

Eigenschaften von thermoresponsiven Bürstenpolymeren

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz.

vorgelegt von

Mark Schwägler

geboren in Ludwigsburg

Mainz, 2008

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

The reasonable man adapts himself to the world; the unreasonable one persists in trying to adapt the world to himself. Therefore all progress depends on the unreasonable man.

George Bernard Shaw

Irish dramatist & socialist (1856 – 1950)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1 Zylindrische Bürstenmoleküle	5
2.2 Rasterkraftmikroskopie	8
2.2.1 Aufbau eines Rasterkraftmikroskops	8
2.2.2 Abbildungen mit dem Rasterkraftmikroskop	9
2.2.3 Kraftspektroskopie	10
2.3 Kontaktwinkelmessungen	11
2.4 Statische Lichtstreuung	12
2.5 Probenbenennung	14
2.6 Literatur	15
3. Schalten auf Oberflächen	17
3.1 Einleitung	17
3.2 Zielsetzung	18
3.3 Ergebnisse und Diskussion	19
3.3.1 Experimente auf gängigen AFM-Substraten	19
3.3.2 Probenherstellung	19
3.3.3 Experimente ohne Konformationsänderung	21
3.3.4 Experimente mit Konformationsänderungen	22
3.3.5 Oberflächeninduzierte Konformationsänderungen	24
3.3.6 Experimente auf Oberflächen mit variabler Polarität	26
3.3.7 Beobachtung einzelner Moleküle	31

3.3.8 Untersuchungen zur Kinetik des Bürstenkollaps	34
3.3.9 Experimente auf PEG-Oberflächen	38
3.3.10 Schalten von Polymakromonomeren mit anderen Seitenketten	40
3.4 Zusammenfassung	44
3.5 Experimenteller Teil	45
3.5.1 Lösungsmittel und Chemikalien	45
3.5.2 Substrate für AFM-Experimente	45
3.5.3 Probenpräparation für AFM-Experimente	46
3.5.4 Durchführung der AFM-Experimente	46
3.5.5 Statische Lichtstreu-Experimente	47
3.5.6 Kontaktwinkelmessungen	47
3.6 Literatur	48
4. Zugexperimente in guten Lösungsmitteln	51
4.1 Einleitung	51
4.2 Zielsetzung	52
4.3 Ergebnisse und Diskussion	53
4.3.1 Bestimmung der Persistenzlänge von PNIPAM-Bürsten	53
4.3.2 Einzelmolekülexperimente mit PNIPAM-Bürsten	58
4.3.3 Persistenzlängenbestimmung von anderen Bürstenpolymeren	63
4.3.4 Persistenzlängenbestimmung von linearen Polymeren	70
4.3.5 Persistenzlängenbestimmung von zylindrischen Bürstenpolymeren verschiedener Seitenkettenlänge	72
4.3.6 Zugexperimente an PVP-Bürsten mit verschiedenen Quaternisierungsgraden	74
4.3.7 Grenzen des Experiments: Bürsten mit langen Seitenketten	78
4.4 Zusammenfassung	81
4.5 Experimenteller Teil	82
4.5.1 Lösungsmittel und Chemikalien	82
4.5.2 Substrate für AFM-Experimente	82
4.5.3 Probenpräparation für AFM-Experimente	82
4.5.4 Durchführung der AFM-Experimente	83
4.5.5 Quaternisierung von PVP-Bürsten	83
4.6 Literatur	84

5. Zugexperimente in schlechten Lösungsmitteln	87
5.1 Einleitung	87
5.2 Zielsetzung	89
5.3 Ergebnisse und Diskussion	90
5.3.1 Kraft-Abstands-Experimente von PNIPAM-Bürsten in schlechten Lösungsmitteln	90
5.3.2 Fly-Fishing-Experimente von PNIPAM-Bürsten in schlechten Lösungsmitteln	91
5.3.3 Force-Mapping-Experimente von PNIPAM-Bürsten in schlechten Lösungsmitteln	97
5.3.4 Untersuchung des Einflusses von Wasserstoffbrücken	100
5.3.5 Experimente mit anderen Bürsten-Polymeren	102
5.3.6 Experimente mit linearem PNIPAM	103
5.3.7 Variation der Laderate	109
5.4 Zusammenfassung	114
5.5 Experimenteller Teil	115
5.5.1 Lösungsmittel und Chemikalien	115
5.5.2 Substrate für AFM-Experimente	115
5.5.3 Probenpräparation für AFM-Experimente	116
5.5.4 Durchführung der AFM-Experimente	116
5.5.5 Statische Lichtstreu-Experimente	116
5.6 Literatur	118
6. Zusammenfassung	121
7. Anhang	125
7.1 Liste der verwendeten Abkürzungen	125
7.2 Liste der verwendeten Symbole	126
7.3 Liste der verwendeten Summenformeln	128

Kapitel 1

Einleitung

Die Nanotechnologie ist ein schnell wachsendes Forschungsgebiet, welches immer weiter in den Fokus der aktuellen Forschungslandschaft gerät. So stieg die Zahl der Publikationen auf dem Gebiet der Nanotechnologie in den letzten 20 Jahren exponentiell an [1]. Gab es zum Beispiel im Jahr 1995 weltweit knapp 10000 Publikationen mit dem Stichwort Nanotechnologie, so waren es 2005 bereits sechsmal so viele.

