

Polymer-Festkörper-Kontakte: Grenzflächen und Interphasen

1. Juni 2007

1. Zusammenfassung

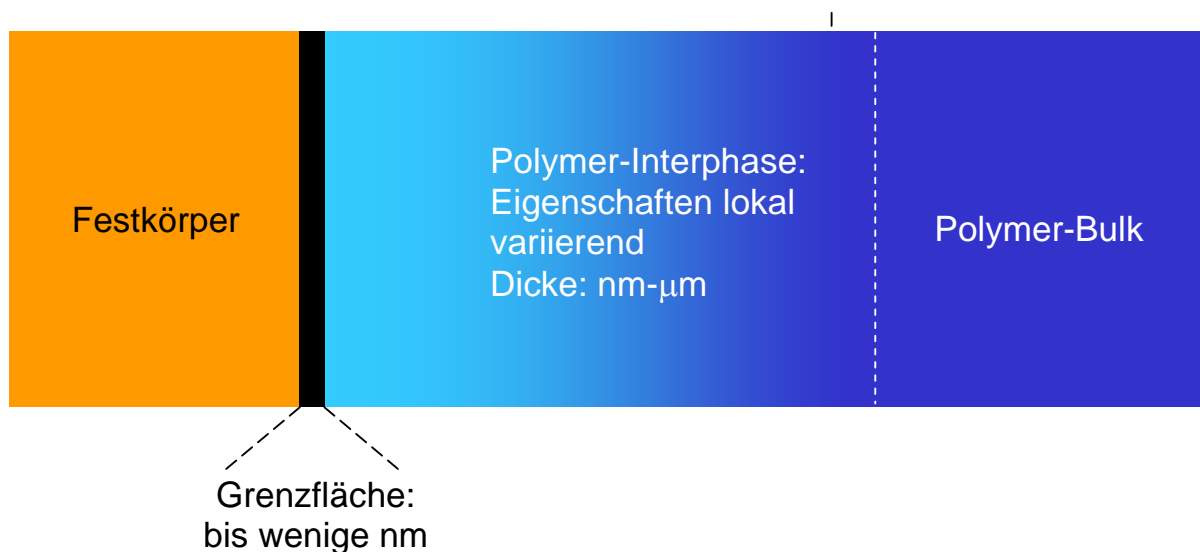
Unter den modernen Materialien nehmen Verbundsysteme aus Feststoffen und Polymeren eine herausragende Rolle ein. Ihre Materialeigenschaften lassen sich gezielt einstellen und sie ermöglichen technische Innovationen, die traditionellen Einkomponenten-Werkstoffen verschlossen bleiben. Beispiele für absehbare aufregende Entwicklungen sind verbesserte und funktionale Klebstoffe, leichtere und mechanisch belastbarere Kunststoffe, druckbare elektronische Schaltungen, energiesparende organische Leuchtdioden und organische Solarzellen. Vielen solcher neuartigen Anwendungen steht derzeit jedoch ein Mangel an grundlegendem wissenschaftlichem Verständnis von Polymer-Festkörper-Kompositmaterialien entgegen, der eine systematische technologische Entwicklung behindert.

Insbesondere die unmittelbare Grenzfläche zwischen Festkörper und Polymerphase, sowie die sich daran anschließende Interphase sind weitgehend unverstanden. Die Interphase ist der Bereich des Polymers, der von Grenzflächeneffekten dominiert wird und in dem es seine Bulk-Eigenschaften noch nicht erreicht. Diese Schicht kann, je nach System und betrachteter Eigenschaft, zwischen wenigen Nanometern und vielen Mikrometern dick sein. Eine Polymer-Interphase hat somit wesentlich größere Abmessungen als eine Grenzschicht in typischen anorganischen Materialien und daher oft einen dominanten Anteil am Materialverhalten. In der Regel ist jedoch weder ihr molekularer Aufbau bekannt, noch die lokalen Polymereigenschaften, noch die daraus resultierenden Folgen für die technischen Eigenschaften und die Einsetzbarkeit des gesamten Polymer-Festkörper-Verbunds. Ein besseres Verständnis von Grenzfläche und Interphase ist ein neues, dringendes Bedürfnis, da in Kompositen die dispergierten Partikel immer kleiner werden. In Nanokompositen ist der Punkt erreicht, an dem die zwischen den Festkörperpartikeln vorliegenden Polymerphasen so gestört sind, dass sie nirgendwo mehr ihr Bulk-Verhalten besitzen. Die Situation ist also dadurch gekennzeichnet, dass das Gros eines Verbundsystems zwar aus Polymer besteht, welches aber so stark beeinflusst ist, dass man es heute weder experimentell charakterisiert noch theoretisch verstanden hat. Diese neuartige wissenschaftliche Herausforderung wird wegen der anstehenden weiteren Miniaturisierung in den kommenden Jahren schnell an Bedeutung gewinnen, auch an technologischer und volkswirtschaftlicher.

Bei experimentellen und theoretischen Methoden hat es in den letzten Jahren qualitative Durchbrüche gegeben. Viele der Techniken sind selbst Emerging Fields und entwickeln sich derzeit sehr dynamisch. An Beispielen für wichtige methodische Neuentwicklungen, die neue Erkenntnisse über Grenzflächen und Interphasen liefern können, mangelt es nicht: Neue Multiskalen-Simulations-Verfahren ermöglichen es, die Interphase in ihrem ganzen Ausmaß und gleichzeitig mit der erforderlichen Genauigkeit zu simulieren. Moderne Präparationsmethoden, z.B. die Beschichtung von Nanopartikeln, gestatten die Herstellung extrem grenzflächenreicher Verbunde und somit den Einsatz von Messverfahren wie NMR, die normalerweise nicht grenzflächensensitiv sind. Inzwischen stehen niederenergetische Positronenstrahlen mit durchstimmbarer Energie zur Verfügung, mit denen sich Grenzflächen mit Auflösungen von einigen Nanometern untersuchen lassen. Die Kopplung von moderner optischer Spektroskopie mit

aufwändigen quantenchemischen Methoden kann Aussagen über molekulare Konformationen und chemische Adhäsionsbindungen in der Grenzschicht treffen. Mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie und Nanoindentation lassen sich Polymere in eingegrenzter Geometrie untersuchen, was Rückschlüsse auf die Interphase erlaubt.

Das hier vorgeschlagene Schwerpunktprogramm behandelt Polymere im Kontakt mit festen Materialien. *Sein Fokus liegt auf Grenzfläche und Interphase.* Dazu soll die in Deutschland vorhandene experimentelle und theoretische Kompetenz gebündelt werden. Diese ist sowohl geographisch verteilt, als auch in verschiedenen Communities beheimatet. Beides macht eine überregionale und interdisziplinäre Zusammenarbeit unbedingt erforderlich. Experiment und Theorie, Natur- und Ingenieurwissenschaften müssen eine neuartige Kooperation eingehen, um die jetzt anstehende Herausforderung zu bewältigen: Die bisher stark nutzungsgetriebene Entwicklung von Polymer-Festkörper-Verbunden ist durch belastbares Grundlagen-Verständnis zu unterfüttern, damit in Zukunft die auf diesem Feld vorherrschende Empirie durch ein rationales Materialdesign abgelöst werden kann. Sein einzigartiges innovatives Forschungsthema, die Ausnutzung der gegenwärtigen Dynamik in der Methodenentwicklung und die intensive Kooperation über Fachgrenzen hinweg werden dem Schwerpunktprogramm eine deutliche internationale Sichtbarkeit sichern.



Polymer-Festkörper-Kontakt schematisch. Ein Verbund besteht nicht nur aus den ungestörten Festkörper-(links) und Polymer-Phasen (rechts). In der unmittelbaren Grenzfläche wechselwirken die Festkörper-Oberfläche und die erste molekulare Lage des Polymers. Daran schließt sich die Interphase an, die von der Grenzfläche maßgeblich beeinflusst wird und in der das Polymer in Struktur und Eigenschaften erheblich von seinem Bulk-Verhalten abweichen kann. Ihre Ausdehnung kann je nach System und auch nach betrachteter Eigenschaft zwischen einigen Nanometern und wenigen Dutzend Mikrometern variieren.

2. Einführung

2.1 Polymer-Festkörper-Kontakte bestimmen das Verhalten zukünftiger Materialverbunde

Wechselwirkungen von Polymeren und Festkörpern nehmen in immer mehr modernen Technologien eine Schlüsselstellung ein. Die Kombination von zwei oder mehr verschiedenen Phasen in einem Werkstoff ermöglicht völlig neue Anwendungen. Klebungen ersetzen traditionelle Verbindungsverfahren. Leichtbau-Komposite helfen, Energie zu sparen. Lacke und Beschichtungen

verhindern aktiv Korrosion, machen Bauteile biokompatibel und werden künftig noch ganz andere der ihnen eigenen Funktionalitäten den Eigenschaften von Bauteilen hinzufügen. Nanoverbundwerkstoffe erreichen durch besondere mechanische, optische, dielektrische oder magnetische Eigenschaften völlig neue Funktionen, zum Beispiel als Sensoren oder Aktoren, als optische Kristalle oder als Wirkstoffdepots. Die Entwicklung neuer Anwendungen verläuft derzeit rasant, z.B. durch Gestaltung des Kontaktes zwischen polymeren und anorganischen Leitern in der Polymerelektronik (organische Solarzellen, Leuchtdioden und Feldeffekttransistoren).

