktion auswirken könnte. Dies konnte nicht bestätigt werden, da in allen untersuchten Proben die Daten konsistent unter der Annahme freier Fick'scher Diffusion angepasst werden konnten. Tatsächlich stellten sich die in konfokalen Rasterbildern identifizierten Bereiche erhöhter Farbstoffkonzentration, die wir zunächst als Quellungsheterogenitäten interpretiert hatten, als Messartefakt heraus – es handelte sich schlicht um geringe Anteile fluoreszierender Verunreinigungen, die sich mit dem Laser bei verlängerter Exposition leicht bleichen ließen. Es bleibt festzuhalten, dass die in der Literatur diskutierten, mit derselben Methode visualisierten Heterogenitäten (mit einer Größenskala im μm -Bereich) wahrscheinlich spezifisch für die dort untersuchten PNIPA-Netzwerke sind, die sehr viel stärker heterogen werden, wenn sie nah am LCST vernetzt werden. Gequollene PDMS-Netzwerke sind auf wesentlich geringerer Längenskala heterogen.

Für die PDMS-Netzwerke steht seit der Abgabe einer ersten Version der Doktorarbeit von G. Modesti Ende 2006 eine gute Datensammlung zur Verfügung, die leider nicht befriedigend analysiert wurde. Herr Modesti hat kurz nach Abgabe der Erstversion eine Arbeitsstelle in Italien angenommen, und ist bisher nicht dazu gekommen, seine Dissertation in einer akzeptablen Form zu finalisieren. Aus diesem Grund ist aus den sehr interessanten Ergebnissen noch keine Publikation erwachsen. Der Antragsteller hat inzwischen selbst damit begonnen, die Daten im Rahmen bekannter Modelle für die Diffusion von Sonden in Polymerlösungen und Netzwerken¹ zu analysieren. Erste Resultate sind in Abb. 1 dargestellt. Es ist allgemein akzeptiert, dass freie-Volumen-Theorien für die Beschreibung solcher Daten bei relativ niedrige Quellgraden geeignet sind, während geometrische Obstruktionsmodelle bei hohen Quellgraden angewendet werden können, um Informationen über die Struktur abzuleiten. In der Abbildung werden Anpassungen an ein auch für konzentriertere Lösungen/Netzwerke geeignetes Obstruktionsmodell von Petit al.² mit einem anderen Modell von Peppas and Reinhart³ verglichen. Das letztere Modell ist das bisher einzige freie-Volumen-Modell, das explizit die Maschenweite eines permanenten Netzwerks berücksichtigt.¹ Dieses Modell reproduziert konsistent die im Rahmen dieser Arbeit erstmals gemachte

¹ L. Masaro, X. X. Zhu, *Prog. Polym. Sci.* **24**, 731 (1999).

² J. M. Petit, B. Roux, X. X. Zhu, P. M. McDonald, *Macromolecules* **29**, 6031 (1996).

³ N. A. Peppas, C. T. Reinhart, *J. Membr. Sci.* **15**, 275 (1983); C. T. Reinhart, N. A. Peppas, *J. Membr. Sci.* **18**, 227 (1984); N. A. Peppas, H. J. Moynihan, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 2589 (1985).

Beobachtung, das der (hypothetische) Grenzwert des Obstruktionsfaktors D/D_0 (relativ zur Lösung im Quellungsmittel ohne Polymer) für große Quellgrade $Q = V/V_0$ nicht 1 ist, sondern wie auch zu erwarten einem maschenweitenabhängigen Plateau zustrebt. Auf der anderen Seite beschreibt das Obstruktionsmodell von Petit et al. zwar die Sondendiffusion in einer linearen Polymerlösung gut, reproduziert die Daten für Netzwerke aber schlecht.

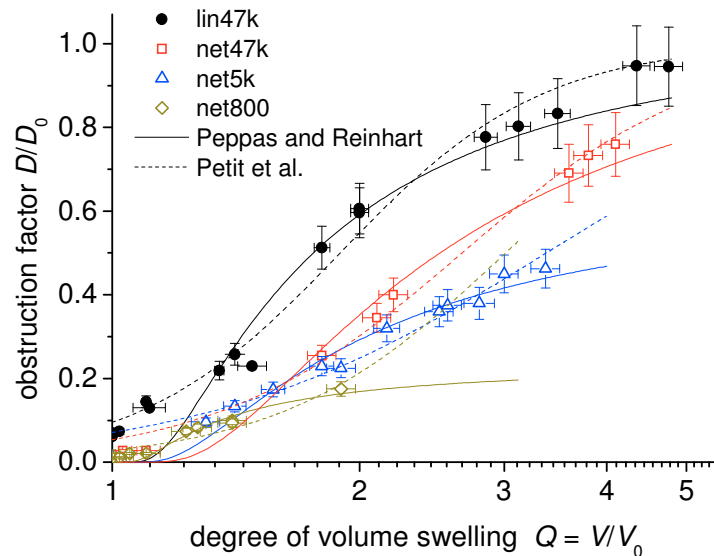


Abb. 1: Relative Diffusionskoeffizienten von Bodipy B3932 ($R_h \approx 0.5$ nm) in Oktan-gequollenen, endvernetzten PDMS Netzwerken sowie einem linearen Ausgangspolymer, gemessen mit FCS, sowie Anpassungen an verschiedene Diffusionsmodelle.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die Ergebnisse der NMR-Diffusometrie für das Quellungsmittel selbst (Oktan) keinen maschenweitenabhängigen Obstruktionseffekt zeigen – Daten für verschiedene Netzwerke, die bereits 2004 in *Macromolecules* publiziert wurden, folgen alle demselben Trend. Die Wirkung der Netzwerkmaschen als Diffusionshindernis ist also stark von der Sondengröße abhängig. Das einfache Peppas/Reinhart-Modell ist allerdings nicht in der Lage, diesen Sachverhalt sowie den von Null verschiedenen Diffusionskoeffizienten im reinen Polymer ($Q = 1$) zu beschreiben. Gegenstand der aktuellen Arbeit ist die Erarbeitung und Anwendung eines verbesserten Modells, mit dem die Daten konsistent interpretiert werden können. Sollten sich aus einem solchen Modell apparente Maschenweiten ableiten lassen, erwarte ich mir im Vergleich mit den tatsächlich vorliegenden Maschenweiten (gemessen mit MQ-NMR bzw. bekannt aufgrund der Endvernetzungsstrategie) auch Aussagen über den möglichen Einfluss von

Quellungsheterogenitäten, also über das Vorliegen stark und schwach gequollener Bereiche.

Das FCS-Projekt wurde von einem weiteren Doktoranden (V. Künzel) fortgesetzt, dessen Aufgabe die Untersuchung der amphiphilen Conetzwere aus dem Freiburger Projekt D10 war. Es handelte sich dabei um Systeme mit PDMS als hydrophober und Polyacrylsäure (PAA) oder Polyhydroxyethylacrylat (PHEA) als hydrophiler Phase. Hier mussten geeignete, phasenspezifische Farbstoffe identifiziert werden, was sich als recht schwierig erwies. Selbst „lipophile“ Farbstoffe, z.B. unser Bodipy-Derivat, konnten nicht verlässlich in der hydrophoben Phase lokalisiert werden, so dass sich die Untersuchungen auf die wässrige Phase konzentrierten. Das Unterfangen erwies sich insgesamt als schwierig zu bearbeiten, da die vorliegenden Proben aufgrund hoher Vernetzungsdichten nur recht schwach quellbar waren ($Q < 2$), und der Quellgrad äußerst schwierig zu kontrollieren und konstant zu reproduzieren war. Zudem wurde die Diffusion des Farbstoffs im Bereich niedriger Quellgrade so langsam, dass FCS-Messungen aufgrund des Photobleichens des Farbstoffs nicht mehr möglich waren (s. Abb. 2).