Der Begriff Nanotechnologie wurde erstmals 1974 von Norio Taniguchi verwendet [2]. Als Vater der Nanotechnologie gilt heute jedoch Richard Feynman, der das Gebiet der Nanowissenschaft bereits 1959 in seinem Vortrag „There’s Plenty of Room at the Bottom“ beschrieb. Wegen seiner enormen Bedeutung wurde der Vortrag später in einem Fachmagazin publiziert [3].

Nach Taniguchis Definition ist die Nanotechnologie die Veränderung von Materialien auf atomarer oder molekularer Basis. Heute wird der Begriff jedoch sehr viel weitläufiger verwendet. In der Forschung auf Gebieten der Clusterphysik, Oberflächenphysik, Oberflächenchemie, Halbleiterphysik, Kolloidchemie und sogar dem Maschinenbau und der Lebensmitteltechnologie findet der inzwischen schon populärwissenschaftliche Term Verwendung. Hauptsächlich bezieht er sich auf die in allen Nano-Forschungsgebieten gleichen Größenordnungen von einzelnen Atomen bis hin zu 100 Nanometern. In diesem Größenbereich werden die Oberflächeneigenschaften der Materialien im Vergleich zu ihren Volumeneigenschaften immer wichtiger, außerdem müssen zunehmend quantenphysikalische Effekte berücksichtigt werden. Es wird also ein komplett neues Arbeitsgebiet eröffnet, welches zahlreiche neue Möglichkeiten bietet.

Schon heute werden nanotechnologische Produkte im Alltag eingesetzt. Zum Beispiel wird der Schutz vor ultravioletter Strahlung in modernen Sonnencremes durch Zugabe von Titandioxid-Nanopartikeln gewährleistet. Ein weiteres Beispiel stellt die Ausnutzung des Lotuseffektes zur Erzeugung selbstreinigender Oberflächen dar, bei welchen eine Nanostrukturierung die Adhäsionskraft zwischen der Oberfläche und auf ihr liegenden Partikeln oder Flüssigkeiten stark reduziert. In naher Zukunft wird die Nanotechnologie außerdem eine weitere Miniaturisierung der Halbleiterelektronik und der Optoelektronik ermöglichen. Auch neuartige Werkstoffe wie zum Beispiel Nanoröhren werden bald Einzug in unseren Alltag nehmen.

In der Zukunft erhofft man sich den verstärkten Einsatz von Produkten aus der Nanotechnologie in der Medizin. So könnten Nanopartikel als Wirkstofftransporter fungieren oder biokompatible Implantate mit speziellen nanostrukturierten Oberflächen Anwendung finden. Weitere Einsatzmöglichkeiten entstehen durch die Miniaturisierung von Bauteilen für Computer und durch den Bau von Maschinen in molekularem Maßstab.

Für solche Applikationen müssen neue funktionelle Moleküle gefunden werden, welche als Bausteine für den Aufbau von Objekten im Nanometermaßstab dienen. Hierzu gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten: Zum einen die direkte Nutzung biologisch funktionaler Einheiten aus der Natur wie zum Beispiel Proteine oder DNA. Diese Materialien können je nach Problemstellung mit synthetischen Materialien kombiniert werden. Die zweite Möglichkeit ist die vollständige Entwicklung von Materialien mit der gewünschten Funktion.

In dieser Arbeit werden die Eigenschaften einer Gruppe solcher synthetischer Moleküle untersucht. Bürstenpolymere sind formtreue Moleküle, deren Gestalt auf nicht-kovalenten Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls beruht. Durch die Abstoßung der Seitenketten kann man die Polymere als semiflexible Zylinder beschreiben, die auf ihrer „Oberfläche“ eine große Zahl von Funktionen tragen. Die Eigenschaften solcher auch als Kammpolymer bezeichneten Moleküle werden hauptsächlich durch die chemische Natur ihrer Seitenketten bestimmt. Bestehen diese aus einem thermoresponsiven Polymer, so kann die Konformation des Bürstenpolymers durch Veränderung der Temperatur gesteuert werden. Li et al. zeigten, dass ein thermoresponsives Polymakromonomer beim Überschreiten der Lower Critical Solution Temperature (LCST) der Seitenketten eine Konformationsänderung vom Zylinder zu einem Knäuel durchläuft [4]. Durch einen äußeren Einfluss ändert sich die Wechselwirkung der Seitenketten und somit die Konformation der Hauptkette und die Dimension des gesamten Moleküls.