Viele Eigenschaften solcher Polymer-Festkörper-Komposite werden bestimmt durch das mikroskopische Verhalten an der Phasengrenze und in der sich unmittelbar anschließenden Interphase. In diesem Übergang von der Phasengrenze ins Volumen („Bulk“) hinein ändern sich die lokalen Polymereigenschaften oft drastisch. Die Auswirkungen können weit in die Polymerphase hinein reichen. Die Dominanz der Interphasen auf das Verhalten des Gesamtverbunds verstärkt sich deshalb rasch, wenn die einzelnen Phasen feiner verteilt werden, da dann der Anteil der Interphase am Gesamtvolumen des Materials stark ansteigt. So ist es bei nanostrukturierten Kompositen schließlich fraglich, ob die beteiligten Phasen überhaupt noch irgendwo in ihrem Innern das volumentypische Verhalten zeigen.

Im Unterschied zur existierenden, weitgehend empirischen und stark anwendungsorientierten, Entwicklung von Polymer-Festkörper-Systemen soll das hier vorgeschlagene Schwerpunktprogramm das *Grundlagenverständnis* dieser für innovative Anwendungen wichtigen Werkstoffklasse voran treiben, und dabei besonders die Grenzflächen und entstehenden Interphasen in ihren Eigenschaften und in ihren Auswirkungen auf den Gesamtverbund untersuchen.

2.2 Polymer-Festkörper-Kontakte sind mikroskopisch wenig verstanden

Trotz ihrer Wichtigkeit sind Polymere an der Grenze zu Festkörpern mikroskopisch nur ansatzweise verstanden. Lediglich Teilaspekte, z.B. Dichtevariation oder Ordnungsgrad, sind aufgeklärt und auch dies nur für wenige Polymer-Festkörper-Kombinationen. Andere wichtige Fragen sind dagegen weitgehend offen. An der Grenzfläche selbst und in ihrer unmittelbaren Nähe interessieren Parameter, wie z.B. Vorzugsadsorption und Adhäsion von Komponenten oder funktionellen Gruppen, Kettenkonformation (Verteilung von Schleifen, Kettenenden und auf dem Substrat haftenden Abschnitten), Strukturen in Netzwerken, Monomerverteilung bzw. Nahordnung von Segmenten. In der Interphase spielt die Änderung von physikalischen und chemischen Größen als Funktion des Abstands von der Grenzfläche eine Rolle, wie z.B. lokale Vernetzungsdichte, grenzflächeninduzierte Konzentrationsgradienten und Entmischungsstrukturen oder die Polymerdynamik. Hinzu kommen zeitabhängige Prozesse bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts, die z.B. in Reaktivsystemen oder in der Compoundierung eine Rolle spielen. Zum ganzheitlichen Bild vom Grenzbereich der Polymer-Festkörper-Komposite fehlen somit erstens ein detailliertes molekulares Verständnis, zweitens kontinuumsphysikalische Modelle der diversen Eigenschaften und drittens die Kenntnis der relevanten Relaxationsphänomene.

Die bestehenden Wissenslücken haben verschiedene Ursachen. So fehlten auf experimenteller Seite Charakterisierungstechniken mit hoher Auflösung gleichzeitig in Breite und Tiefe (und womöglich noch in der Zeit) sowie solche, die sich auf innere Grenzflächen fokussieren lassen. Daneben mangelte es an geeigneten Präparationstechniken, um Grenzflächen definierter Architektur gezielt als Untersuchungsobjekte zu erzeugen. Im Bereich der molekularen Simulation standen keine Methoden zur Verfügung, die die Behandlung größerer Bereiche bei gleichzeitiger ausreichender Genauigkeit erlauben. In der kontinuumsphysikalischen Modellbildung fehlte schließlich überhaupt ein Problembewusstsein für Interphasen mit ortsveränderlichen Strukturen als eigenschaftsbildendem Bestandteil von Kompositen. Das vorhandene Wissen um Interphasen und die zur Aufklärung erforderlichen Methoden waren und sind teilweise über viele Arbeitsgruppen und über verschiedene Disziplinen fragmentiert. Auf allen angesprochenen experimentellen und theoretischen Gebieten

sind in den vergangenen Jahren jedoch Durchbrüche erzielt worden. Diese neu entwickelten Techniken sollen im Schwerpunktprogramm zusammen geführt und auf die schwierige Grenzflächen- und Interphasenproblematik angewandt werden.

2.3 Methodische Fortschritte der letzten Jahre – Stand der Forschung

Charakterisierungsmethoden wie die Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM) und andere Rastersondentechniken, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Infrarot- und Raman-Reflektometrie, Ellipsometrie, Second-Harmonic-Generation, Röntgen- und Neutronenstreuung, Oberflächenplasmonen-Spektroskopie, Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS), NMR oder mikro- und nanomechanischen Analysen haben sich in den letzten Jahren so rasant entwickelt, dass man sie erfolgreich zur Untersuchung der Interphasen zwischen Polymeren und Festkörpern einsetzen kann (Übersicht z.B. in Possart-05). Ausgehend von frühen Experimenten mit dem surface force apparatus (SFA) (Horn-89, Hirz-96, van Alsten-90, Georges-93, Luengo-97, Ruths-99) lieferten AFM-Experimente in den letzten drei Jahren Information über die Bindung und Struktur von Polymeren aus der Schmelze (Sun-04a, b). Mit Kraftmessungen im Quasi-Gleichgewicht erhielt man Information über die wenige Nanometer dicke, immobilisierte Schicht in der Interphase zwischen Polymerschmelze und Festkörper (Yu-03, Sun-05, Sun-04c). Aus der theoretischen Beziehung zwischen gemessener Kraft und Struktur der grenznahen Polymerschmelze (Subbotin-96, Müller-00, Leermakers-05, Thompson-92) ließen sich strukturelle Informationen ableiten. Durch Einzelmolekülspektroskopie konnte die Bewegung einzelner fluoreszierender Polymerketten verfolgt werden. Mit der Fluoreszenz-Korrelationspektroskopie von markierten Polymeren gelang es, die laterale Diffusion in einer adsorbierten Schicht zu messen (Zhao-04). Die laterale Kettendynamik kann durch FRAP (fluorescence recovery after photobleaching) untersucht werden. Die Relaxation einzelner chemischer Gruppen in adsorbierten Proteinen konnten Gee et al. (Gee-04) mit Hilfe der zeitaufgelösten evanescent wave induced fluorescence anisotropy untersuchen; es gibt keinen Grund, diese Technik nicht auch auf synthetische Polymere anzuwenden. Methodische Fortschritte ermöglichen neuerdings eine orts aufgelöste Bestimmung des freien Volumens mittels PALS. Während konventionelle Laborquellen früher zu hohen Eindringtiefen von einigen hundert μm in Polymeren und geringer Ortsauflösung führten, kann heute die Positronenergie am neuen Reaktor FRM II in München, und weltweit an wenigen anderen Anlagen, genau kontrolliert werden. Die variable Beschleunigungsspannung erlaubt Eindringtiefen von einigen nm bis einige 100 nm, so dass insbesondere Oberflächen und oberflächennahe Bereiche mit einer Tiefenauflösung von einigen nm zugänglich sind. Die Methode ist zugleich eine der wenigen, die auch verborgene Grenzflächen zugänglich macht. So konnten z.B. die Verteilung von freiem Volumen und in vernetzten Polymeren die Änderungen der Netzwerkdicke an der Grenzfläche bestimmt werden (Kanzow-04, Faupel-04). PALS wurde auch schon erfolgreich für die Untersuchung von Vernetzung und Alterung dünner Epoxidfilme eingesetzt (Kanzow-05). Mit verbesserten Röntgenreflektometrie-Messungen unter streifendem Einfall konnte an verschiedenen Systemen die Struktur von inneren Grenzflächen aufgeklärt werden (Engemann-04, Evmenenko-06). Untersuchungen zum Strukturprofil mit Hilfe von Permeabilitätsmessungen (Klitzing-96) und Neutronenreflektometrie (Ahrens-98, Steitz-00, Klitzing-02) erlauben die Bestimmung von Dichtegradienten senkrecht zur Oberfläche. Mit Hilfe der Scanning Kelvin Probe Technik lassen sich elektrische Potentiale an verborgenen Grenzflächen mit höher örtlicher Auflösung bestimmen (Grundmeier-00).

Neben der Charakterisierung der grenzflächennahen Polymerbereiche haben auch **Präparationstechniken** zum kontrollierten Aufbau von Polymerbeschichtungen Fortschritte gemacht und erlauben jetzt Untersuchungen, die vor wenigen Jahren noch nicht möglich waren. Dazu zählen neben traditionellem Spin-coating die „grafting from“ Methode (Biesalski-02) sowie die Übertragung amphiphiler Blockcopolymere mittels Langmuir-Blodgett- oder Langmuir-Schäfer-Technik. Proben mit einem hohen Anteil innerer Grenzfläche können als Nanokomposite hergestellt werden, u.a. durch die Synthese von Nanopartikeln in einer mikrophasenseparierten Blockcopolymermatrix (Renker-04). Die so genannte „layer by layer“ Methode (Decher-97), bei der durch schrittweise

Adsorption entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte auf eine feste Unterlage aufgebracht werden, erlaubt die Einstellung der Schichtdicke zwischen einigen Ångström und einigen 100 nm mit Ångströmgenauigkeit. Der Form der festen Unterlage sind kaum Grenzen gesetzt. Neben planaren Oberflächen werden auch Partikel (Durchmesser: 50 nm bis einige Mikrometer) (Sukhorukov-98) als Template verwendet. Der Schichtaufbau ermöglicht außerdem die Einlagerung von Sensormolekülen wie z.B. Farbstoffen für spektroskopische Untersuchungen mit sub-nm-Präzision entlang der Oberflächennormalen (Klitzing-96). Neben dem Aufbau von Polymerschichten kommt auch dem kontrollierten Freilegen innerer Grenzflächen durch Polymerabtrag eine erhebliche Bedeutung zu. Hier können dickere Deckschichten mit Methoden, die aus der TEM bekannt sind, gedünnt werden. Ganz neue Möglichkeiten bieten moderne „Focused-ion-beam“-Geräte.