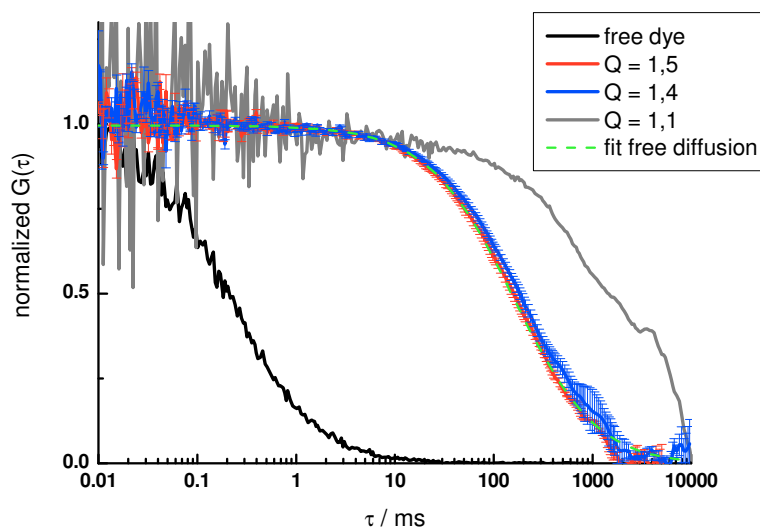


Abb. 2: FCS-Korrelationsfunktionen des Farbstoffs Atto610 in einem mit wässriger Pufferlösung gequollenen PAA-PDMS Conetzwirk (70% PDMS) bei verschiedenen Quellgraden Q . Auf Zeitskalen >1 s stören Effekte des Photobleichens die Messung.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, hat der Herr Künzel unsere Apparatur dergestalt erweitert, dass nun simultane FCS und FRAP-Messungen (Fluoreszenz-Wiederaufbau nach Photobleichen) möglich sind. Zwar konnte er

damit die zu untersuchende Zeitskala stark verlängern (s. Abb. 3), aber die Anwendungen auf die Conetzwerke lieferten wieder frustrierende Ergebnisse insofern, als die Messungen von Tag zu Tag, und auch an verschiedenen Punkten über die Probe, kaum reproduzierbar waren, und auch nicht mit den einfachen Modellen für freie Diffusion angepasst werden konnten. Die generell extrem langsame Diffusion haben wir uns damit erklärt, dass die Farbstoffmoleküle bei niedrigen Quellgraden vermutlich vor allem an der Phasengrenzfläche absorbiert und damit stark lokalisiert sind. Die kaum zu vermeidende Amphiphilie der meisten Farbstoffe stellt also das Haupthindernis für wirklich phasenspezifische, auf Fluoreszenzfarbstoffen basierende Diffusionsmessungen in diesen Systemen dar. Aufgrund der vielen Frustrationen wollte Herr Künzel daher das Themengebiet wechseln, und die Arbeit an diesem Projektteil wurde eingestellt.

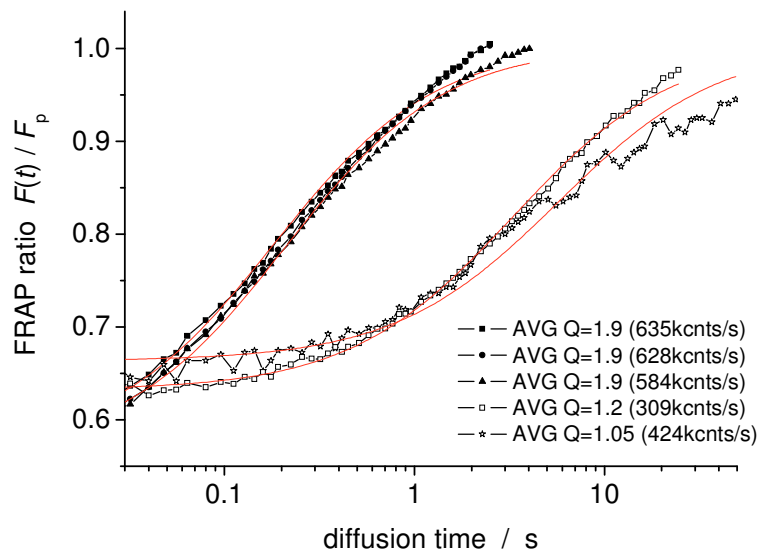


Abb. 3: FRAP-Kurven des Farbstoffs Atto610 in der wässrigen Phase eines PHEA-PDMS Conetzwerks (50% PDMS) bei verschiedenen Quellgraden Q .

Diffusion des Quellungsmittels: gepulste Feldgradienten-NMR

An dieser Stelle sei noch das Ergebnis einer thematisch verwandten Kooperation mit dem Projekt C8 im Freiburger SFB 428 dokumentiert. Gegenstand der Untersuchungen in C8 waren anisotrope, also makroskopisch geordnete lamellare Hydrogele, die sich durch stark anisotrope Elastizität und Quelleigenschaften sowie Doppelbrechung auszeichnen. Dazu wurden amphiphile Monomere in der lamellaren Phase im Magnetfeld makroskopisch geordnet und

dann quervernetzt. NMR-Diffusionsuntersuchungen mit gepulsten Feldgradienten wurden nun eingesetzt, um über den Diffusionskoeffizienten von D_2O als Sonde Aussagen über die Mikrostruktur und potentielle Heterogenitäten zu erhalten [1]. Die Daten in Abb. 4 belegen, dass die Diffusion parallel zu den Lamellennormalen ($D_{||}$) um etwa den Faktor 10 reduziert ist, was aufgrund des Obstruktionseffekts (langsame Diffusion durch die hydrophobe Membran hindurch) zu erwarten ist. Ein überraschendes Ergebnis ist der Sprung in $D_{||}$ bei einer bestimmten Temperatur. Dies deutet auf eine Perforation der Lamellen oberhalb dieser Temperatur hin. Dieser „verborgene“ Phasenübergang war im Phasendiagramm nicht zu erkennen, und liegt interessanterweise bei einer Temperatur, bei dem das *unvernetzte* Monomer einen echten strukturellen Phasenübergang hat, welcher aber durch die Vernetzung unterdrückt wird.

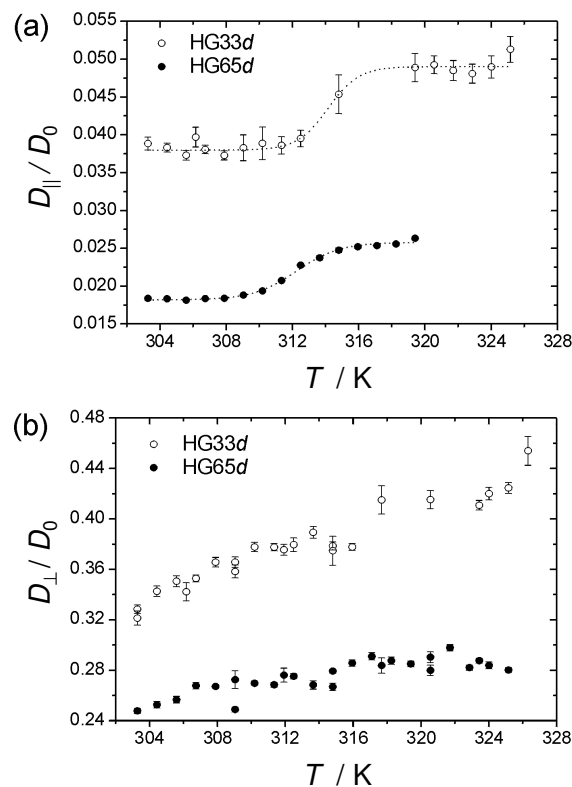


Abb. 4: Relative Diffusionskoeffizienten von D_2O in anisotropen, quervernetz-
flüssigkristallin-lamellaren Hydrogelen als Funktion der Temperatur, gemessen
parallel zur Lamellennormalen (a) und senkrecht dazu (b). Die zwei Proben
wurden bei verschiedenen Konzentrationen des Monomers in D_2O (33 und 65%)
synthetisiert. Aus Ref. [1].

MQ-NMR-Untersuchungen an gequollenen PDMS-Netzwerken unterschiedlicher Topologie

Die Untersuchung von Quellungsheterogenitäten in Form der mit MQ-NMR detektierten Verteilung des Kettenordnungsparameters S_b in statistisch sowie in Verdünnung vernetzten PDMS-Netzwerken (in Fortsetzung der schon publizierten Arbeiten an den endvernetzten Modellnetzwerken) war die Fragestellung für die Diplom- und anschließende, noch laufende Doktorarbeit von W. Chassé. Zu Anfang der Förderperiode konnte in Zusammenarbeit mit J.-U. Sommer (ICSI-CNRS Mulhouse, inzwischen IPF Dresden) zunächst noch eine Arbeit über Details zur erfolgreichen Computermodellierung der Quellungsheterogenitäten in den endvernetzten Systemen publiziert werden, in der vor allem die theoretischen Grundlagen des Prinzips der NMR-Messung und deren Computersimulation ausführlich dargestellt werden [2]. Insbesondere werden Aspekte der zeitlichen Mittelung des Dipolkopplungstensors durch Orientierungsfluktuationen der Ketten und der erhaltene *Tensorordnungsparameter* S diskutiert. Das zeitliche Verhalten von S ist interessanterweise qualitativ unterschieden vom ebenfalls oft betrachteten *Vektorordnungsparameter* einer Bindung entlang des Rückgrats.

Herr Chassé hat eine sehr große Anzahl von Proben untersucht, und seine umfassend und kompetent analysierten Daten liefern eine Fülle neuer Erkenntnisse, die zum Teil noch nicht publiziert werden konnten. In Bezug auf Heterogenitäten bei steigendem Quellgrad zeigte sich, dass vor allem in hoher Verdünnung vernetzte Proben signifikant geringer ausgeprägte Heterogenitäten aufweisen, während die Unterschiede zwischen end- und statistisch vernetzten Proben weniger signifikant sind. Dies lässt vermuten, dass topologische Verhakungen („trapped entanglements“) eine wichtige Rolle spielen. Die Proben und Messungen lassen umfassende Analysen zum Unterschied zwischen dem Einfluss von trapped entanglements und solchen entanglements zu, die während der Quellung aufgelöst werden. Letzteres wird häufig als „desinterspersion“, also als Abschwächung von Packungseffekten interpretiert.