In der Nanotechnologie ist der Einsatz solcher schaltbarer Makromoleküle als biochemische Sensoren, molekulare Container, Template für Nanolithographie, Bauteile für molekulare Maschinen, molekulare Schalter oder zum Transport nanoskopischer Lasten auf Oberflächen denkbar. Aber auch generelle polymerdynamische Fragestellungen, wie die Aufklärung des Kollapsmechanismus von Polymakromonomeren oder dem Adsorptionsmechanismus der kollabierten bzw. gestreckten Polymerbürsten an Oberflächen, können an einem solchen System untersucht werden. Dies liefert wichtige Erkenntnisse für die Planung weiterer Projekte in der Nanotechnologie.

Die Eigenschaften und potentiellen Anwendungsmöglichkeiten dieser thermoresponsiven Bürstenmoleküle sind jedoch noch nicht umfassend untersucht. Um die Kenntnisse über diese Molekülklasse zu vergrößern, wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Teilprojekte verfolgt:

- Das Schalten von thermoresponsiven Bürstenpolymeren auf synthetischen Oberflächen (Kapitel 3)
- Zugexperimente an zylindrischen Bürstenpolymeren in guten Lösungsmitteln (Kapitel 4)
- Zugexperimente an thermoresponsiven zylindrischen Bürstenpolymeren in schlechten Lösungsmitteln (Kapitel 5)

Die genauen Zielsetzungen und einzelnen Fragestellungen werden in den jeweiligen Kapiteln näher erläutert.

Literatur

[1] Youttie, J., P. Shapira and A. L. Porter, 2008, *J Nanopart Res.*

[2] Taniguchi, N., 1974, *Proc. Intl. Conf. Prod. London, Part II.*

[3] Feynman, R., 1960, *Engineering and Science* 22, 20 ff.

[4] Li, C., N. Gunari, K. Fischer, A. Janshoff and M. Schmidt, 2004, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 1101-1104.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Zylindrische Bürstenmoleküle

Zylindrische Bürstenpolymere bestehen aus einer linearen Polymer-Hauptkette, an welcher in hoher Dichte Seitenketten aufgepfropft sind. Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, können diese, auch als Kammpolymere bezeichneten Moleküle, auch als gemischte Homopolymer-Bürsten, als Copolymerbürsten oder als Bürsten mit verzweigten Seitenketten synthetisiert werden [1]. Außerdem können Polymerbürsten auch auf Oberflächen oder als sphärische Partikel erzeugt werden [2].

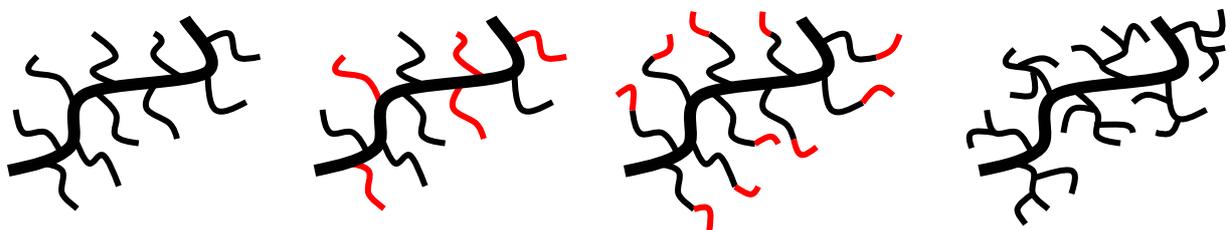


Abb. 2.1: Unterschiedliche Arten von zylindrischen Bürstenmolekülen

In dieser Arbeit werden aber nur Homopolymer-Bürsten, also solche mit nur einer Art einer unverzweigten Polymerseitekette, verwendet. Ein umfassender Übersichtsartikel über die Synthese und Charakterisierung von solchen Makromonomeren wurde von A. Zhang und A. H. E. Müller verfasst [3]. Die Hauptketten, die deutlich länger sind als ihre Seitenketten,

liegen durch die sterische Abstoßung der Seitenketten gestreckt vor, weshalb die gesamten Moleküle als Zylinder beschrieben werden können [4]. Die Eigenschaften der Seitenkette, wie zum Beispiel ihre chemische Natur oder ihre Länge, beeinflussen neben den chemischen auch die mechanischen Eigenschaften der Polymere [5].

Neben der chemischen Zusammensetzung spielen die Konturlänge L sowie der Fadenendenabstand D zur Charakterisierung eines Bürstenpolymers eine wichtige Rolle. Sie sind in Abbildung 2.2 eingezeichnet.