In **Theorie und Computersimulation** ist in den letzten Jahren viel unternommen worden, um der den Polymeren inhärenten Vielskaligkeit von Strukturen und Mechanismen Rechnung zu tragen. Hochgenaue und rechenzeitintensive Methoden sind mit vereinfachten Verfahren kombiniert worden, um größere räumliche und zeitliche Bereiche abdecken zu können (Baschnagel-00, Kremer-01, Müller-Plathe-02, Müller-Plathe-03). Dabei gibt es zwei Vorgehensweisen: Hybridsimulationen beschreiben verschiedene räumliche Gebiete des Systems mit verschiedenen Modellen (z.B. gemischt quantenmechanisch–molekülmechanische Simulationen), während Mapping-Verfahren zwei Modelle aufeinander abbilden, wobei das feinere die Modellparameter für das gröbere erzeugt und das gröbere die relaxierten Konformationen für das feinere liefert. Das Einsatzgebiet der Multiskalenmodelle ergibt sich aus der Heterogenität der Werkstoffe auf nano- und mikrostrukturellem Maßstab (10^{-8} m bis 10^{-3} m), die die makroskopischen Werkstoffeigenschaften wesentlich mitbestimmt. Neuere molekulare Modelle beschreiben die Polymerphase, z.B. die Adsorption an der unmittlerbaren Grenzfläche (Delle Site-02, Lin-04), den graduellen Übergang einiger Polymereigenschaften zum Bulkverhalten in der Interphase (Baschnagel-95, Milchev-01, Ochoa-06) oder die Abhängigkeit der Polymereigenschaften von Vernetzung und Molmassenverteilung. Besonders effektiv sind molekular basierte Simulationen, wenn sie mit analytischen Modellen, wie z.B. Skalenmodellen (Corsi-05) oder Self-Consistent-Field-Verfahren (Werner-97, Müller-98, Schmid-98, Werner-99, Review: Müller-05) gekoppelt werden. Die überwiegende Zahl von Anwendungen findet sich bisher aber im Bereich der Grenzflächen zwischen Polymerphasen, seltener zwischen Polymeren und mehr oder weniger stark adsorbierenden Festkörpern.

Eine ähnliche Entwicklung wird in jüngster Zeit bei der feldbasierten Kontinuumsmodellierung erkennbar. Phänomenologische Materialmodelle werden durch so genannte Strukturtenoren erweitert, die Anisotropien im Material erfassen (Menzel-01, Menzel-03). Darüber hinaus werden mikro-mechanisch motivierte Materialmodelle entwickelt und eingesetzt, die auf generischen Modellen kettenförmiger Moleküle basieren. Sie sind in der Abbildung des nichtlinearen Verhaltens überlegen und besitzen physikalisch interpretierbare Materialparameter wie z.B. Monomernzahl je Einzelkette, Kettenzahl je Einheitsvolumen oder Angaben zur räumlichen Orientierung. Damit lassen sich lokale Netzwerkstrukturen im Polymer und deren Einfluss auf das thermisch gekoppelte mechanische Verhalten erfassen. Sehr wichtig im Kontext der vorliegenden Forschungsinitiative ist die konsistente Anbindung dieser Modellklasse an die zuvor beschriebene molekular basierte Modellierung. Beispiele dafür sind das vielfach verwendete 8-Ketten-Modell von (Arruda-93) sowie der kürzlich entwickelte Ansatz von (Lulei-02), (Miehe-04) und (Göktepe-05), die 21 gleich verteilt orientierte Polymerketten berücksichtigen. Alternativ dazu wird bei (Böl-05a) und (Böl-06) ein Konzept vorgestellt und anhand von Experimenten validiert, das auf der Diskretisierung der makro-mechanischen Struktur in tetraederförmige Einheitszellen basiert. Deren Verzerrungsenergie setzt sich aus einem volumetrischen Anteil, der das für gummiartige Polymere typische, nahezu inkompressible Verhalten abbildet, sowie den Beiträgen gerichteter Polymerkettenbündel zusammen. Ähnliche Ansätze sind in den Arbeiten von (André-01) und (Besdo-03) enthalten. Auch inelastisches, insbesondere viskoelastisches Verhalten und Schädigungsphänomene wie der Mullins-Effekt werden mit solchen Modellen erfolgreich beschrieben (Reese-03, Miehe-05, Böl-05b, Göktepe-05).

Eine weitere Klasse komplexer, mikromechanisch motivierter Kontinuumsmodelle berücksichtigt zusätzlich Interaktionen zwischen einzelnen Polymerketten und eventuell vorhandenen Füllstoffen, wie z.B. Ruß oder Silica (Heinrich-97, Klüppel-00, Bö1-04, Tomita-05).

Neben der fortschreitenden Skalenintegration gibt es bei allen Simulationsmodellen Weiterentwicklungen, die ihre Vorhersagekraft verbessern. Sie ist vielfach so weit fortgeschritten, dass man Phänomene des entsprechenden Längen- und Zeitbereichs quantitativ beschreiben und direkt mit dem Experiment vergleichen kann. Das gilt zum Beispiel für Transportprozesse und die molekulare Mikrostruktur an Grenzflächen. Molekulare oder mesoskopische Simulationen reproduzieren experimentelle Ergebnisse auf der molekularen Skala (z.B. AFM, NMR, IR-Spektroskopie, XPS, Neutronenstreuung) im Allgemeinen sehr gut. Einzelne makroskopische oder technische Charakteristika werden ebenfalls mit hoher Genauigkeit vorhergesagt, z.B. die örtliche Dichte oder die Gaspermeabilität von amorphen Polymeren. Für die meisten Zielgrößen sind der Vergleichbarkeit jedoch aufgrund mangelnder skalenübergreifender Modelle und Simulationsverfahren immer noch Grenzen gesetzt. Dies ist zum Beispiel der Fall bei technisch wichtigen Materialgrößen wie mechanischen Modulfunktionen oder der Bruchmechanik.

3. Ziele und Arbeitsprogramm

3.1 Zielsetzungen

Das Schwerpunktprogramm verfolgt drei Nahziele. Zum einen wird auf molekularer Ebene ein Verständnis von Polymeren an der Grenzfläche zu einem Festkörper sowie in der sich daran anschließenden Interphase angestrebt. Dies betrifft sowohl ihre Struktur als auch ihre Dynamik. Das zweite Ziel ist die ortsaufgelöste quantitative experimentelle Bestimmung bzw. theoretische Berechnung von Polymereigenschaften in der Interphase. Dies soll mit einer solchen Genauigkeit erfolgen, dass die erhaltenen Eigenschaftsprofile, beziehungsweise Stoffgesetze, zur Erreichung des dritten Ziels beitragen können: der Betrachtung oder Modellbildung größerer Einheiten oder Materialverbunde – bis hin zu dem Punkt, an dem die mesoskopische, molekular basierte Modellierung an die Kontinuumstheorie grenzt.

Die drei Nahziele werden durch drei Forschungsbereiche verfolgt, die sich um die folgenden wissenschaftlichen Fragestellungen gruppieren:

- A. Verständnis und Kontrolle der molekularen Struktur der Interphase
- B. Bestimmung von Eigenschaftsprofilen
- C. Beitrag der Interphasen zum Verhalten des Gesamtsystems

Die drei Bereiche sind so angelegt und vernetzt, dass sie voneinander profitieren.

Das Fernziel der Bemühungen in diesem Schwerpunktprogramm ist ein qualitatives und quantitatives Verständnis von Polymer-Festkörper-Verbunden, welches Grenzflächen und Interphasen einschließt. Dies soll ermöglichen, Verbundsysteme in Zukunft rational zu entwerfen und ihre Eigenschaften vorherzusagen und gezielt zu kontrollieren. Insbesondere gilt dies auch für Nanokomposite und andere Interphasen-dominierte Systeme. Das Schwerpunktprogramm soll das bislang vorherrschende empirische Vorgehen in diesem wissenschaftlich, technologisch und ökonomischen wichtigen Feld um elementare Erkenntnis ergänzen. Dazu soll es die vorhandene, stark nutzungsorientierte Forschung an Polymer-Festkörper-Verbunden durch grundlagenorientierte Untersuchungen der molekularen und mikroskopischen Strukturen und Mechanismen untermauern.

Diese Ziele sind ehrgeizig gewählt und risikoreich, aber sie sichern dem Schwerpunktprogramm eine internationale Sichtbarkeit. Andererseits sind sie erreichbar durch das Ausnutzen der gegenwärtigen stürmischen Methodenentwicklung, und durch die Zusammenführung der im Kreis

der möglichen Teilnehmer vorhandenen wissenschaftlichen und technischen Expertise, von Experiment mit Simulation und von natur- mit ingenieurwissenschaftlichen Lösungsansätzen.