Eine solche Abschwächung von Kettenpackungseffekten wurde von Cohen-Addad, Samulski und anderen bereits herangezogen, um das Minimum des Kettenordnungsparameters zu erklären, dass vielen Netzwerksystemen bei mittleren Quellgraden (unterhalb des Quellgleichgewichts) beobachtet wurde. Diese Hypothese konnte in einer Zusammenarbeit mit J.-U. Sommer falsifiziert werden: dass der Ordnungsparameter bei Quellung abnimmt, ist spezifisch für

gute Lösungsmittel und hängt genuin mit dem Einfluss des ausgeschlossenen Volumens auf S_b zusammen. Der Effekt lässt sich analytisch-theoretisch sowie mit Computersimulation quantitativ erklären, und hängt mit Unterschieden in der Orientierungsfluktuationsstatistik zusammen. Die Korrektheit der Theorie lässt sich eindrucksvoll durch Beobachtung eines universellen Skalengesetzes für den (über die Quellungsheterogenität gemittelten) Ordnungsparameter im Quellungsgleichgewicht $\langle S_{b,eq} \rangle \sim Q_{eq}^{-1.48}$ nachweisen [10]. In Abb. 5 ist gezeigt, dass dieser Zusammenhang nicht nur für PDMS-Netzwerke unterschiedlicher Topologie, vernetzt in bulk und in Lösung, sondern auch für völlig andere Systeme (hier: Naturgummi) gilt. Für θ -Lösungsmittel gilt vermutlich ein anderer, aber ebenfalls universeller Zusammenhang, für den wir momentan noch Daten sammeln und Herr Sommer die Theorie entwickelt. Die faszinierende Schlussfolgerung dieser Resultate ist, dass unsere NMR-Observable tatsächlich auch von *thermodynamischen* Größen, und nicht nur von der Geometrie (also der Kettenlänge und -streckung) abhängt.

Die Daten von Herrn Chassé werden die Basis für mindestens zwei weitere Publikationen sein, in denen wir zum einen die Einflüsse von Topologie und entanglements auf das Phänomen der Quellungsheterogenität wie auch auf die makroskopischen mechanischen Eigenschaften und das Quellungsverhalten detailliert beleuchten werden. Zum anderen können werden die Daten zur Etablierung eines quantitativen Modells dienen, das die NMR-Observable mit der absoluten Netzpunktdichte korreliert. Das analoge Vorgehen wurde für den Fall von Naturgummi und Butadiengummi im Rahmen von Projektbereich (b) bereits publiziert.

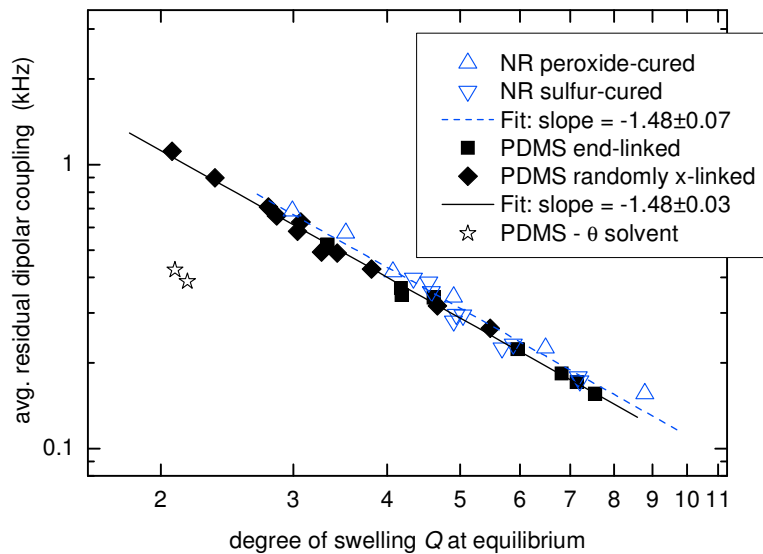


Abb. 5: Mittlere Dipolrestkopplungskonstanten ($D_{\text{res}} \propto S_b$) im Quellgleichgewicht mit Toluol als gutem Lösungsmittel als Funktion des Quellgrads im Gleichgewicht. Netzwerke unterschiedlichster Topologie und chemischer Zusammensetzung zeigen ein universelles Verhalten, während θ -Lösungsmittel einem anderen Skalengesetz folgen. Aus Ref. [10].

(b) *Netzwerkcharakterisierung: Vernetzungsdichte, gefüllte Elastomere und Kettendynamik*

Publikationen aus diesem Bereich: [2–9]. An dieser Stelle danke ich vor allem Herrn Dr. J. López-Valentín vom Polymerinstitut des CSIC in Madrid, der als Humboldt-Stipendiat das Projekt für 2 Jahre tatkräftig unterstützt und vorangetrieben hat.

Vernetzungsdichte von Polymernetzwerken

Eine wichtige Fragestellung aus der letzten Förderperiode war, inwieweit die MQ-NMR geeignet ist, tatsächlich quantitative Aussagen über die tatsächliche Netzpunktdichte zu liefern. Verschiedene Ansätze und vergrößerte Modelle zur Interpretation von transversalen Relaxationsmessungen (T_2) finden sich zwar in der Literatur, sie sind jedoch teilweise widersprüchlich und nicht immer konsistent. Im Prinzip ist es möglich, aus dem gemessenen T_2 eine Dipolrestkopplung D_{res} abzuleiten, die ja proportional zum Ordnungsparameter

ist und die eigentliche NMR-Observable darstellt, und welche mit der MQ-Methode direkt und modellfrei zugänglich ist. Unsere erste Publikation zu dieser Problemstellung beschäftigte sich mit der Identifikation von möglichen Messartefakten, die auftreten, wenn T_2 -Messungen auf Hochfeldspektrometern durchgeführt werden. Es zeigte sich, dass bei Vorhandensein von Gruppen mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung ein quantenmechanischer Effekt („second averaging“) dazu führt, dass aus T_2 -Daten abgeleitete Restkopplungen um den Faktor 1.5 verfälscht sein können [2]. Praktischerweise tritt dieses Problem bei der von uns etablierten MQ-Methode nicht auf.

Die Hauptarbeit [3] zu diesem Thema basiert zentral auf Spindynamiksimulationen an chemisch realistischen Strukturausschnitten der Netzketten (1 bis 2 Monomere), mit deren Hilfe die apparent dipolare Restkopplung (D_{res}) in den theoretisch gut beschreibbaren Ordnungsparameter des Rückgrats (S_b) umgerechnet werden kann. Den Zusammenhang zwischen S_b und der Netzpunktdichte $\nu \sim 1/M_c$ liefern etablierte polymerphysikalische Modelle.

Als Referenz für diese Resultate dienten uns Flory-Rehner-Messungen des Quellgleichgewichts, unter der Annahme, dass die Theorie trotz des Heterogenitätsproblems gültig ist (was in der „rubber community“ Konsens zu sein scheint). Mit den üblichen Strategien zur Auswertung von Quellungsmessungen an Naturgummi erhielten wir eine Diskrepanz zwischen NMR und Quellung von einem Faktor 2 (s. Abb. 6), was im Rahmen der verwendeten Modelle und deren Unsicherheiten durchaus befriedigend ist. Dennoch haben wir den Unterschied zum Anlass genommen, die literaturüblichen Prozeduren und Modellannahmen zur Durchführung und Auswertung von Quellungsmessungen kritisch zu hinterfragen. Diese Resultate sind in einer weiteren Arbeit [8] zusammengefasst. Es zeigte sich, dass (i) das Phantom-Modell eine bessere Übereinstimmung mit den NMR-Daten liefert (s. Abb. 6), und dass unabhängig davon (ii) nur die Verwendung eines konzentrationsabhängigen Flory-Huggins χ -Parameters konsistente Ergebnisse liefert. Leider sind korrekte χ -Parameter nur für relativ wenige Polymer-Lösungsmittelsysteme verfügbar, und unsere Folgerungen sollten Anlass geben, dieses Defizit aufzuarbeiten. An dieser Stelle werden die Proben von Herrn Chassé helfen, den Sachverhalt für den Fall von PDMS-Netzwerken zu beleuchten (s.o.).