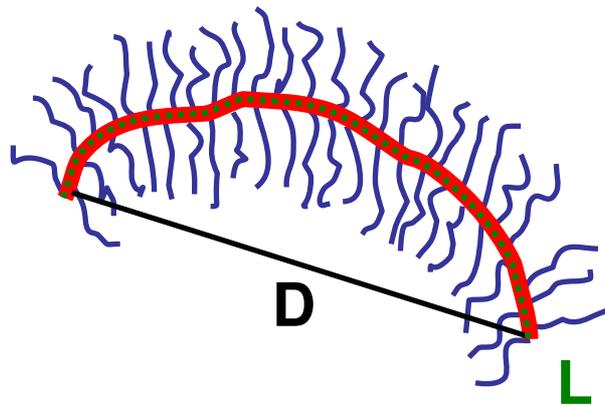


Abb. 2.2: Parameter zur Charakterisierung eines Bürstenpolymers

Die Persistenzlänge l_p ist ein Maß für die innere Flexibilität einer Polymerkette. Sie kann verwendet werden um die Steifigkeit einer Polymerbürste zu beschreiben, wobei man in diesem Fall streng genommen nur die Persistenzlänge der Hauptkette als Persistenzlänge des Polymers bezeichnet. Für eine Kette aus einzelnen Gliedern der Länge l ist die Persistenzlänge definiert als:

Gleichung 2.1
$$\langle \cos \delta \rangle = \exp(-l/l_p)$$

Dabei ist δ der Winkel zwischen dem Bindungsvektor an der Position Null und einem betrachteten Bindungsvektor, der von der Position Null die Entfernung l aufweist. $\langle \rangle$ steht für den Durchschnitt über alle Startpositionen.

Die Eigenschaften der zylindrischen Bürstenpolymere werden durch die kompakte Struktur, die hohe Zahl von funktionellen Gruppen und Kettenenden pro Molekül, sowie die zylindrische Form bestimmt. In Lösung ist die Persistenzlänge der Moleküle abhängig von

ihrer Seitenkettenlänge und der Lösungsmittelqualität [6-8]. In einem für die Seitenketten schlechten Lösungsmittel kollabieren die Bürsten zu knäuelähnlichen sphärischen Strukturen [9]. Sind die Seitenketten eines Polymakromonomers deutlich länger als die Hauptkette, so kann das Polymer als sternartig beschrieben werden, wobei in diesem Fall jede Seitenkette einen „Arm“ der Struktur bildet [10]. Die Bulk-Eigenschaften von Polymerbürsten unterscheiden sich wegen der Molekülgeometrie deutlich von den Eigenschaften von linearen Polymeren. Zum Beispiel sind Filme von Bürstenpolymeren brüchig, was Tsukahara et al. auf fehlende intermolekulare Verschlaufung zurückführen [11]. In der Literatur wird außerdem die Bildung von lyotropen Flüssigkristallen aus Polystyrol-Bürsten beschrieben, was ebenfalls auf die zylinderförmige Struktur der Polymakromonomere hindeutet [12; 13].

2.2 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop ist ein 1986 von Binnig et al. [14] entwickeltes Mikroskop zur mechanischen Abtastung von Oberflächen auf der Nanometerskala. Inzwischen ist das AFM eine weit verbreitete Methode zum Abbilden von Probenoberflächen (vergleiche Kapitel 2.2.2) oder zum Durchführen von Kraft-Abstands-Experimenten (Kapitel 2.2.3). Zunächst wird das allgemeine Funktionsschema der Rasterkraftmikroskope vorgestellt (Kapitel 2.2.1).

2.2.1 Aufbau eines Rasterkraftmikroskops

Der generelle Aufbau eines Rasterkraftmikroskops wurde ausführlich von Butt et al. zusammengefasst [15]. Abbildung 2.3 zeigt die wichtigsten Bauteile.

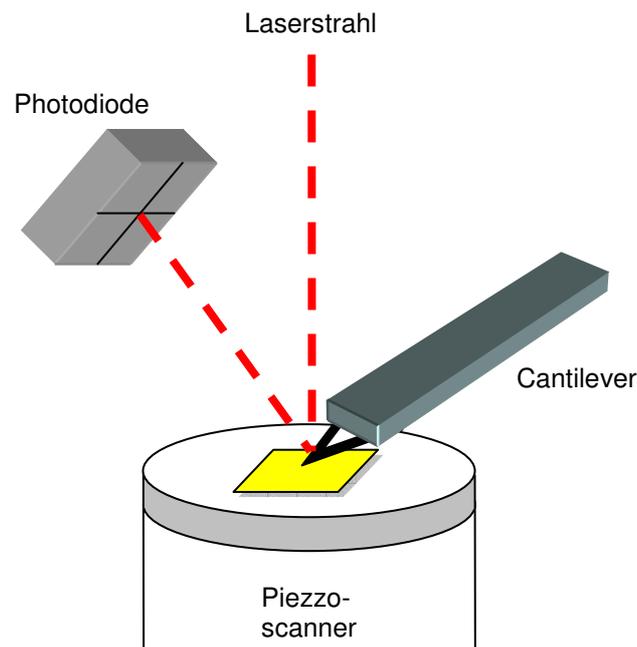


Abb. 2.3: Genereller Aufbau eines Rasterkraftmikroskops

Als Sonde dient eine feine Spitze, die in der Regel durch Ätzen hergestellt wird und einen Radius in der Größenordnung von 10-40 nm hat. Neben Spitzen aus Silizium, Wolfram und Siliziumnitrid sind auch goldbedampfte Metallspitzen verbreitet. Die Federkonstanten der Cantilever liegen zwischen 0,01 N/m und 10 N/m. Zur Bestimmung der auftretenden Kräfte wird die Auslenkung des Cantilevers, an welchem die Spitze befestigt ist, beobachtet. Dessen

Verbiegung wird durch die Ablenkung eines Laserstrahls ermittelt, welcher vom reflektierenden Cantilever auf eine Photodiode geleitet wird. Mit Hilfe eines Piezoscanners kann die relative Position der Probe zur Spitze geregelt werden.