3.2 Arbeitsprogramm

3.2.1 Forschungsbereiche

Es sind drei Forschungsbereiche vorgesehen, die sich um wissenschaftliche Fragestellungen gruppieren. Der wissenschaftliche Mehrwert durch gemeinsamen, interdisziplinären Einsatz verschiedener Methodiken (z.B. aus den Gebieten Präparation, Charakterisierung und Theorie) zu einer Fragestellung soll durch diese Strukturierung gefördert werden. Besonders förderungswürdig sollen Forschungsvorhaben sein, deren Arbeitsprogramm eine Abstimmung mit anderen, komplementären Vorhaben innerhalb des Schwerpunktprogramm erkennen lässt.

Forschungsbereich A: Verständnis und Kontrolle der molekularen Struktur der Interphase.

Hierunter fallen experimentelle und theoretische Methoden, die die Adhäsion, den molekularen Aufbau und die Konformationen des Polymers bzw. des Reaktivsystems an der Grenzfläche zum Festkörper und in der Interphase untersuchen. Die Methoden sollen eine hohe Ortsauflösung besitzen und, sofern dynamische Prozesse eine Rolle spielen, eine hinreichende Zeitauflösung. Daneben sollen durch gezielte Modifikationen der chemischen Struktur des Polymers oder Reaktivsystems und durch die Untersuchung von deren Auswirkungen auf die Interphaseneigenschaften Rückschlüsse auf die Interphasenstruktur gezogen werden. Bevorzugt sollen Kombinationen von experimentellen und theoretischen Methoden zum Einsatz gelangen.

Forschungsbereich B: Bestimmung von Eigenschaftsprofilen. Die lokalen Eigenschaften des Polymers ändern sich in Abhängigkeit von der Distanz zur Grenzfläche, bis in gewissem Abstand Bulk-Verhalten erreicht ist. Dies betrifft nahezu alle Polymereigenschaften: molekulare Struktur (z.B. Konzentration von Kettenenden, Monomer-Orientierung, Vernetzungsdichte), mikroskopische Dynamik (Relaxationsprozesse) und makroskopische Größen (mechanische, dielektrische und optische Eigenschaften, Transport). Dabei erstreckt sich die Auswirkung der Grenzfläche je nach betrachteter Eigenschaft unterschiedlich weit in den Bulk hinein. Dieser Forschungsbereich hat zum Ziel, Polymereigenschaften lokal und als Funktion des Abstands zur Grenzfläche mit dem Festkörper zu charakterisieren und zu verstehen. Dazu gehören auch Untersuchungen der zeitlichen Änderung von Polymereigenschaften bis zum Erreichen des Gleichgewichts. Verstärkt sollen Untersuchungen gefördert werden, die Eigenschaftsprofile auf ihre molekularen Ursachen zurückführen (Verbindung zu Bereich A) oder die Profile so genau quantifizieren, dass sie in Modelle des Gesamtsystems (Verbindung zu Bereich C) sinnvoll eingebracht werden können.

Forschungsbereich C: Beitrag der Interphasen zum Verhalten des Gesamtsystems. Die Eigenschaften eines Polymer-Festkörper-Verbundes setzen sich selten rein additiv aus den Beiträgen der beiden Einzelphasen zusammen. In dem Maße, in dem der Volumenanteil der Interphase zunimmt (nanostrukturierte Verbunde, dünne Polymerschichten, usw.), wirken sich Interphaseneigenschaften in verstärktem Umfang auf den Gesamtverbund aus. In diesem Forschungsbereich soll der Einfluss der Interphase qualitativ verstanden und quantitativ modelliert werden. Vorrang soll solchen Multiskalen-Verfahren gegeben werden, die verschiedene Längenskalen von grenzflächennahen Bereichen bis hin ins Kontinuum überbrücken. Dabei kommen sowohl horizontale Verknüpfungen verschiedener Verfahren (Skalenintegration) zum Einsatz, um lokal die Modellauflösung und –komplexität anpassen zu können, als auch vertikale Kopplungen im Sinne der Vererbung konstitutiver Parameter zwischen den Skalen (Verbindung zu Bereich A). Zusätzlich sollen Verfahren der inversen Parameteridentifikation entwickelt und

eingesetzt werden, die unter Verwendung der experimentell ermittelten Eigenschaftsprofile aus Bereich B die Bestimmung ortsabhängiger Materialparameter gestatten.

3.2.2 Neuartige Methoden und Methodenkombinationen

In allen drei Forschungsbereichen ist es notwendig, in der Methodik und in der Form der Zusammenarbeit über Bestehendes hinauszugehen. Bei vielen Techniken haben in den letzten Jahren signifikante methodische Neu- und Weiterentwicklungen stattgefunden. Diese sollen aufgegriffen und nutzbar gemacht werden. Bei anderen Methoden sind in den kommenden Jahren ähnliche Durchbrüche zu erwarten, die es ermöglichen werden, sie sofort für die Grenzflächen- und Interphasen-Problematik einzusetzen. Auch neuartige Kombinationen von experimentellen Techniken untereinander oder mit Simulationen sind vorgesehen. Im Folgenden sind stellvertretend einige Beispiele solcher methodischen Neu- und Weiterentwicklungen („Emerging Methods“) angeführt.

Emerging Methods 1: Charakterisierung. Das freie Volumen als ein Schlüssel für die molekulare Beweglichkeit in Polymeren wird durch die Energie-aufgelöste PALS (Forschungsreaktor München II) nicht mehr nur als summarischer mittlerer Parameter sondern auch in seiner Verteilung innerhalb der Probe und insbesondere in der Interphase betrachtet werden können. Die Mikro-Brillouin-Streuung gibt erstmals einen zerstörungsfreien Zugang zur räumlichen Verteilung der mechanischen Eigenschaften und zum ortsaufgelösten Studium des Glasübergangs. Noch höhere Ortsauflösung des polymertypischen viskoelastischen Verhaltens wird man mit Amplituden- und Kraft-modulierter Nanoindentation erhalten, die sich gerade zu einer quantitativen Methode entwickelt. Zudem bieten Experimente an Großforschungsanlagen wie z.B. Hahn-Meitner-Institut, Bessy und Desy im Bereich der Neutronen- und Röntgen-Reflektometrie sowie der Photoelektronenspektroskopie neue Möglichkeiten zur Untersuchung von Grenzflächen und Interphasen in Polymer-Festkörper-Proben, die mit einiger Anpassungs- und Entwicklungsarbeit erschlossen werden sollen. Auch anscheinend traditionelle Methoden wie die FTIR-Mikroskopie mit polarisiertem Licht für polymere Dünnschichten und die energetisch hochauflösende, bildgebende Photoelektronenspektroskopie (XPS) für Polymere gewinnen eine neue Qualität, wenn sie durch quantitative Simulation gestützt werden (s. a. Emerging Methods 5), weil dadurch die Präzision und Detailliertheit der Erforschung der Adhäsion und des chemischen Zustandes der Interphase eine neue Dimension erreichen werden.

Emerging Methods 2: Präparation. Ein weiteres experimentelles Schwergewicht liegt auf der Probenpräparation. Beispielsweise ermöglicht ein sukzessiver Schichtaufbau die Untersuchung von Eigenschaftsprofilen, die sich senkrecht zur Oberfläche ausbilden. So kann die teilweise unzureichende Ortsauflösung ausgeglichen und das vertikale und horizontale Scannen von Eigenschaften ermöglicht werden. Zudem erlaubt der hierarchische Schichtaufbau eine gezielte Einlagerung von Sondenmolekülen in verschiedenen Abständen zur Festkörperoberfläche und somit das Abtasten der entsprechenden Eigenschaften. Mittelfristig soll der Einbau von Polymeren mit bestimmten Eigenschaften in den modularen Schichtaufbau die makroskopischen Eigenschaften steuern. Für den Schichtaufbau an planaren Grenzflächen sind Langmuir-Blodgett-, Langmuir-Schäfer oder die layer-by-layer-(lbl) Technik geeignet. Um auch Methoden einsetzen zu können, die bisher nahezu ausschließlich zur Charakterisierung der Volumenphase dienten (wie z.B. NMR und Neutronen-Spinecho), sollen Systeme mit einem großen Oberflächen/Volumen-Verhältnis hergestellt werden. Große Fortschritte sind hierbei in den letzten Jahren durch die Beschichtung von Nanoteilchen mit Hilfe der lbl-Methode und durch die Herstellung von polymerbasierten Nanokompositen gemacht worden. Inzwischen gelingt es, unterschiedlichste anorganische Nanopartikel mit exakt einstellbarem Füllfaktor in Polymermatrizes einzubringen. Dadurch lassen sich völlig neue strukturelle und funktionelle Eigenschaften erzielen. Bei den für technische Anwendungen verwendeten Füllfaktoren ist im Mittel jede Polymerkette in Kontakt mit

einem Nanopartikel, so dass diese Systeme von Grenzflächen- und Interphasen-Effekten dominiert werden.