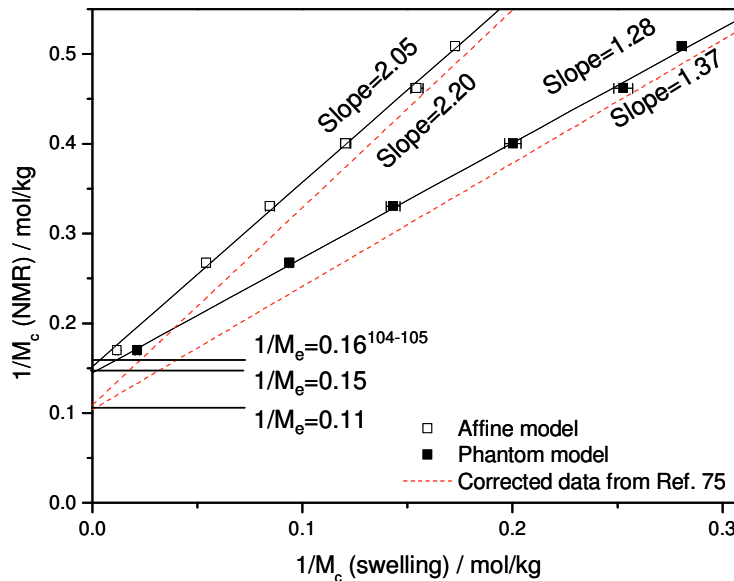


Abb. 6: Vergleich von Netzpunktdichten ($\sim 1/M_c$) aus MQ-NMR-Messungen mit analogen Werten aus Flory-Rehner-Quellungsmessungen. Letztere wurden unter Annahme verschiedener Modelle ausgewertet. Als y-Achsenabschnitt ergibt sich ein konsistenter Wert für die Dichte von entanglements ($\sim 1/M_e$). Aus Ref. [8] („Ref. 75“ = [3]).

Gelbildung in Netzwerken und Hydrogelen

Wie aus Abb. 6 ersichtlich, ist die MQ-NMR tatsächlich eine ideale Methode, um quantitative Aussagen über die Netzbogenlänge in Netzwerken zu gewinnen. Dies wirft freilich die Frage nach den Grenzen der Anwendbarkeit der Methode auf. Zu diesem Zweck haben wir uns in Zusammenarbeit mit M. Gottlieb (Beer Sheva, Israel) und W. Oppermann (Clausthal) Systemen nah am Gelpunkt zugewandt. Zwei Systeme wurden betrachtet, zum einen sub-stöchiometrisch vernetzte PDMS-Präpolymere im Bulk, zum anderen (halb-)verdünnte Lösungen von chemisch modifiziertem Polystyrol, deren Gelierung über statistisch eingebaute Coeinheiten mittels eines bifunktionellen Vernetzers in Echtzeit verfolgt wurde. Für beide Systeme konnten wir in Übereinstimmung mit rheologischen Experimenten und Lichtstreuungsmessungen am Gelpunkt eine Diskontinuität in der Effizienz der Doppelquantenanregung feststellen, womit die MQ-NMR, durchgeführt auf einfachen Tieffeld-NMR-Geräten, als neue, relative einfache und robuste Methode zur Detektion des Gelpunkts etabliert

werden konnte [7]. Zudem zeigte sich, dass die Systeme nah am Gelpunkt sehr heterogen sind. Wir haben die Beobachtung einer bimodalen Verteilung des Ordnungsparameters in Übereinstimmung mit einem Perkolationszenario interpretiert, bei dem am Gelpunkt eine stärker vernetzte und perkolierte Mikrogelsstruktur in einer lose vernetzten Matrix vorliegt.

Eine weitere sehr erfolgreiche Anwendung der Methode war die Untersuchung physikalisch vernetzter Hydrogele, genauer von „Cryogelen“ aus Polyvinylalkohol, die sich aus PVA-Lösungen durch Gefrier-Auftau-Zyklen herstellen lassen [9]. Wir konnten zeigen, dass es sich um ein klassisches heterogenes physikalisches Gel handelt, in dem die Netzketten hochflexibel sind, und die Netzpunkte von Kristalliten gebildet werden, die sich nach Ausfrieren des Wassers aus einer konzentrierten Lösung bilden. Die Kristallite verhalten sich für die NMR wie starre Festkörper, und konnten anhand ihrer breiten Spektrallinie (bzw. anhand einer schnell abfallenden Komponente des FID) quantitativ erfasst werden. Nach mehreren Gefrier-Auftau-Zyklen besteht ein PVA-Cryogel aus einer Population kleinerer Kristallite, die schon oberhalb von ca. 50°C zu schmelzen beginnen und die Maschenweite des Netzwerks nur schwach beeinflussen, sowie einer schon im ersten Zyklus entstehenden Hauptkomponente von größeren Kristalliten, die das Netzwerk mechanisch trägt, und deren Schmelzen bei ca. 80°C das System wieder unter den Gelpunkt bringt. Frühere Hypothesen zur möglichen Bildung permanenter Netzpunkte (z.B. über Radikale) konnten falsifiziert werden.

Homogene vs. heterogene Elastomere und Füllereffekte

Startpunkt unserer Arbeiten an Elastomeren im Bulk war die Beobachtung, dass die mit MQ-NMR gemessene Verteilung des Netzkettenordnungsparameters, also damit die Verteilung von Konturlängen und End-zu-End-Abständen, überraschend schmal ist. Dies ist a priori gar nicht zu erwarten, weil die Netzpunktabstände der üblichen Gaußverteilung folgen, und die Netzkettenlängen in polydispersen und statistisch quervernetzten (vulkanisierten) Systemen einer wahrscheinlichsten Verteilung ($PD = 2$) unterliegen. Dieses Phänomen konnte auch in unseren Computersimulationen mit J.-U. Sommer beobachtet werden, und die Beobachtung ist folgenreich insofern, als man schlussfolgern muss, dass die Netzkettendynamik hochkooperativ ist. Obwohl die NMR jedes Segment für sich erfasst, erscheinen alle Segmente gleich. Das Segment „spürt“ nicht die Länge und den End-zu-End-Abstand der Kette, in der es sich befindet, sondern nur einen Mittelwert über einen Raumbereich (der

wohl die der Größenordnung der Maschenweite liegt). Dies hat weitreichende Konsequenzen für die Gültigkeit einfacher, einzelkettenbasierter Modelle der Kautschukelastizität, die wir in einer separaten Publikation diskutiert haben [6]. Offenbar haben Röhrenmodelle, in denen ein homogenes, die Konformationsfreiheitsgrade der Kette einschränkendes Potential angenommen wird, tatsächlich eine reale Entsprechung.

Dank der Tatsache, dass in konventionellen einkomponentigen Elastomeren eine sehr schmale Verteilung des Ordnungsparameters, also der lokalen Netzpunktdichte, beobachtet wird, kann man also Heterogenitäten in der Netzpunktverteilung sehr genau studieren. Entsprechende Untersuchungen haben wir in letzter Zeit insbesondere in zwei Bereichen vorangetrieben. Ich sehe die nun folgenden Resultate (Abb. 7 und 8), deren Publikation momentan noch vorbereitet wird, als die zentralen und spannendsten Ergebnisse dieses Projekts an.

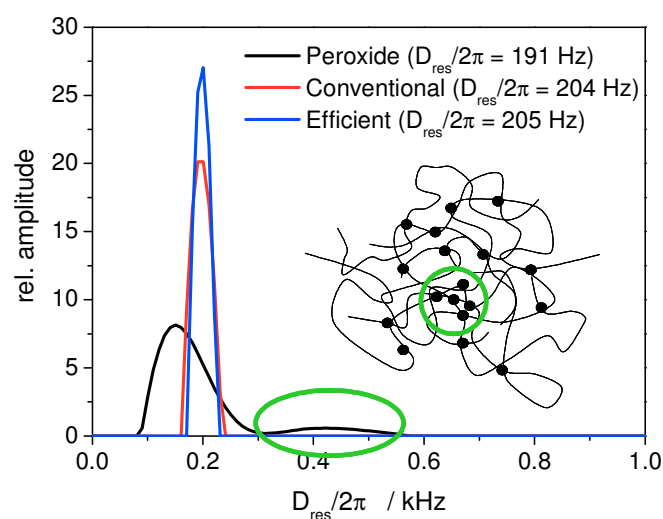


Abb. 7: Verteilungen der Restdipolkopplung, also des Ordnungsparameters S_b und damit der lokalen Vernetzungsdichte, für unterschiedlich vernetzte Naturgummiproben.

Eine erste wichtige Anwendung beschäftigte sich mit der Frage, inwieweit die Wahl des Vulkanisationssystems einen Einfluss auf die Homogenität der Kautschukmatrix hat. Wir haben u.a. für Naturgummi festgestellt, dass konventionelle wie auch mit Aminen beschleunigte („effiziente“) schwefelbasierte Vulkanisationen zu sehr homogenen Netzwerken führen. Aus den Restkopplungsverteilungen in Abb. 7 ist hingegen sofort ersichtlich, dass die Verwendung von Peroxiden (z.B. Dicumylperoxid, DCP) zu ausgesprochen

heterogenen Systemen führt. Man findet eine bimodale Struktur, in der ein kleiner Anteil hochvernetzter Bereiche in einer im Mittel ebenfalls weniger homogenen, niedriger vernetzten Matrix vorliegt. Die hochvernetzten Bereiche kann man sich gut als Produkt radikalischer Kettenreaktionen vorstellen, die lokal zu einer sehr hohen Netzpunktdichte führen. Zudem ist der Anteil von Netzwerkdefekten (Sol, lose Enden) in peroxidvernetzten Systemen sehr viel höher. Es sei am Rande erwähnt, dass DCP-basierte Vernetzungsreaktionen aufgrund der Vermeidung von Kontamination durch stark streuende Komponenten (Schwefel, Zinkoxid) bei der Herstellung von Proben für Neutronstreuungsmessungen eine wichtige Rolle spielen. Ob diese Proben dann eine einem idealen Modellkautschuk vergleichbare Struktur und Dynamik aufweisen, muss Gegenstand weiterer kritischer Untersuchungen sein.