2.2.2 Abbildungen mit dem Rasterkraftmikroskop

Zur Bilderzeugung mittels Rasterkraftmikroskopie können mehrere Betriebsmodi verwendet werden. Hier wird nur kurz auf die beiden meist verbreiteten Methoden, den Contact-Mode und den Tapping-Mode, eingegangen. Dies sind auch die einzigen in der Arbeit verwendeten Modi. Eine Übersicht über die weiteren Betriebsmodi befindet sich in der Literatur [16].

Im einfachsten Messmodus, dem Contact-Mode, wird die Auslenkung des Cantilevers über eine rückgekoppelte Regelschleife konstant gehalten, während die Spitze im Kontakt mit der Oberfläche die Probe abfährt. Mit Hilfe eines Piezoscanners wird hierzu die Position und die Höhe der Probe geregelt. Die Auslenkung des Piezos und die Position der Spitze auf der Probe ergeben eine topographische Abbildung des untersuchten Probenbereichs. Dieses Verfahren führt jedoch zu einer schnellen Abnutzung der Spitze. Außerdem kann die starke laterale Wechselwirkung der Spitze mit der Probe diese verändern.

Eine Methode mit einer geringeren lateralen Wechselwirkung mit der Probe ist der Tapping-Mode. Hierbei wird der Cantilever im Bereich seiner Eigenfrequenz zum Schwingen angeregt. Die oszillierende Spitze wird dann so nah an die Oberfläche herangeführt, dass es zu leichten Berührungen zwischen dem Substrat und der Spitze kommt. Die Amplitude des Cantilevers wird nun in Abhängigkeit zum Abstand zur Probe gedämpft, was zur Erzeugung eines Bildes des Probenbereichs genutzt werden kann. Zusätzlich kann ein Phasenbild aufgenommen werden, welches die Phasenverschiebung zwischen der angeregten und der resultierenden Amplitude darstellt und somit Rückschlüsse über die Materialeigenschaften der Probe ermöglicht.

2.2.3 Kraftspektroskopie

In der Literatur findet sich eine umfassende Übersicht über Kraft-Abstands-Experimente mittels des Rasterkraftmikroskops [17]. Janshoff et al. veröffentlichten einen Überblick mit speziellem Fokus auf die Kraftspektroskopie an Polymeren und Biomolekülen [18].

In einem Kraft-Abstands-Experiment wird die Spitze des Kraftmikroskops an die Probenoberfläche heran- (Trace) und anschließend wieder von ihr weggefahren (Retrace). Durch Detektion der Auslenkung des Cantilevers kann eine Kraftkurve, also die Abhängigkeit der Kraft vom Proben-Spitzen-Abstand, aufgenommen werden. Hierbei wird die Kraft F nach dem Hook'schen Gesetz (Gleichung 2.2) mittels der Federauslenkung z_F und der Federkonstante k ermittelt.

Gleichung 2.2
$$F = kz_F$$

Abbildung 2.4 zeigt eine typische Kraft-Abstands-Kurve. Wurde bei dem Kontakt des Cantilevers mit der Probe ein Molekül an die Spitze gebunden, wird dieses bei der Bewegung weg von der Oberfläche gedehnt. Da hierzu eine Kraft aufgebracht werden muss, unterscheidet sich die Retrace (grün) von der Trace (blau). Aus der Form und der Lage dieses Ereignisses im Experiment können Rückschlüsse über die Länge und die mechanischen Eigenschaften des an die Spitze gebundenen Moleküls gewonnen werden. Die hierzu benötigten Modelle werden in Kapitel 4.3.1 näher vorgestellt.