Emerging Methods 3: Multiskalensimulation. Es sollen molekulare Modelle verschiedener Auflösung (Quantenchemie, atomistische Kraftfelder, vergrößerte und generische Modelle) sowie analytische Materialfunktionen und mikromechanisch motivierte Kontinuumsmodelle gemeinsam verwendet werden, um ihre Vorteile zu kombinieren: den Größenbereich der größeren mit der Genauigkeit und der physikalischen Fundierung der höher auflösenden Modelle (Reviews: Baschnagel-00, Müller-Plathe-02, Müller-Plathe-03). Die Kopplung von Methoden unterschiedlicher Auflösung kann einerseits durch Skalenintegration erfolgen: Verschiedene Bereiche einer Interphase oder eines dünnen Films werden gleichzeitig mit verschiedenen Verfahren simuliert, der aktive Bereich mit einer feineren, die Umgebung mit einer einfacheren Methode. Hier stellt das „handshaking“ der beiden Verfahren im Überlappbereich die größte theoretische Herausforderung dar. Einfacher ist die sequentielle Verknüpfung durch Parametervererbung: Das genauere molekulare Modell liefert Inputparameter (z.B. analytische Materialfunktionen oder konstitutive Parameter), die in die vergrößerten Modelle eingespeist werden. Für beide Wege findet man wegweisende Beispiele in der Literatur. Skalenintegration wurde z.B. zur Simulation des Versagens kristalliner Metalle eingesetzt (Attinger-04), Parametervererbung zwischen verschiedenen genauen teilchenbasierten Modellen oder zwischen atomistischen und Mean-Field-Modellen ist wertvoll für die Beschreibung des Phasenverhaltens reiner Polymermaterialien (Müller-Plathe-02). Diese Benchmark-Rechnungen sind ein viel versprechender Ausgangspunkt, um Anwendungen auf die Interphasen-Problematik durchzuführen. Dabei werden methodische Weiterentwicklungen jedoch unumgänglich sein.

Multiskalenkombinationen zwischen feldbasierte Methoden sind bisher fast ausschließlich für kristalline Materialien bekannt. Neue Anwendungsfelder betrafen bisher vor allem die Metallplastizität (Ortiz-01, Shilkrot-03). Die Adaptierung von skalenübergreifenden Kontinuumsverfahren für amorphe oder teilkristalline Polymere sowie Interphasen ist eine Aufgabe des Schwerpunktprogramms.

Emerging Methods 4: Integration von molekularen und Kontinuumsmodellen. Hybride aus molekularen und Kontinuumsmodellen sind theoretisch und implementierungstechnisch erheblich schwieriger zu formulieren als Kopplungen verschiedenskaliger molekularer Modelle oder verschiedenskaliger Kontinuumsmodelle jeweils für sich. Aktuell findet bei ihnen aber zeitverzögert eine Entwicklung statt, die eine erfolgreiche Anwendung auf Polymer-Festkörper-Verbunde innerhalb kurzer Zeit absehbar macht. So gibt es bereits erste Anwendungen von kombinierten Molekulardynamik-Finite-Elemente-Kopplungen auf das Versagen kristalliner Festkörper (Attinger-04) bzw. auf Microscale-Hydrodynamik (Werder-05). Nach einiger Entwicklungsarbeit sollten sich ähnliche Hybridverfahren auch auf die wissenschaftlich deutlich anspruchsvolleren Polymer-Festkörper-Verbunde anwenden lassen. Einsatzgebiete könnten z.B. die heterogene Grenzflächenstruktur (Grenzflächenbereich molekular aufgelöst, Festkörper und Interphase kontinuumsmechanisch) oder das Versagensverhalten (Riss molekular, Umgebung kontinuumsmechanisch) sein. Eine zweite Art der Kopplung zwischen molekularer und Kontinuumsbeschreibung soll über analytische Mean-Field-Theorien oder mikromechanisch motivierte Materialmodelle erfolgen. Aus Sicht der molekularen Simulationen sind Verbindungen mit Skalenmodellen (Corsi-05) oder Self-Consistent-Field-Verfahren (Schmid-98, Werner-99, Review: Müller-05) erfolgreich. Von der Seite der Kontinuumsmechanik sind insbesondere die mikromechanisch motivierten Polymermodelle (Miehe-04, Miehe-05, Böhl-06) aufgrund ihrer Struktur und der physikalischen Bedeutung der verwendeten Parameter prädestiniert dafür, mit teilchenbasierten Verfahren gekoppelt zu werden. Neben den Eingangswerten, die über den molekularen Aufbau des Polymers direkt vorgegeben sind, lassen sich konstitutive Parameter mittels mikroskaliger Simulationen bestimmen. Geeignete Methoden werden stetig weiter

entwickelt (Lyulin-05). Alternativ lassen sich auch Verfahren der inversen Parameteridentifikation anwenden, d.h. aus experimentell ermittelten, hochauflösenden Eigenschaftsprofilen (Forschungsbereich B) werden konstituierende Parameter für makroskopische Simulationen bestimmt. Der Fokus soll sich innerhalb dieses Schwerpunktprogramms insbesondere auf die Ortsveränderlichkeit der Parameter in Interphasen und die anspruchsvolle Kopplung zwischen den verschiedenen auflösenden Simulationsgebieten richten. Da molekulare und Kontinuumsansätze nicht nur in verschiedenen Instituten, sondern häufig noch in verschiedenen Disziplinen beheimatet sind, sind an dieser Stelle innovative Kooperationen, vor allem zwischen Natur- und Ingenieurwissenschaften, zwingend.

Emerging Methods 5: Tandem-Einsatz von Experiment und Simulation. Experimente und Simulationen sollen gleichberechtigt eingesetzt und eng mit einander verzahnt werden, da sie in ihren Stärken und Schwächen komplementär sind. Experimentelle Daten sind im allgemeinen genauer und verlässlicher, dafür verfügen Simulationen über eine höhere Ortsauflösung – im Extremfall bis hinunter zum einzelnen Atom. Eine Kombination von beiden – Experimente zur Erzeugung von genauen Referenzdaten und daran validierte Simulationen zur Aufklärung der molekularen Strukturen und Mechanismen – verspricht den größten Erfolg. Solche Kombinationen wurden in jüngster Zeit für viele Probleme der Polymerwissenschaft entwickelt und mit großem Erfolg eingesetzt, z.B.: atomistische Kraftfeldsimulation und Positronenvernichtung (Schmitz-00, Nagel-00, Kruse-04), atomistische Simulationen der Dynamik von Polymerschmelzen (Paul-04), atomistische Simulation und Polymerisationskinetik (Hartwig-02, Krüger-05a), mesoskopische Simulation und Neutronenstreuung (Eilhard-99) und Lichtstreuung (Reith-02), Kraftfeldsimulation und SHG (van der Vegt-01), Kraftfeldsimulation und NMR (Witt-00), density-functional-theory-basierte Simulation von Röntgenphotoelektronen- (Mähl-99, Schneider-01) und IR-Spektren (Valeske-02, Wehlack-05). Auch für die Kombination von Simulation und Experiment (IR-Spektroskopie, XPS, PALS, n-Streuung) in Untersuchungen von Polymer-Festkörper-Grenzflächen, von Polymer-Interphasen oder von Polymerschichten auf Festkörpern gibt es erste, aber sehr wenige Beispiele, siehe u.a. (Nagel-00, Müller-01, Possart-02, Schneider-02, Wehlack-02, Minko-03a, Minko-03b, Kurth-03, Kruse-04, Krüger-05b, Schiffels-05). Diese Ansätze sollen auch für andere Messgrößen weiter entwickelt und gezielt auf Polymer-Festkörper-Kontakte angewendet werden.

3.3 Thematischer Fokus

Es sollen Systeme untersucht werden, die aus *einer* Polymerphase (Thermoplaste, elastomere oder duromere Netzwerke) und aus *einem* Festkörper (z.B. Metall, Metalloxid, Mineral, Keramik, Mineralglas, aber kein zweites Polymer) bestehen. Die Untersuchungen können die unmittelbare Grenzfläche zum Ziel haben oder die Interphase in größerem oder kleinerem Abstand davon. Der Wechselwirkungsmechanismus kann Physisorption oder Chemisorption sein. Untersuchungen an dünnen Schichten, Filmen, Kompositen, Polymeren in eingeschränkten Geometrien und ähnlichen Systemen werden nur insoweit einbezogen, als daraus Einsichten über die Struktur und Dynamik der Interphase bzw. der Polymer-Festkörper-Grenzfläche zu erwarten sind, sie also *Modellcharakter für Grenzfläche und Interphase* besitzen. Optimierungen von Materialklassen für diverse Anwendungen sind nicht Gegenstand des Schwerpunktprogramms, ebenso wenig Phänomene wie Verschleiß, Alterung oder Materialermüdung. Nicht bearbeitet werden sollen ferner die Wechselwirkung von Oberflächen mit niedermolekularen Verbindungen, die Adsorption von einzelnen Makromolekülen, z.B. aus Lösungen, sowie biologische Makromoleküle, da diese Themen anderswo verfolgt werden. Während die Struktur und die Bildung von Kontakten, die durch Aufbringen von Polymeren auf Festkörper entstehen, noch weit von einem zufriedenstellenden Verständnis entfernt sind, sind Grenzflächenbildung und Struktur beim (umgekehrten) Beschichten von Polymeren mit anorganischen Festkörpern und insbesondere bei der Metallisierung schon recht gut verstanden. Hier sind Fragen wie Kondensation, Nukleation, Wachstum, Diffusion und chemische Wechsel-

wirkung an der Grenzfläche sehr intensiv untersucht worden (siehe z.B. Faupel-02). Auch dieser Themenkreis soll deshalb nicht Gegenstand des Schwerpunktes sein.