Die zweite zentrale Anwendung betrifft den Direktnachweis der Füllstoffanbindung und der Füllstoffdispersion in verschiedenen gefüllten Kautschuken. Es ist zwar bekannt, dass diese Parameter für das mechanische Verhalten der Systeme entscheidend sind, jedoch liegen zu dieser Frage bisher nur indirekte Resultate vor, z.B. durch Anpassung des mechanischen Verhaltens an spezifische Modelle. Die Frage ist von großer Relevanz, da über die Ursprünge des mechanischen Verhaltens von gefüllten Elastomeren noch kein Konsens besteht. Wir haben verschiedene Systeme untersucht, einerseits silicagefüllte Styrol-Butadiengummis (SBR, Abb. 8a und b), und andererseits Naturgummis mit Füllern auf Kohlenstoffbasis. Darunter fallen Ruß, wie auch neuartige, funktionalisierte Graphitmonolagen (functionalized graphite sheets, FGS), die jeweils im Rahmen von Kooperationen mit den Gruppen von P. Sotta (CNRS/Rhodia, Lyon) bzw. R. K. Prud'homme (Princeton U, New Jersey) untersucht wurden.

Zunächst liefert die MQ-NMR-Messung einen eindeutigen Wert für die Vernetzungsdichte der Matrix, was einen hohen Wert an sich darstellt, sind solche Daten experimentell doch mit keiner anderen vergleichbar einfachen Methode direkt zugänglich. Zusätzlich lassen sich entscheidende Informationen zur Füllstoffanbindung aus dem Vergleich mit Quellungsmessungen gewinnen. In Abb. 6 ist der quantitative Zusammenhang zwischen beiden Methoden ja schon demonstriert worden. An dem linearen Zusammenhang ändert ein nicht angebundener Füllstoff zunächst nichts, da er i. allg. nicht quellbar ist und im gequollenen Zustand des Netzwerks schlicht in einem flüssigkeitsgefüllten Hohlraum lokalisiert ist. Ist der Füller chemisch angebunden, reduziert sich der Gleichgewichtsquellgrad allein dadurch, dass die Matrix in der Umgebung des

Füllers überdehnt wird. Diese inhomogene Überdehnung führt zu einer reduzierten Quellung, und damit zu reduzierten, apparenten Netzpunktdichten, was in Abb. 8b und c unmittelbar ersichtlich ist.

Der Effekt hängt stark mit der Füllerdispersion zusammen, da ein fein dispergierter Füller relativ gesehen mehr innere Oberfläche hat, an der die überdehnte Matrix ja fixiert ist. Diesen Zusammenhang haben wir anhand von Silica nachgewiesen, dessen Aggregationsgrad sich über Ultraschallbehandlung einstellen lässt. Abb. 8a zeigt entsprechende Lichtstreuendaten. In Abb. 8b wird deutlich, dass Proben ohne Oberflächenanbindung (ohne Silanisierungsreagens) der Masterkurve folgen. Bei besserer Dispersion nach Ultraschallbehandlung sinkt lediglich die (NMR-detektierte) Vernetzungsdichte, da das Vulkanisationssystem teilweise am Füller absorbiert wird. Für verschiedene übliche Silanisierungsreagentien (TESPT, MS, NXT) ergibt sich hingegen eine starke Anbindung und eine partielle Reaggregation, die sich in mehr oder weniger großen Abweichungen von der Masterkurve widerspiegeln.

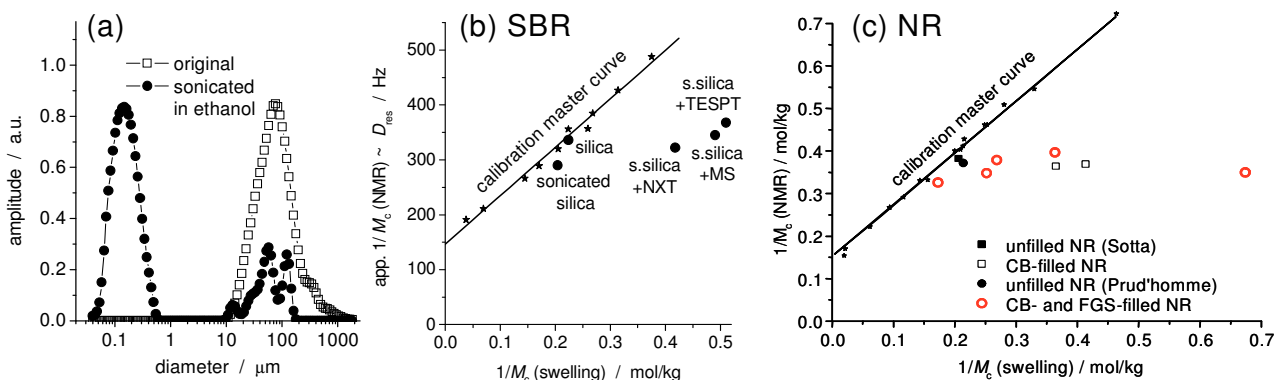


Abb. 8: (a) Partikelgrößenverteilungen aus Lichtstreuemessungen, mit denen unser Ansatz zur Präparation von wohldispergierten gefüllten Modellnetzwerken durch Ultraschallbehandlung von Silicadispersionen demonstriert ist. (b) und (c) Ein direkter Nachweis der Anbindung von Füllstoffpartikeln an die Elastomermatrix erfolgt durch Vergleich der NMR-detektierten (= tatsächlichen, lokalen) Netzpunktdichte mit der aus Quellungsmessungen abgeleiteten apparenten Netzpunktdichte. In Systemen mit gut angebindenem Füller erhält man aus Quellungsmessungen eine apparente Netzpunktdichte, welche aufgrund von Rückstelleffekten der in Füllstoffnähe sehr viel stärker und inhomogen deformierten Matrix überhöht ist. (b) Styrol-Butadiengummi, (c) Naturgummi.

Außerordentlich hohe Füllereffekte lassen sich durch das erwähnte FGS erreichen (Abb. 8c), einem graphen-artigen Nanofüller, der durch chemische

und thermische Behandlung aus Ruß gewonnen werden kann. Mit nur 4% FGS erhöht sich die apparente Vernetzungsdichte (aus Quellungsmessungen) um den Faktor 4, während mit ca. 30% konventionellem Russ (carbon black, CB) allenfalls eine Verdopplung erreichen lässt. Diese Befunde korrelieren direkt mit den erstaunlichen mechanischen Eigenschaften der FGS-gefüllten Gummis.

Schließlich sei bzgl. der Aspekte Vernetzungsdichte und Heterogenitäten in Elastomeren an dieser Stelle noch erwähnt, dass die im Rahmen des Projektumzugs in Kooperation mit dem Hallenser Teilprojekt B7 (Reichert) geplanten Xe-NMR-Messungen zur komplementären Detektion von Heterogenitäten (in Form von Verteilungen des freien Volumens) nicht von Erfolg gekrönt waren. Hauptgrund ist, dass die in der Literatur beschriebenen Effekte der Vernetzungsdichte und ggf. vorhandener Heterogenitäten auf die chemische Verschiebung des Xenon nicht reproduziert werden konnten, weil die notwendige Auflösung von ca. 1 ppm Linienbreite mit dem vorhandenen Probenkopf und der Hochdruckapparatur nicht ohne weiteres erreicht werden konnte (Shim- und Referenzierungsproblem). Für eine Lösung des Problems wäre eine Optimierung des Kopfes bzw. der Hochdruckröhrchen im Hinblick auf die Minimierung von Suszeptibilitätskontrast und besserer Kontrolle des Xe-Drucks gewesen, für die letztlich nicht genug personeller und zeitlicher Spielraum war.

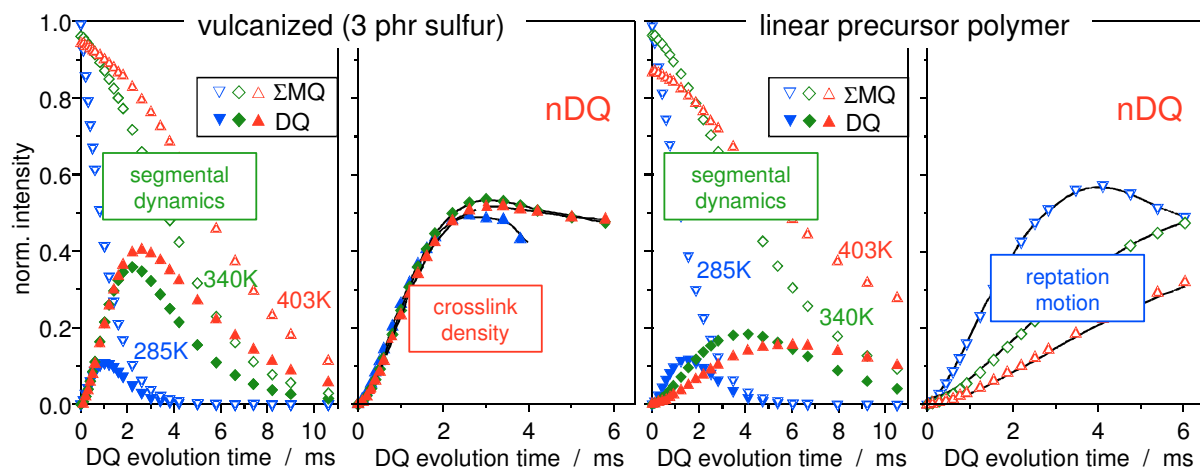


Abb. 9: DQ-Aufbaukurven und MQ-Summenabfallkurven sowie normierte DQ-Aufbaukurven ($nDQ=DQ/\Sigma MQ$) für vulkanisiertem und unvernetztem Naturgummi bei verschiedenen Temperaturen. Aus Ref. [5].