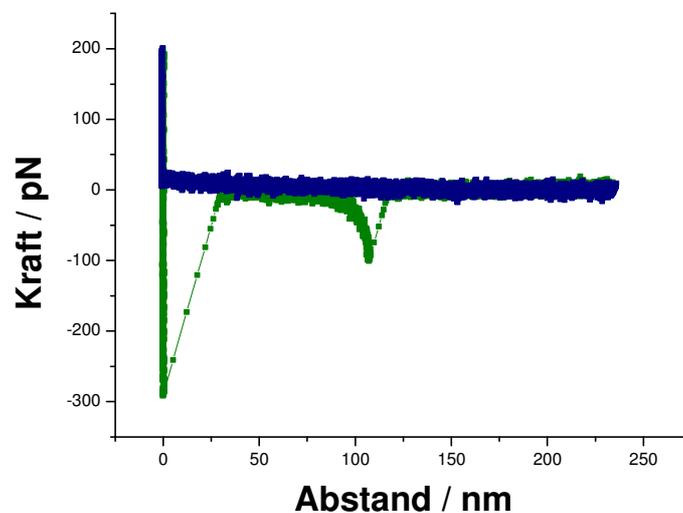


Abb. 2.4: Typische Kraft-Abstands-Kurve

2.3 Kontaktwinkelmessungen

Die Benetzungseigenschaften einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche werden durch den Kontaktwinkel beschrieben. Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, ist der Kontaktwinkel der Winkel, den die Tangente der Tropfenkontur im Drei-Phasen-Punkt zur Oberfläche bildet.

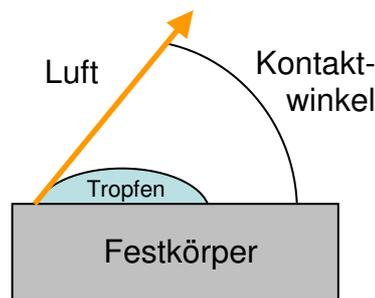


Abb. 2.5: Schematische Darstellung zur Messung des Kontaktwinkels

Nach der Young-Dupré-Gleichung (Gleichung 2.3) kann der Kontaktwinkel θ mit Hilfe der Oberflächenenergie des Substrats γ_S , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_L und der Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Substrat γ_{SL} berechnet werden.

Gleichung 2.3

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L}$$

In der Praxis unterscheidet man zwischen statischen und dynamischen Kontaktwinkelmessungen. Bei statischen Experimenten wird ein Tropfen der Flüssigkeit auf die Oberfläche des zu untersuchenden Substrats gegeben und der Kontaktwinkel im Gleichgewicht bestimmt. Bei einer dynamischen Messung wird das Volumen des Flüssigkeitstropfens nach dem Auftragen mittels einer dünnen Injektionsnadel kontinuierlich vergrößert bzw. verkleinert, bis sich die Kontaktlinie des Tropfens verändert. Der unmittelbar vor dieser Bewegung der Tropfenkontur gemessene Winkel wird als Vorrück- bzw. Rückzugswinkel bezeichnet. Bei einem idealen System unterscheidet sich der statische Kontaktwinkel nicht vom dynamischen, in beiden Fällen wird ein Gleich-

gewichtskontaktwinkel ausgebildet, wie die Young-Dupré-Gleichung ihn beschreibt. In der Praxis kann man jedoch Unterschiede beobachten, welche zum Beispiel durch Rauigkeiten, Inhomogenitäten oder kinetische Barrieren hervorgerufen werden.

Zur Charakterisierung von Oberflächen oder Polymeren werden in der Literatur hauptsächlich die besser reproduzierbaren Vorrückwinkel verwendet [19]. Wegen der leichten Handhabung ist das gängigste Lösungsmittel Wasser.

2.4 Statische Lichtstreuung

Die statische Lichtstreuung ist eine verbreitete Methode zur Absolutbestimmung der Eigenschaften von Polymeren in Lösung. Eine ausführliche und umfassende Abhandlung über diese analytische Methode findet sich in der Literatur [20; 21], weshalb hier nur kurz auf die wichtigsten Grundlagen eingegangen wird.

In einem Lichtstreuexperiment wird ein Laserstrahl auf eine Probe gelenkt. Das Licht wird gestreut, was mit Hilfe eines Detektors beobachtet werden kann. Da sich die Position der Teilchen durch die zufällige thermische Bewegung ständig ändert, verändert sich auch die Zahl der Teilchen im Detektionsvolumen ständig. Dies und die Interferenz der verschiedenen Streuzentren führt zu einer winkelabhängigen, zeitlich fluktuierenden Streuintensität, die in der statischen Lichtstreuung verwendet wird, um das Gewichtsmittel der Molmasse $\langle M \rangle_w$, das z-Mittel des Trägheitsradienquadrats $\langle R_g^2 \rangle$ und den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes A_2 der gelösten Teilchen zu bestimmen. Für hinreichend große Teilchen erhält man über die Winkelabhängigkeit der Streuintensität Aussagen über die Form der Teilchen in Lösung.