Die nachfolgende **Tabelle** listet mögliche Forschungsthematiken auf, wie sie in einem Brainstorming des Programmausschusses entstanden sind, und kennzeichnet ihre Stellung innerhalb der Forschungsbereiche (A: Verständnis und Kontrolle der molekularen Struktur der Interphase, B: Bestimmung von Eigenschaftsprofilen, C: Beitrag der Interphasen zum Verhalten des Gesamtsystems). Sie sollen ein denkbare Spektrum von Forschungsaktivitäten im Schwerpunktprogramm illustrieren, aber in keiner Weise den Anträgen der möglichen Teilnehmer vorgreifen.

No.	Thematik/Titel	Bereich
1.	Molekular basierte Materialmodelle	A
2.	Molekulardynamik-Simulationen	A, B
3.	Ab-initio und Dichtefunktionalberechnungen der Grenzfläche	A
4.	Multiskalen-Simulationstechniken	A, B, C
5.	Nichtklassische Kontinuumsmodelle für die Mesoskala	B, C
6.	Dynamik von Polymeren nahe der Grenzfläche	A
7.	Ortsaufgelöste Struktur von Polymeren	A, B
8.	Neue experimentelle Methoden mit hoher Ortsauflösung	A, B, C
9.	Einfluss der chemischen Struktur auf die Interphase	A
10.	Adhäsion und Polymerisation in der Interphase	A, B
11.	Vernetzung in der Interphase	A, B, C
12.	Profil der (visko)elastischen Eigenschaften	B
13.	Profil der elektrischen und optischen Eigenschaften	B
14.	Gezielter Aufbau von Polymerschichten	A, B
15.	Verteilung des freien Volumens	A, B
16.	Verteilung der Eigenspannungen (aus Polymerisationsvorgängen)	B, C
17.	Moleküle und Nanoteilchen als Sonden	A, C
18.	Interphasenreiche Nanoverbundwerkstoffe	C
19.	Polymerbeschichtete Partikel als Modellsysteme	B, C
20.	Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS) zur Diffusion in Grenzschichten	B

4. Interdisziplinäre und überregionale Zusammenarbeit

Das Schwerpunktprogramm ist interdisziplinär zwischen Physik, Chemie, Materialwissenschaften, Werkstofftechnik und Mechanik angesiedelt. Diese Kombination von Methoden und Erfahrungen zur Untersuchung von Polymer-Festkörper-Kontakten ist nicht nur in Deutschland einzigartig. Das Zusammenwirken über Fachgrenzen hinweg ist aber notwendig, da zum einen die Fragestellungen einer Kombination von Methoden bedürfen, die zum Teil in verschiedenen Kreisen beheimatet sind, und da zum anderen die erwarteten Ergebnisse unmittelbare und mittelbare Auswirkungen in die verschiedenen Disziplinen haben werden. Als Beispiel seien quantitative Materialparameter für Interphasen genannt, die in die Betrachtung und Modellierung größerer Strukturen oder sogar ganzer Bauteile eingehen können. Daneben sollen ganz neue Fragestellungen einer Behandlung zugänglich werden. Wegen der zentralen Bedeutung maßgeschneiderter Werkstoffe in vielen und insbesondere in innovativen Technologien wird dieser Schwerpunkt auch außerhalb seiner eigenen thematischen Grenzen einen weiter gehenden mittelbaren Einfluss haben. Obwohl Verbundsysteme materialentwicklungs- und anwendungsseitig vielfältig bearbeitet werden, verlangt ihre notwendige Weiterentwicklung dringend nach einem Zuwachs an grundlegendem „Materialverständnis“.

Dabei muss es zwangsläufig zu einer engen Zusammenarbeit von Experten in den Bereichen Herstellung, Charakterisierung, Strukturaufklärung und Modellierung kommen. Dazu müssen auch Kooperationen zwischen Naturwissenschaftlern und Ingenieurwissenschaftlern voran getrieben werden. Da solche speziellen Fragestellungen neben dem entsprechenden Expertenwissen auch eine sehr spezielle experimentelle Ausstattung erfordern, ergibt sich aus dem hochgradig interdisziplinären Charakter der Thematik auch zwangsläufig die Notwendigkeit zur ortsübergreifenden Zusammenarbeit.

5. Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses und Verbreitung der Ergebnisse

Es ist das erklärte Ziel des Schwerpunktprogramms, den wissenschaftlichen Nachwuchs (Doktorand/innen, Post-Docs) in den teilnehmenden Arbeitsgruppen nachhaltig zu fördern. Im Schwerpunkt ausgebildete Doktorand/innen und Post-Docs erhalten nicht nur die Schlüsselqualifikation in Querschnittsmethoden, sondern auch originäre Erfahrung in der Kooperation zwischen verschiedenen Disziplinen. Da die Thematik des Schwerpunktprogramms zunehmend auch von der forschenden Industrie als essentiell für die Entwicklung neuartiger Materialien angesehen wird, werden die Nachwuchswissenschaftler für einen zukunftsfähigen Arbeitsmarkt ausgebildet und sorgen durch ihren Wechsel in Industrielaboratorien für einen effizienten Technologietransfer. Zur leichteren Eingliederung von Doktorand/innen in die Forschung dieses Schwerpunktprogramms wird es in dreijährige Förderperioden aufgeteilt, die mit der üblichen Dauer von Promotionen kompatibel sind.

Zum Wissenstransfer *innerhalb* des Schwerpunktprogramms und zur Weiterbildung und Förderung der beteiligten Nachwuchswissenschaftler/innen sind folgende Maßnahmen geplant:

- Mitarbeiterworkshops, in denen die beteiligten Mitarbeiter sich wissenschaftlich austauschen und Präsentationserfahrung in einem freundlichen Umfeld sammeln.
- Methodentraining für Doktorand/innen und Post-Docs durch einerseits 1-2-tägige Methodenworkshops und andererseits Gastaufenthalte in anderen beteiligten Gruppen.
- Sommerschulen mit eingeladenen ausländischen Wissenschaftlern.
- Jährliches wissenschaftliches Treffen aller Schwerpunktsteilnehmer.
- Homepage und Web-Forum (vorläufige Versionen existieren bereits: www.theo.chemie.tu-darmstadt.de/interphases).

Zum Wissenstransfer der Ergebnisse des Schwerpunkts an Kolleg/innen *außerhalb* des Programms sowie zur internationalen Einbindung und Sichtbarkeit sind folgende Aktivitäten geplant:

- Alle zwei Jahre stattfindende, internationale Treffen zum wissenschaftlichen Austausch.
- Themenspezifische Workshops zur Aus- und Weiterbildung von Kollegen außerhalb des Schwerpunkts und aus der Industrie.
- Gestaltung von Themenheften in wissenschaftlichen Fachzeitschriften. Die meisten Mitglieder des Programmausschusses wirken als Editoren oder Board Members bei einschlägigen Fachzeitschriften.
- Einladung von ausländischen Wissenschaftler/innen zu Gastaufenthalten.
- Ab der zweiten Förderphase Transferprojekte zum Technologietransfer an Industriepartner.

6. Zeitplan

Bis **13. Juli 2007**, Eingang der Konzepte (max. 2 Seiten, englisch) bei der DFG via email an:
Dr. Georg Bechtold (georg.bechtold@dfg.de)

27. Juli 2007, Benachrichtigung der Antragsteller durch die DFG und Aufforderung zur Einreichung der endgültigen Anträge

Bis **14. September 2007**, Eingang der endgültigen Anträge (schriftlich, auf englisch) bei der DFG :
Dr. Georg Bechtold, Deutsche Forschungsgemeinschaft, 53170 Bonn, +49-228-885-2818
(georg.bechtold@dfg.de)

Woche vom **19. November 2007**, 1-2 tages Antragskolloquium, Ort noch zu bestimmen