Kettendynamik

Die MQ-NMR-Daten sind nicht nur von der Vernetzungsdichte abhängig, sondern auch von der Zeitskala der Kettendynamik und damit von der Temperatur. Die übliche Auswertung beinhaltet eine Normierung der Daten (Dividieren der temperaturabhängigen DQ-Aufbaukurve durch die ebenfalls temperaturabhängige Abfallfunktion des Multiquanten-Gesamtintensität, ΣMQ), welche bei Temperaturen, die weit genug oberhalb T_g liegen, zu temperaturunabhängigen, normierten DQ-Aufbaukurven (nDQ) führt, aus denen ja dann die Restkopplung extrahiert werden kann. Dies ist in Abb. 9, Spalte 1 und 2 demonstriert. Im Laufe der letzten Förderperiode haben wir Modelle entwickelt, mit denen sich die temperaturabhängigen Rohdaten (Abb. 9, Spalte 1) anpassen lassen [5]. Es zeigte sich u.a., dass ein häufiger zur Analyse von Elastomeren eingesetztes „slow-motion“-Modell vollkommen unzutreffend ist, während sich hingegen die Zeitskala der schnellen Segmentbewegung (α -Relaxation) zuverlässig bestimmen lässt.

In Erweiterung dieser Überlegungen liegt es freilich nah, auch die Dynamik verhakten Polymerschmelzen zu betrachten. Diese weisen, da es sich um transiente Netzwerke handelt, ebenfalls einen auf der ms-Skala stabilen Ordnungsparameter, und damit eine messbare Dipolrestkopplung auf. Im Gegensatz zu Netzwerken geht die entsprechende Orientierungskorrelation aber auf längeren Zeitskalen durch den Reptationsprozess verloren. Die Daten in Abb. 9, Spalten 3 und 4 zeigen, dass die Normierungsprozedur nun nicht mehr erfolgreich ist. Die normierten DQ-Daten sind nun temperaturabhängig, und tragen Information über die Zeitskala der Reptation.

Die prinzipielle Zugänglichkeit der Reptationsdynamik wurde bereits 1998 von der Gruppe von H. W. Spiess anhand von komplizierten Doppelquanten-Magic-Angle-Spinning-Messungen (Graf et al., Phys. Rev. Lett.) gezeigt, allerdings existiert bisher nur eine qualitative Methode, um absolute Ordnungsparameter und Zeitskalen aus dem Anfangsanstieg der nDQ-Kurve abzuleiten. Unsere statische Tieffeld-Methode hingegen erlaubt eine quantitativere Analyse. In Ref. [5] wurden erste Daten publiziert (s. Abb. 10), aus denen u.a. hervorgeht, dass der von Graf et al. abgeschätzte Ordnungsparameter bei $T - T_g = 50$ K deutlich überschätzt ist. Aus Abb. 10 geht ebenfalls hervor, dass der Ordnungsparameter in diesem Temperaturbereich auch in Netzwerken noch temperaturabhängig ist, weil die Dynamik der Kettenfluktuationen für eine vollständige Ausmittelung noch nicht schnell genug ist.

Eine theoretische Beschreibung der Signalfunktionen und damit eine Direktmessung der Zeitskalen ist auf Grundlage der in [5] verwendeten Andersen-Weiss-Theorie zwar prinzipiell möglich, erfordert jedoch die vertiefte Anwendung von Theorien der Polymerdynamik auf die Berechnung der Orientierungskorrelationsfunktion der einzelnen Segmente. Dies konnte im Rahmen dieses Projekt nicht geleistet werden, und eine entsprechende Förderung wurde im Normalverfahren der DFG beantragt (SA 982/3-1) und im Januar 2008 bewilligt. Wir hoffen, mit diesen Arbeiten die Tieffeld-NMR als eine der inelastischen Neutronenstreuung komplementäre (und im Kosten-Nutzen-Verhältnis eindeutig überlegene...) Methode zur Messung der apparenten Röhrendurchmesser und Reptationszeitskalen zu etablieren.

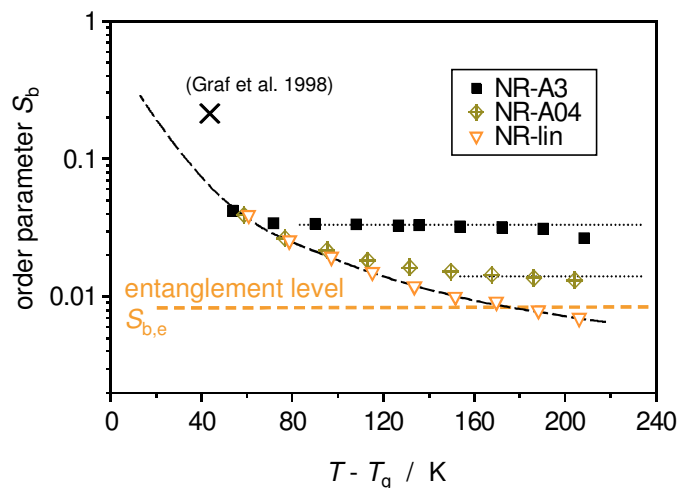


Abb. 10: Ordnungsparameter des Polymerrückgrats als Funktion der Temperatur für unvernetztes Naturgummi (NR-lin) und Vulkanisate verschiedener Vernetzungsdichte (3 und 0.4 phr Schwefel). Aus Ref. [5].

(c) Kettendynamik in Nanokompositen linearer Polymere

Zu Beginn der Förderperiode war bereits klar, dass die MQ-Methode zumindest qualitativ geeignet ist, die Zeitskalen der Kettenbewegung zu erfassen. Der letzte Projektbereich beschäftigt sich mit der Frage, inwieweit diese in der Nähe von Grenzflächen (z.B. von Füllstoffen) modifiziert ist. Im Rahmen der Doktorarbeit von Anca Serbescu wurden dazu zunächst Silica-gefüllte lineare PDMS-Schmelzen untersucht. In Abb. 11a sind temperaturabhängige DQ-Daten für verschiedene Molekulargewichte gezeigt. Die Analyse des Kurzzeit-

verhaltens der nDQ-Aufbaukurven nach Graf et al. in Abb. 11b zeigt, dass im experimentell zugänglichen Temperaturintervall (oberhalb ca. 240 K) alle Proben Dynamik im Regime IV, (freie Diffusion, Klassifikation nach Doi/Edwards) aufzuweisen scheinen. Reptation im Regime III würde zu einem $-1/2$ -Potenzgesetz führen. Zumindest für die höchsten Molekulargewichte wäre auf Zeitskalen von $\sim 10^4 \tau_e$ ein Reptationsverhalten zu erwarten gewesen, und wir vermuten, dass dies mit der Polydispersität der Proben zusammenhängt. Da die Herstellung der Nanocomposits materialintensiv ist, wurde zunächst davon abgesehen, teure anionisch synthetisierte Proben einzusetzen. Aus diesem Grund ergaben sich in diesem Projektbereich nur qualitative Resultate.

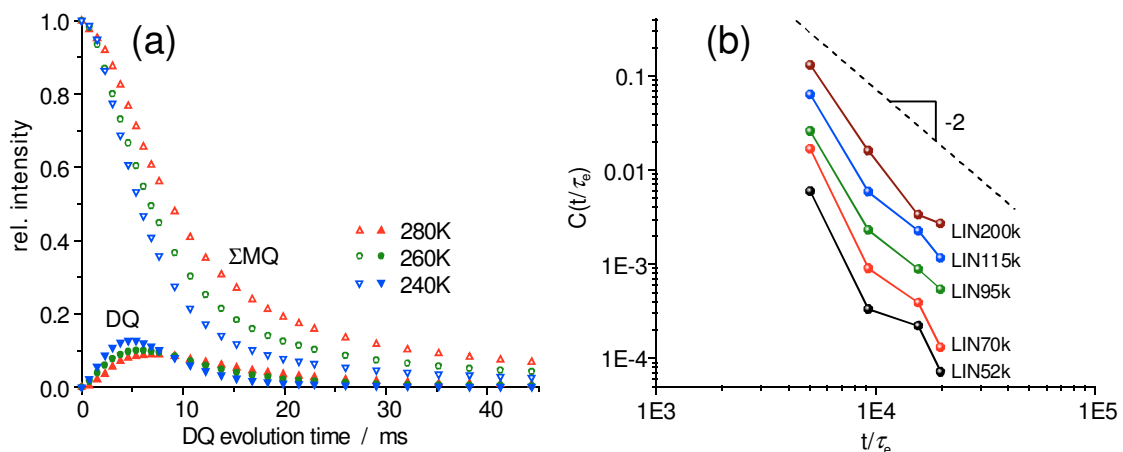


Abb. 11: (a) Temperaturabhängige DQ-Aufbau- und MQ-Abfallkurven für lineares PDMS (MW ≈ 200 kg/mol) im Bulk und (b) Korrelationsverlust ($C(t) \sim S_b^2$) für verschiedene Molekulargewichte als Funktion von t/τ_e abgeleitet aus relativen DQ-Intensitäten.