Das eigentliche Messsignal in der statischen Lichtstreuung ist die winkel- und konzentrationsabhängige, zeitlich gemittelte Streuintensität. Diese wird mittels der bekannten Zimm-Gleichung (Gleichung 2.4) ausgewertet.

$$\text{Gleichung 2.4} \quad \frac{Kc}{R(\Theta)} = \frac{1}{\langle M \rangle_w} \cdot \left(1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle + \dots \right) + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots$$

$$\text{hierbei gilt} \quad K = \frac{4\pi^2}{N_L \lambda_0^4} n_0^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2, \quad R(\Theta) = \frac{I(\Theta)r^2}{I(0)} \quad \text{und} \quad q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right).$$

Mit	K	= Optische Konstante
	c	= Konzentration des Polymers in Lösung
	$R(\Theta)$	= Rayleigh-Verhältnis
	Θ	= Streuwinkel
	q	= Streuvektor
	λ_0	= Wellenlänge des Primärlichts
	n_0	= Brechungsindex des Lösungsmittels
	N_L	= Loschmidt'sche Zahl
	$I(\Theta)$	= Intensität des unter dem Winkel Θ gestreuten Lichts
	$I(0)$	= Intensität des Primärlichts
	r	= Abstand Detektor zu Streuvolumen
	$\frac{dn}{dc}$	= Brechungsindexinkrement

In der Praxis ist die Bestimmung der absoluten Streuintensität sehr aufwendig, weshalb in der Regel eine Kalibrierung mit einem Standard bekannter Streuintensität I_{abs} durchgeführt wird. Gleichung 2.5 gibt den Zusammenhang zwischen den gemessenen Streuintensitäten I und dem Rayleigh-Verhältnis an:

$$\text{Gleichung 2.5} \quad R(\Theta) = \frac{I(\text{Lösung}) - I(\text{Lösungsmittel})}{I(\text{Standard})} \cdot I_{abs}(\text{Standard})$$

Das Gewichtsmittel der Molmasse $\langle M \rangle_w$, das z-Mittel des Trägheitsradienquadrats $\langle R_g^2 \rangle$ und dem zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes der gelösten Teilchen A_2 können nach Gleichung 2.4 durch eine Auftragung von $Kc/R(\Theta)$ gegen $(q^2 + kc)$ gewonnen werden. k ist hierbei eine Konstante zur Anpassung der Skalierung. Diese Form der Auftragung ist als Zimm-Plott bekannt.

In dieser Arbeit wird die statische Lichtstreuung lediglich zur Bestimmung der Radien von Polymeren in verdünnten Lösungen verwendet.

2.5 Probenbenennung

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Polymakromonomere mit linearen Homopolymer-Seitenketten verwendet. Bei solchen Polymerbürsten wird das Verhalten des Polymers hauptsächlich durch die Eigenschaften der Seitenketten bestimmt. Daher werden die Bürsten im Folgenden nach dem chemischen Aufbau ihrer Seitenketten benannt. Eine PNIPAM-Bürste ist also ein Polymer, dessen Seitenketten aus Poly-N-Isopropylacrylsäureamid aufgebaut sind.

Werden Bürsten mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden in den Seitenketten verglichen, so wird dieser hinter der Bezeichnung der Polymerart angehängt. Eine PVP47-Bürste hat also Seitenketten, welche aus durchschnittlich 47 2-Vinylpyridin-Monomeren aufgebaut sind.

Werden Polymere mit verschiedenen Quaternisierungsgraden verglichen, werden diese an die Bezeichnung angehängt. Bei einer PVP47q80-Bürste sind also 80% der Pyridin-Stickstoffe quaternisiert.

2.6 Literatur

- [1] Mori, H. and A. H. E. Müller, 2003, *Prog. Polym. Sci.* 28, 1403-1439.
- [2] Advincula, R. C., W. J. Brittain, K. C. Caster and J. Rühle, 2004, *Polymer Brushes*, Wiley-VCH.
- [3] Zhang, M. and A. H. E. Müller, 2005, *J. Polym. Sci. A* 43, 3461-3481.
- [4] Wintermantel, M., M. Schmidt, Y. Tsukahara, K. Kajiwara and S. Kohjiya, 1994, *Macromol. Rapid Commun.* 15, 279-284.
- [5] Sheiko, S. S. and M. Möller, 2001, *Chem. Rev.* 101(12), 4099-4123.
- [6] Fischer, K., M. Gerle and M. Schmidt, 1999, *Polym Mater Sci Eng* 80, 133-134.
- [7] Fischer, K. and M. Schmidt, 2001, *Macromol. Rapid Commun.* 22, 787-791.
- [8] Zhang, B., F. Gröhn, J. S. Pedersen, K. Fischer and M. Schmidt, 2006, *Macromolecules* 39, 8440-8450.
- [9] Li, C., N. Gunari, K. Fischer, A. Janshoff and M. Schmidt, 2004, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 1101-1104.
- [10] van Heerbeek, R., P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen and J. N. H. Reek, 2002, *Chem. Rev.* 102, 3717-3756.
- [11] Tsukahara, Y., Y. Ohta and K. Senoo, 1995, *Polymer* 36, 3413-3416.
- [12] Tsukahara, Y., M. Miyata, K. Senoo, N. Yoshimoto and K. Kaeriyama, 2000, *Polym. Adv. Technol.* 11, 210-218.
- [13] Wintermantel, M., K. Fischer, M. Gerle, R. Ries, M. Schmidt, K. Kajiwara, H. Urakawa and I. Wataoka, 1995, *Angew. Chem.* 107, 1606-1608.
- [14] Binnig, G., C. F. Quate and C. Gerber, 1986, *Phys. Rev. Lett.* 56, 930-933.
- [15] Butt, J.-J., B. Cappella and M. Kappl, 2005, *Surface Science Reports* 59, 1-152.
- [16] Meyer, E., H. J. Hug and R. Bennewitz, 2004, *Scanning Probe Microscopy*, Springer.
- [17] Capella, B. and G. Dietler, 1999, *Surface Science Reports* 34, 1-104.
- [18] Janshoff, A., M. Neitzert, Y. Oberdörfer and H. Fuchs, 2000, *Angew. Chem.* 112, 3346-3374.
- [19] Wu, S., 1982, *Polymer Interface and Adhesion*, CRC Press.