Voraussichtlich **Januar 2008**, Beginn der Förderung

7. Literatur

- (Ahrens-98) H. Ahrens, S. Förster, C.A. Helm, Phys. Rev. Lett. **81**, 4172 (1998).
(van Alsten-90) J. van Alsten, S. Granick, Shear Rheology in a Confined Geometry - Polysiloxane Melts, *Macromolecules* **23**, 4856 (1990).
(André-01) M. André, P. Wriggers, C. Bertram, Simulation of effective rubber properties during cross-linking using simple network model, In: D. Besdo, R.H. Schuster, J. Ihlemann (Eds.), *Constitutive Models for Rubber II*, 223-228, A.A. Balkema Publishers, Lisse, The Netherlands (2001).
(Arruda-93) E. Arruda, M. Boyce, A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials, *J. Mech. Phys. Solids* **41**, 389 (1993).
(Attinger-04) S. Attinger, P. Koumoutsakos, *Multiscale Modelling and Simulation*, Lect. Notes. Comp. Sci. Eng. **39** (Springer, Berlin, 2004).
(Baschnagel-95) J. Baschnagel and K. Binder, On the Influence of Hard Walls on Structural Properties in Polymer Glass Simulation, *Macromolecules* **28**, 6808 (1995).
(Baschnagel-00) J. Baschnagel, K. Binder, P. Doruker, A.A. Gusev, O. Hahn, K. Kremer, W.L. Mattice, F. Müller-Plathe, M. Murat, W. Paul, S. Santos, U.W. Suter and V. Tries, Bridging the Gap between Atomistic and Coarse-Grained Models of Polymers: Status and Perspectives, *Adv. Polym. Sci.* **152**, 41 (2000).
(Besdo-03) D. Besdo, J. Ihlemann, Properties of rubberlike materials under large deformations explained by self-organizing linkage patterns, *Int. J. Plasticity* **19**, 1001 (2003).
(Böl-04) M. Böl, S. Reese, Computer simulation of particle filled polymer networks based on chain statistics with reference to stress-softening effects, in: *Filler Reinforcement of Rubber including all Aspects of Fillers and Filler-Rubber Interactions*, The Geological Society, London (UK), IOM Communications Ltd, 17-24 (2004).
(Böl-05a) M. Böl, S. Reese, Finite element modelling of rubber-like materials – a comparison between simulation and experiment, *J. Mat. Sci.* **40**, 5933 (2005).
(Böl-05b) M. Böl, S. Reese, New method for simulation of Mullins effect using finite element method, *Plastics, Rubber and Composites* **34**, 343 (2005).
(Böl-06) M. Böl, S. Reese, Finite element modelling of rubber-like polymers based on chain statistics, *Int. J. Sol. Struct.* **43**, 2 (2006).
(Corsi-05) A. Corsi, A. Milchev, V.G. Rostiyshvili, and T. A. Vilgis, Localization of a multiblock copolymer at a selective interface: Scaling predictions and Monte Carlo verification, *J. Chem. Phys.* **122**, 094907 (2005).
(Decher-97) G. Decher, *Science* **277**, 1232 (1997).
(Delle Site-02) L. Delle Site, C.F. Abrams, A. Alavi, K. Kremer, Polymers near metal surfaces: Selective adsorption and global conformations, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 156103 (2002).
(Eilhard-99) J. Eilhard, A. Zirkel, W. Tschöp, O. Hahn, K. Kremer, O. Schärpf, D. Richter, U. Buchenau, Spatial correlations in polycarbonates: Neutron scattering and simulation, *J. Chem. Phys.* (1999) **110**, 1819.
(Engemann-04) S. Engemann, H. Reichert, H. Dosch, J. Bilgram, V. Honkimäki, A. Snigirev, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 205701 (2004).
(Evmnenko-06) G. Evmnenko, H. Mo, S. Kewalramani, P. Dutta, *Polymer* **47**, 878 (2006).
(Faupel-02) F. Faupel, V. Zaporotchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, K. Dolgner, A. Thran, and M. Kiene, in: *Metallization of Polymers 2*, ACS Symposium Series (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002) P. 73.
(Faupel-04) F. Faupel, J. Kanzow, K. Günther-Schade, C. Nagel, P. Sperr, and G. Kögel, Positron annihilation spectroscopy in polymers, *Mat. Sci. Forum* **445**, 219 (2004).
(Gee-04) M.L. Gee, L. Lensun, T.A. Smith, C. A. Scholes, Time-resolved evanescent wave-induced fluorescence anisotropy for the determination of molecular conformational changes of proteins at an interface, *Eur. Biophys. J.* **33**, 130 (2004).

- (Georges-93) J.M. Georges, S. Millot, J.L. Loubet, A. Tonck, Drainage Of Thin Liquid-Films Between Relatively Smooth Surfaces, *J. Chem. Phys.* **98**, 7345 (1993).
- (Göktepe-05) S. Göktepe, C. Miehe, A micro macro approach to rubber-like materials, part 3: The micro-sphere model of anisotropic mullins type damage, *J. Mech. Phys. Solids* **53**, 2259 (2005).
- (Grundmeier-00) G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, *Electrochim. Acta* **45**, 2515 (2000).
- (Hartwig-02) A. Hartwig, B. Schneider, A. Lühring, Influence of moisture on the photochemically induced polymerisation of epoxy groups in different chemical environment, *Polymer* **43**, 4243 (2002).
- (Heinrich-97) G. Heinrich, M. Kaliske, Theoretical and numerical formulation of a molecular based constitutive tube-model of rubber elasticity, *Comput. Theor. Polym. Sci.* **7**, 227 (1997).
- (Hirz-96) S. Hirz, A. Subbotin, C.W. Frank, G. Hadziioannou, Static and kinetic friction of strongly confined polymer films under shear, *Macromolecules* **29**, 3970 (1996).
- (Horn-89) R.G. Horn, S.J. Hirz, G. Hadziioannou, C.W. Frank, J.M. Catala, A Reevaluation of Forces Measured Across Thin Polymer-Films - Nonequilibrium and Pinning Effects, *J. Chem. Phys.* **90**, 6767 (1989).
- (Kanzow-04) J. Kanzow, V. Zaporozhtchenko, H. Nabika, M. Mizuhata, S. Deki, and F. Faupel, *Mat. Sci. Forum* **313**, 445 (2004).
- (Kanzow-05) J. Kanzow, F. Faupel, W. Egger, P. Sperr, G. Kögel, C. Wehlack, A. Meiser, and W. Possart, in: *Adhesion – Current research and applications*, W. Possart (Ed.), (Wiley-VCH, 2005), p. 465.
- (Klitzing-96) R. v. Klitzing and H. Möhwald, *Macromolecules* **29**, 6901 (1996).
- (Klitzing-02) R. v. Klitzing, R. Steitz, Internal Structure of Polyelectrolyte Multilayers, in *Handbook of Polyelectrolytes*, Eds: S. K. Tripathy, H. S. Nalva (American Scientific Publishers, 2002), p. 313.
- (Klüppel-00) M. Klüppel, J. Schramm, A generalized tube model of rubber elasticity and stress softening of filler reinforced elastomer systems, *Macromol. Theor. Simul.* **9**, 742 (2000).
- (Kremer-01) K. Kremer and F. Müller-Plathe, Multiscale Problems in Polymer Science: Simulation Approaches, *Materials Research Society Bulletin* **26**, 205 (2001).
- (Krüger-05a) T. Krüger, M. Elstner, P. Schiffels, T. Frauenheim, Validation of the Density-Functional Based Tight-Binding Approximation Method for the Calculation of Reaction Energies and Other Data, *J. Chem. Phys.* **122**, 114110 (2005).
- (Krüger-05b) T. Krüger, M. Amkreutz, P. Schiffels, B. Schneider, T. Frauenheim, O.-D. Hennemann, A Theoretical Study of the Interaction between Selected Adhesives and Oxide Surfaces, *J. Phys. Chem. B* **109**, 5060 (2005).
- (Kruse-04) J. Kruse, J. Kanzow, K. Rätzke, F. Faupel, M. Heuchel, J. Frahn, and D. Hofmann, Free volume in polymeric membranes: Experiment and simulation, *Membrane News* **66**, 51 (2004).
- (Kurth-03) D. Kurth, D. Volkmer, R. v. Klitzing, in *Multilayer Thin Films*, eds: J. Schlenoff, G. Decher (Wiley-VCH, Weinheim, 2003) chapter 14, p. 393.
- (Leermakers-05) F.A.M. Leermakers, H.-J. Butt, Surface forces in a confined polymer melt: Self-consistent field analysis of full and restricted equilibrium cases, *Phys. Rev. E* **72**, 021807 (2005).
- (Lin-04) Y.-C. Lin, M. Müller, K. Binder, Stability of thin polymer films: influence of solvents, *J. Chem. Phys.* **121**, 3816-3828 (2004).
- (Luengo-97) G. Luengo, F.J. Schmitt, R. Hill, J. Israelachvili, Thin film rheology and tribology of confined polymer melts: Contrasts with bulk properties, *Macromolecules* **30**, 2482(1997).
- (Lulei-02) F. Lulei, *Mikromechanisch motivierte Modelle zur Beschreibung finiter Deformationen gummiartiger Polymere: Physikalische Modellbildung und numerische Simulation*, PhD thesis, Institut für Mechanik (Bauwesen), Lehrstuhl 1, Universität Stuttgart, Fakultät Bauingenieur- und Vermessungswesen (2002).
- (Lyulin-05) A. Lyulin, B. Vorselaars, M. Mazo, N. Balabaev, M. Michels Strain softening and hardening of amorphous polymers: atomistic simulation of bulk mechanics and local dynamics, *Europhys. Lett.* **71**, 618 (2005).
- (Mähl-99) S. Mähl, M. Neumann, B. Schneider, V. Schlett, A. Baalman, Analysis of XPS Valence Band Spectra of Polymers Using a Density-Functional Theory Based Calculation of Model Oligomers, *J. Polym. Sci. A* **37**, 95 (1999).
- (Menzel-01) A. Menzel, P. Steinmann, On the comparison of two strategies to formulate orthotropic hyperelasticity, *J. Elasticity* **62**, 171 (2001).
- (Menzel-03) A. Menzel, P. Steinmann, A view on anisotropic finite hyper-elasticity, *Eur. J. Mech. A: Solids* **22**, 71 (2003).
- (Miehe-04) C. Miehe, S. Göktepe, F. Lulei, A micro-macro approach to rubber-like materials, part 1: The non-affine micro-sphere model of rubber elasticity, *J. Mech. Phys. Solids* **52**, 2617 (2004).
- (Miehe-05) C. Miehe, S. Göktepe, A micro-macro approach to rubber-like materials, part 2: The micro-sphere model of finite rubber viscoelasticity, *J. Mech. Phys. Solids* **53**, 2231 (2005).
- (Milchev-01) A. Milchev, K. Binder, Polymer melt droplets adsorbed on a solid wall: A Monte Carlo simulation, *J. Chem. Phys.* **114**, 8610 (2001).
- (Minko-03a) S. Minko, M. Müller, D. Usov, A. Scholl, C. Froeck, M. Stamm, Lateral versus perpendicular segregation in mixed polymer brushes, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 035502 (2003).
- (Minko-03b) S. Minko, M. Müller, M. Motornow, M. Nitsche, K. Grundke, M. Stamm, Two-level structured self-adaptive surfaces with reversible tunable parameters, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3896 (2003).
- (Müller-98) M. Müller and K. Binder, Wetting and Capillary Condensation in Symmetric Polymer Blends: A Comparison between Monte Carlo Simulations and Self-Consistent Field Calculations, *Macromolecules* **31**, 8323 (1998).
- (Müller-00) M. Müller, E.V. Albano, K. Binder, Symmetric polymer blend confined into a film with antisymmetric surfaces: Interplay between wetting behavior and the phase diagram, *Phys. Rev. E* **62**, 5281 (2000).
- (Müller-01) M. Müller, L.G. Macdowell, P. Müller-Buschbaum, O. Wunnike, M. Stamm, Nano-Dewetting: Interplay between van der Waals and short ranged interactions, *J. Chem. Phys.* **115**, 9960 (2001).