Zunächst wurde der Einfluss von wohldispersierten Silica-Partikeln untersucht. Ein wichtiges, noch unpubliziertes Ergebnis war, dass die bekannte, starke Absorption der Ketten an Silica zu einer vollständigen Gelierung der Probe und damit zur Bildung eines permanenten Netzwerks führt. Um die Auswirkung von Grenzflächen auf die Reptationsdynamik erfassen zu können, haben wir uns daher einem alternativen System zugewandt. Mit Unterstützung des AK Landfester (damals noch Uni Ulm) haben wir das PDMS in Miniemulsionspartikeln (ca. 50-500 nm) dispergiert. Um schnelle Rotationsdiffusion der Partikel zu unterdrücken, wurde die wässrige Phase (=D₂O zur Signalunterdrückung) dann geliert, wofür sich Gelatine als geeignet erwies. Abb. 12a zeigt MQ-Daten für 2 Partikelgrößen (s. Abb. 12b für die

Lichtstreuendaten), aus denen klar hervorgeht, dass der Ordnungsparameter in kleineren Partikeln, also bei zunehmendem Interphasenanteil, signifikant erhöht ist. Im sphärischen Nanoconfinement ist die Reptationsdynamik also entweder verlangsamt, oder die lokale Kettenpackung (die apparente Dichte von entanglements) ist erhöht. Um die zwei Möglichkeiten zu unterscheiden, wäre eine Anpassung an theoretische Signalfunktionen notwendig, die derzeit im Rahmen des erwähnten neuen DFG-Projektes erarbeitet werden. Problematisch ist aber, dass die Ergebnisse aufgrund der Polydispersitätsproblematik des Ausgangspolymers und auch der Partikelgröße ohnehin nur qualitativ sind.

In der Zwischenzeit hat sich in Halle eine Kooperation mit Martin Steinhart entwickelt, dessen Expertise im Bereich der Herstellung von extrem wohldefinierten Nanoröhren in Aluminiumoxid-Membranen und deren Infiltration mit Polymeren liegt. Diese Nanoröhren lassen sich mit exakt definiertem Durchmesser herstellen, während die Miniemulsionströpfchen immer eine relativ hohe Polydispersität aufweisen (s. Abb. 12b). Wir haben uns daher entschlossen, die Untersuchungen an den „Nanotröpfchen“ nicht weiterzuführen, zumal die Infiltration in die porösen Membranen mit deutlich weniger Probenmaterial möglich ist. Dies erlaubt uns nun auch, teurere wohldefinierte Polymerproben zu verwenden. Dieses Projekt wurde ebenfalls separat bei der DFG eingereicht, und wird seit April 2008 im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1369 „Polymer-Festkörper-Kontakte: Grenzflächen und Interphasen“ gefördert (DFG SA 982/4-1). Erste MQ-Messungen an Polymeren in Nanoröhrchen zeigen Trends, die denen in Abb. 12a entsprechen. Die hier skizzierten Arbeiten bildeten für diese Aktivität die Vorarbeit, ohne die eine erfolgreiche Antragstellung sicher nicht möglich gewesen wäre. Teile der Arbeit (vor allem zur physikalischen Gelierung von linearem PDMS mit Silica) sollen noch publiziert werden.

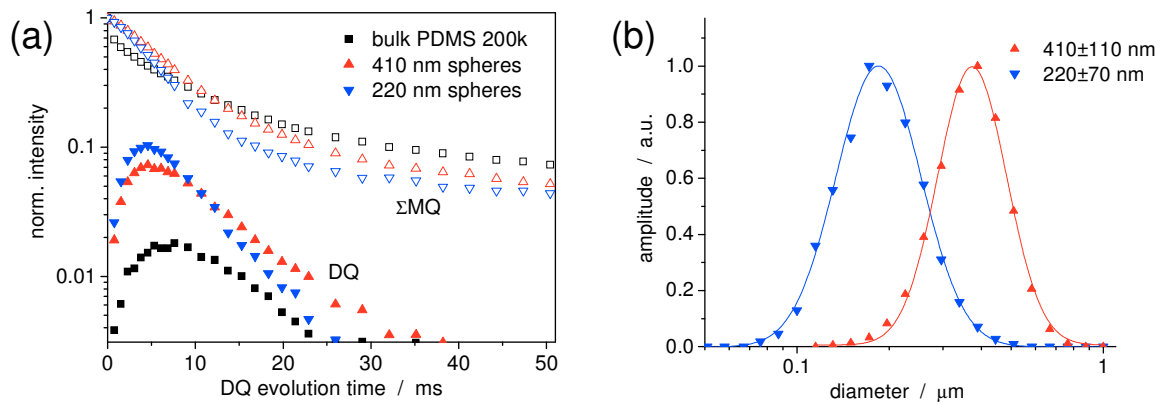


Abb. 12: (a) DQ-Aufbaukurven und MQ-Summenabfallkurven ($T = 240$ K) für lineares PDMS ($MW \approx 200$ kg/mol) im Bulk und isoliert in Form von in Gelatine/D₂O immobilisierten Miniemulsionströpfchen verschiedener Größe. (b) Entsprechende Partikelgrößenverteilungen aus dynamischen Lichtstreuungen.

(d) *Schlussbemerkung*

Zusammenfassend erlaube ich mir persönlich zu resümieren, dass das Projekt A3/B17 in den 6 Jahren seiner Förderung sehr erfolgreich verlaufen ist. Aus dem Projekt sind bisher 27 Originalarbeiten (2 davon nur eingereicht) und ein Übersichtsartikel hervorgegangen, die den Bereichen NMR-Methodenentwicklung, Anwendungen neuer wie auch etablierter NMR-Methoden sowie polymerphysikalischer Grundlagenforschung zuzuordnen sind. Ca. 3/4 davon betreffen Kernthemen des Projekts. Die erste Hälfte dieser Arbeiten bildete das Kernthema der Habilitation des Antragstellers im Jahre 2005 und ist so Grundlage seiner Berufung an die MLU Halle-Wittenberg, und über verschiedene Resultate aus dem Projekt wurde in mehr als 50 eingeladenen und angemeldeten Konferenzbeiträgen und Kolloquiumsvorträgen berichtet. Vor allem die neu entwickelte ¹H-Multiquantenmethode zur quantitativen Netzwerkcharakterisierung auf einfachen Tieffeld-NMR-Spektrometern erfreut sich großen Interesses und hat zu zahlreichen internationalen Kooperationen geführt, bzw. wird von verschiedenen Gruppen inzwischen ebenfalls angewendet. Die Grundlagen und bisherigen Anwendungen dieser Methode sind in einem Übersichtsartikel [11] zusammengefasst. Es sei noch darauf hingewiesen, dass das Hauptaugenmerk dieses Berichts auf den noch nicht publizierten Resultaten liegt, die in den nächsten Monaten noch aufzuarbeiten sind (Abb. 1,7,8,11,12).

NMR-Anwendungen wurden publiziert auf den Gebieten der molekularen Dynamik in porösen Nanostrukturen und auf Silica-Oberflächen (2003-2005) und vor allem auf den Gebieten der Polymernetzwerke und –schmelzen sowie deren Nanocomposites (2003-2008). Grundlegende polymerphysikalische Erkenntnisse wurden in den Bereichen der Quellungsheterogenitäten, der Mikrostruktur von Hydrogelen und Elastomeren sowie der Kettendynamik im Confinement gewonnen. Eine Reihe wichtiger aktueller Resultate über Elastomere, die oben dokumentiert sind, konnte noch nicht veröffentlicht werden; insgesamt 5 zentrale Publikationen sind im Augenblick noch in Vorbereitung.

Vor allem die Aktivität zur Kettendynamik im Confinement hat den Rahmen dieses Projektes gesprengt, da sie umfassendere systematische Untersuchungen und theoretische Weiterentwicklungen notwendig gemacht hat. Sie hat inzwischen zu zwei weiteren laufenden DFG-Projekten geführt (eines zur Reptationsdynamik in „einfachen“ Polymerschmelzen, ein weiteres zur Kettendynamik an Grenzflächen im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1369).

Nicht verschwiegen werden soll an dieser Stelle, dass die FCS-Untersuchungen zu Obstruktionseffekten auf die Sondendiffusion in Netzwerken bisher nicht zu Publikationen geführt haben. Dies war vor allem auf den verschleppten Abschluss einer Dissertation sowie auf gravierende experimentelle Probleme im Bereich der amphiphilen Conetzwerke zurückzuführen, die nur mit unangemessen hohem Aufwand hätten gelöst werden können. Eine Publikation zu den Obstruktionseffekten in endvernetzten PDMS-Netzwerken ist jedoch fest geplant, erfordert jedoch noch weitere theoretische Analysen, für die dem Antragsteller leider momentan wenig Zeit bleibt. Ebenfalls kritisch könnte man die formal schwache Einbindung des Projekts in das Hallenser Umfeld bewerten. Hier waren die Verbindungen zu Freiburg noch zu stark und haben die Valenzen dominiert. Leider waren vor allem die mit Projekt B7 (Reichert) geplanten Aktivitäten zur Xe-NMR an Elastomeren nicht von Erfolg gekrönt. Fruchtbare Diskussionen und Kooperationen jenseits des unmittelbaren Projektzusammenhangs erwachsen jedoch mit den Kollegen Reichert, Stepanow, Kressler, Beiner und Thurn-Albrecht, die vor allem im Rahmen des polymerorientierten soft-matter-Kolloquiums als wichtiger Teilaktivität im SFB 418 gepflegt wurden. Hier hat sich ein hohes Maß an Synergie entwickelt, die in Kürze in Form der Beantragung einer neuen SFB-Initiative im Polymerbereich dokumentiert sein wird.

5.2.2. Liste der aus dem Teilprojekt seit der letzten Antragstellung entstandenen Publikationen

Ref. [1] beschreibt Ergebnisse einer Kooperation mit dem Projekt C8 des SFB 428 in Freiburg, dessen Themenstellung die Struktur und Dynamik anisotroper Hydrogele war; im Rahmen des vorliegenden Projekts wurden die NMR-Diffusionsuntersuchungen zur Detektion von Heterogenitäten durchgeführt. Refs. [2-10] sind Schlüsselarbeiten vor allem zu Polymernetzwerken, die direkt aus dem Projekt hervorgegangen sind. Ref. [11] ist ein Übersichtsartikel, der den Grundlagen und vielen Anwendungen der im Rahmen dieses Projektes weiterentwickelten MQ-Methode gewidmet ist. Die Arbeiten [12] und [13] sind nur insofern projektrelevant, als es Anwendungen von im Rahmen dieses Projektes durchgeführten NMR-methodischen Entwicklungen sind. Es handelt sich um Kooperationen, die aus dem Freiburger SFB mit der Arbeitsgruppe Mülhaupt erwachsen sind, und in denen die bereits im Erstantrag von 2002 antizipierten MQ-gefilterten Spindiffusionsexperimente auf Blockcopolymeren angewendet wurden. Ref. [14] beschreibt eine dem Projektbereich (b) zuzuordnende Anwendung der MQ-NMR-Technik zur Untersuchung von Heterogenitäten in technisch relevanten Silikonelastomeren in Zusammenarbeit mit einer Gruppe vom Lawrence-Livermore National Laboratory, Kalifornien. Zudem ist mit ca. 5 weiteren Publikationen zu den Projektbereichen (a) und (b) zu rechnen, die derzeit noch in Vorbereitung sind.

1. Begutachtete Veröffentlichungen

- [1] F. Kleinschmidt, M. Hickl, K. Saalwächter, C. Schmidt, H. Finkelmann. Lamellar Liquid Single Crystal Hydrogels: Synthesis and Investigation of Anisotropic Water Diffusion and Swelling. *Macromolecules* **38**, 9772-9782 (2005).
- [2] J.-U. Sommer, K. Saalwächter. Segmental Order in Endlinked Polymer Networks: A Monte Carlo Study. *Eur. Phys. J. E.* **18**, 167-182 (2005).
- [3] K. Saalwächter, B. Herrero, M. A. López-Manchado. Chemical Shift-Related Artifacts in NMR Determinations of Proton Residual Dipolar Couplings in Elastomers. *Macromolecules* **38**, 4040-4042 (2005).
- [4] K. Saalwächter, B. Herrero, M. A. López-Manchado. Chain order and crosslink density of elastomers as investigated by proton multiple-quantum NMR. *Macromolecules* **38**, 9650-9660 (2005).

- [5] K. Saalwächter and A. Heuer. Chain Dynamics in Elastomers As Investigated by Proton Multiple-Quantum NMR. *Macromolecules* **39**, 3291–3303 (2006).
- [6] K. Saalwächter, J.-U. Sommer. NMR Reveals Non-Distributed and Uniform Character of Network Chain Dynamics. *Macromol. Rapid Commun.* **28**, 1455–1465 (2007).
- [7] K. Saalwächter, M. Gottlieb, R. Liu, W. Oppermann. Gelation as Studied by Proton Multiple-Quantum NMR *Macromolecules* **40**, 1555–1561 (2007).
- [8] J. L. Valentín, J. Carretero-González, I. Mora-Barrantes, W. Chassé, K. Saalwächter. Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber. *Macromolecules* **41**, 4717–4729 (2008).
- [9] J. L. Valentín, D. López, R. Hernández, C. Mijangos, K. Saalwächter. Structure of Poly(vinyl alcohol) Cryo-Hydrogels as studied by Proton Low Field NMR. *Macromolecules* **42**, 263–272 (2009).
- [10] J.-U. Sommer, W. Chassé, J. L. Valentín, K. Saalwächter. Effect of excluded volume on segmental orientation correlations in polymer chains. *Phys. Rev. E* **78**, 051803 (2008).
- [11] K. Saalwächter, Proton Multiple-Quantum NMR for the Study of Chain Dynamics and Structural Constraints in Polymeric Soft Materials. *Progr. NMR Spectrosc.* **51** 1-35 (2007).
- [12] K. Saalwächter, Y. Thomann, A. Hasenhindl, H. Schneider. Direct Observation of Interphase Composition in Block Copolymers. *Macromolecules* **41**, (2008).

2. Eingereichte Veröffentlichungen

- [13] Y. Thomann, R. Thomann, K. Saalwächter, R. Mülhaupt. Gradient interfaces in SBS and SBS/PS blends and their influence on morphology development and material properties. *Macromolecules* (submitted 11/2008).
- [14] S. C. Chinn, C. T. Alviso, E. S. F. Berman, C. A. Harvey, R. S. Maxwell, T. S. Wilson, R. Cohenour, K. Saalwächter, W. Chassé. Multianalytical characterization of Radiation-Induced Degradation in a Filled Silicone Elastomer. *J. Phys. Chem.* (submitted 1/2009).

5.3. Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich 418 von 4/2006 12/2008 gefördert. Es wurde davor seit 1/2003 im Rahmen des SFB 428 (Freiburg) als Projekt A3 gefördert.

Haushalts-jahr	Personalmittel	Sachmittel	Investitionsmittel	Gesamt
2006	82.800 €	21.000 €	46.000 €	149.800 €
2007	82.800 €	21.000 €	-	149.800 €
2008	82.800 €	21.000 €	-	149.800 €
Summe	248.400 €	63.000 €	46.000 €	357.400 €

5.3.1. Personal im Teilprojekt

	Name, akad. Grad, Dienststellung	engeres Fach des Mitarbeiters	Institut der Hochschule oder der außeruniv. Einrichtung	im SFB tätig von (Monat/Jahr) bis (Monat/Jahr) (vor 4/2006: SFB 428, Freiburg)	Entgelt- gruppe
Grundausrüstung					
wissenschaftl. Mitarbeiter (einschl. Hilfskräfte)	1) K. Saalwächter, Prof. Dr., Hochschullehrer 2) G. Hempel, Dr., wiss. Angestellter 3) A. Serbescu, M.Sc., Doktorandin 4) J. López Valentín, Dr., Postdoc	NMR-Spektroskopie, Polymerphysik NMR-Spektroskopie Physikalische Chemie der Polymeren Physikalische Chemie der Polymeren	Institut für Physik Institut für Physik Institut für Physik Institut für Physik	1/2003 bis 12/2008 4/2006 bis 12/2008 3/2003 bis 3/2006 6/2006 bis 8/2008	
nichtwiss. Mitarbeiter	4) P. Seibot, Ing., Techniker		Institut für Physik	4/2006 bis 12/2008	
Ergänzungsausrüstung					
wissenschaftl. Mitarbeiter (einschl. Hilfskräfte)	5) G. Modesti, Dipl.- Physiker, Doktorand 6) A. Serbescu, M.Sc., Doktorandin 7) V. Künzel, Dipl.- Physiker, Doktorand 8) Walter Chassé, Dipl.- Physiker, Doktorand	Phys. Chemie der Polymeren Phys. Chemie der Polymeren Phys. Chemie der Polymeren Phys. Chemie der Polymeren	Institut für Physik Institut für Physik Institut für Physik Institut für Physik	1/2004 bis 9/2006 4/2006 bis 9/2006 5/2006 bis 6/2008 10/2007 bis 12/2008	TV-L E13 50% TV-L E13 50% TV-L E13 50% TV-L E13 50%
nichtwiss. Mitarb.					