- (Müller-05) M. Müller and F. Schmid, Incorporating Fluctuations And Dynamics In Self-Consistent Field Theories For Polymer Blends, in: C. Holm and K. Kremer (Eds.) *Adv. Polym. Sci.* (Springer, in press) (arXiv:cond-mat/0501076).
- (Müller-Plathe-02) F. Müller-Plathe, Coarse-graining in Polymer Simulation: From the Atomistic to the Mesoscopic Scale and Back, *ChemPhysChem* **3**, 754 (2002).
- (Müller-Plathe-03) F. Müller-Plathe, Scale-hopping in Computer Simulations of Polymers, *Soft Materials* **1**, 1 (2003).
- (Nagel-00) C. Nagel, E. Schmidtke, K. Günther-Schade, D. Hofmann, D. Fritsch, T. Strunskus, F. Faupel, Free volume distributions in glassy polymer membranes: comparison between molecular modeling and experiments, *Macromolecules* **33**, 2242 (2000).
- (Ochoa-06) J.G.D. Ochoa, K. Binder, W. Paul, Molecular dynamics simulations of the embedding of a nano-particle into a polymer film, *J. Phys.: Cond. Mat.* **18**, 2777 (2006).
- (Paul-04) W. Paul, G.D. Smith, Structure and dynamics of amorphous polymers: computer simulations compared to experiment and theory, *Rep. Progr. Phys.* **67**, 1117 (2004).
- (Possart-02) W. Possart, B. Schneider, Thermodynamic Data of Adhesion Phenomena Calculated with Molecular Modeling Methods, *Adhesives Age* **45**, 30 (2002).
- (Possart-05) W. Possart (ed.), *Adhesion – Current Research and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
- (Reese-03) S. Reese, A micromechanically motivated material model for the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers, *Int. J. Plasticity* **19**, 909 (2003).
- (Reith-02) D. Reith, B. Müller, F. Müller-Plathe and S. Wiegand, How does the Chain Extension of Poly(acrylic acid) Scale in Aqueous Solution? A Combined Study with Light Scattering and Computer Simulation, *J. Chem. Phys.* **116**, 9100 (2002).
- (Renker-04) S. Renker, S. Mahajan, D.T. Babski, I. Schnell, A. Jain, J.S. Gutmann, Y.M. Zhang, S. M. Gruner, H. W. Spiess, U. Wiesner, *Macromol. Chem. Phys.* **205**, 1021 (2004).
- (Ruths-99) M. Ruths, S. Granick, Tribology of confined Fomblin-Z perfluoropolyalkyl ethers: Role of chain-end chemical functionality, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8711 (1999).
- (Schiffels-05) P. Schiffels, M. Amkreutz, A.T. Blumenau, T. Krüger, B. Schneider, T. Frauenheim, O.-D. Hennemann, Modelling Fundamental Aspects of the Surface Chemistry of Oxides and their Interactions with Coupling Agents, in: W. Possart (Ed.) *Adhesion – Current Research and Applications*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2005), pp. 17-32.
- (Schmid-98) F. Schmid, Self-consistent-field theories for complex fluids, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 8105 (1998).
- (Schmitz-00) H. Schmitz and F. Müller-Plathe, Calculation of the Lifetime of Positronium in Polymers via Molecular Dynamics Simulations, *J. Chem. Phys.* **112**, 1040 (2000).
- (Schneider-01) B. Schneider, W. Possart, Valence Photoelectron Spectra of Adhesives and Adherends: Quantum Mechanical Calculations for a Detailed Interpretation (Proc. 24th Ann. Meet. Adhesion Soc.; February 25-28, Williamsburg, VA, 2001), p. 233.
- (Schneider-02) B. Schneider, W. Possart, O.-D. Hennemann, The Adhesion of Maleic Anhydride on Native Aluminum Oxide: An Approach by Infrared Spectroscopy and Quantum Mechanical Modeling, *J. Adhesion* **78**, 779 (2002).
- (Steitz-00) R. Steitz, V. Leiner, R. Siebrecht, R. v. Klitzing, *Colloids & Surfaces A* **163**, 63 (2000).
- (Subbotin-96) A. Subbotin, A. Semenov, G. Hadziioannou, G. ten Brinke, Nonlinear rheology of confined polymer melts under oscillatory flow, *Macromolecules* **29**, 1296 (1996).
- (Sukhorukov-98) G.B. Sukhorukov, E. Dontah, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, A. Budde, H. Möhwald, *Colloids & Surfaces A* **137**, 253 (1998).
- (Sun-04a) G. Sun, M. Kappl, T. Pakula, K. Kremer, H.-J. Butt, Equilibrium interaction of solid surfaces across a polymer melt, *Langmuir* **20**, 8030 (2004).
- (Sun-04b) G. Sun, H.-J. Butt, Adhesion between solid surfaces in polymer melts: Bridging of single chains, *Macromolecules* **37**, 6086 (2004).
- (Sun-04c) G. Sun, M. Kappl, H.-J. Butt, Confined polymer melts studied by atomic force microscopy, *Colloids & Surfaces A* **250**, 203 (2004).
- (Sun-05) G. Sun, M. Kappl, H.-J. Butt, Interaction between solid surfaces in a polymer melt studied by atomic force microscopy, *Eur. Polym. J.* **41**, 663 (2005).
- (Tomita-05) Y. Tomita, W. Lu, M. Naito, Y. Furutani, Numerical evaluation of micro- to macroscopic mechanical behavior of carbon-black-filled rubber, *Int. J. Mech. Sci.* **48**, 108 (2005).
- (Valeske-02) B. Valeske, B. Schneider, C. Wehlack, W. Possart, Improved IR-Band Assignment for Epoxy Adhesives by Quantum Mechanical Modelling – Consequences for the Evaluation of IR Spectra, (Proc. 2nd World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-II), February 11-14, Orlando, FL, 2002).
- (van der Vegt-01) N. F. A. van der Vegt, F. Müller-Plathe, A. GeleBus and D. Johannsmann, Orientation of Liquid Crystal Monolayers on Polyimide Alignment Layers: A Molecular Dynamics Study, *J. Chem. Phys.* **115**, 9935 (2001).
- (Witt-00) R. Witt, L. Sturz, A. Dölle and F. Müller-Plathe, Molecular Dynamics of Benzene in Neat Liquid and a Solution Containing Polystyrene. ¹³C Nuclear Magnetic Relaxation and Molecular Dynamics Simulation Results, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5716 (2000).
- (Wehlack-02) C. Wehlack, B. Valeske, W. Possart, Combining IR-ERAS and Spectra Calculation for the Study of the Curing Reaction in Ultra-Thin Epoxy Films on Metals, in: *Proc., EURADH 2002: 6th European Adhesion Conference and ADHESION '02: 8th International Conference on the Science & Technology of Adhesion and Adhesives* (The Institute of Materials UK, IOM Communications, Glasgow, Great Britain, 10.-13.9.02) pp. 125-128.

- (Wehlack-05) C. Wehlack, W. Possart, Chemical Structure Formation and Morphology in Ultrathin Polyurethane Films on Metals, in W. Possart (ed.) *Adhesion – Current Research and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2005) pp. 71-88.
- (Werder-05) T. Werder, J.H. Walther, P. Koumoutsakos, Hybrid atomistic-continuum method for the simulation of dense fluid flows, *J. Comp. Phys.* **205**, 373 (2005).
- (Werner-97) A. Werner, F. Schmid, M. Müller, and Kurt Binder, Anomalous size-dependence of interfacial profiles between coexisting phases of polymer mixtures in thin-film geometry: A Monte Carlo simulation, *J. Chem. Phys.* **107**, 8175 (1997).
- (Werner-99) A. Werner, M. Müller, F. Schmid, and K. Binder, Effect of long-range forces on the interfacial profiles in thin binary polymer films, *J. Chem. Phys.* **110**, 1221 (1999).
- (Yu-03) C. Yu, G. Evmenenko, J. Kmetko, P. Dutta, Effects of shear flow on interfacial ordering in liquids: X-ray scattering studies, *Langmuir* **19**, 9558 (2003).
- (Zhao-04) J. Zhao, S. Granick, Polymer lateral diffusion at the solid-liquid interface, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6242 (2004).