[20] Johnson, C. S. and D. A. Gabriel, 1994, Laser Light Scattering, Dover.

[21] Schärfl, W., 2007, Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions, Springer.

Kapitel 3

Schalten auf Oberflächen

3.1 Einleitung

Die Synthese und Charakterisierung von zylindrischen Bürstenmolekülen ist seit vielen Jahren bekannt und in der Literatur weit verbreitet [1]. Wintermantel et al. zeigten, dass hochmolekulare Polymakromonomere in guten Lösungsmitteln hohe Persistenzlängen aufweisen, also als molekulare Zylinder vorliegen [2]. In schlechten Lösungsmitteln kollabiert der Zylinder zu einer Kugel, was Li et al. für PNIPAM-Bürsten in Wasser zeigen konnten [3]. In dieser Arbeit wird die Abnahme des hydrodynamischen Radius bei Erhöhung der Temperatur mittels Lichtstreuung verfolgt, um den Einzelmolekülkollaps in Lösung zu visualisieren. Außerdem wird mit Hilfe von AFM-Aufnahmen gezeigt, dass die Polymere in Proben, die unterhalb der LCST hergestellt werden, als Zylinder vorliegen und bei einer Präparation oberhalb der LCST eine sphärische Struktur aufweisen.

Die gezielte Beobachtung der Konformationseigenschaften von einzelnen synthetischen Polymeren auf Oberflächen stellte in den vergangenen Jahren ein wichtiges Forschungsgebiet dar und wurde in verschiedenen Übersichtsartikeln ausführlich diskutiert [4; 5]. Der reversible Konformationsübergang der Polymere von einer zylindrischen zu einer kugelförmigen Struktur konnte dabei mehrfach und mit verschiedenen Polymeren, wie z.B. linearen Homopolymeren [6; 7], linearen Blockcopolymeren [8] oder DNA [9] beobachtet werden. In diesen Experimenten wurde die Konformationsänderung typischerweise durch eine Änderung der Zusammensetzung des Lösungsmittels hin zu einem schlechteren Lösungsmittel erreicht.

Auch für auf Oberflächen adsorbierte einzelne Polymerbürsten ist ein solcher, reversibler Konformationsübergang bekannt [10; 11]. Verschiedene Polymakromonomere wurden kollabiert, indem die Zusammensetzung des die Probe umgebenden Lösungsmittel-Dampfes verändert wurde. Jedoch zeigten diese Untersuchungen Kollapseschwindigkeiten im Bereich von mehreren Minuten bis hin zu Stunden, was die potentielle Anwendung der schaltbaren Moleküle stark einschränkt.

Der In-situ-Kollaps von zylindrischen Bürstenmolekülen adsorbiert auf Oberflächen ist in der Literatur nicht bekannt. Er könnte allerdings schnellere Kollapszeiten aufweisen, da die Mobilität der Moleküle in gesättigten Dampfphasen geringer als in Lösung sein sollte.

Mögliche Anwendungen der so schneller schaltbaren Moleküle könnten zunächst die Aufklärung genereller polymerdynamischer Fragestellungen, wie dem Kollapsmechanismus der Polymakromonomere, oder dem Adsorptionsmechanismus der kollabierten bzw. gestreckten Polymerbürsten sein. Im Weiteren sind Anwendungen als molekulare Schalter, biochemische Sensoren, molekulare Container, Template für Nanolithographie, Bauteile für molekulare Maschinen oder zum Transport nanoskopischer Lasten auf Oberflächen denkbar.

3.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es daher ein System zu entwickeln, an welchem der reversible thermische Kollaps zylindrischer Bürstenmoleküle in situ studiert werden kann. Um dieses Vorhaben zu realisieren, soll zunächst eine Oberfläche gefunden werden, welche eine optimale Wechselwirkung mit dem Polymer bietet. Diese Oberfläche sollte in Lösung weder eine Desorption der Polymere ermöglichen, noch eine Bewegung der Polymere während der Konformationsänderung zu sehr einschränken. Dies kann zum Beispiel durch unterschiedliche Funktionalisierung leicht modifizierbarer glatter Oberflächen wie Gold oder Graphit geschehen.

Für die Beobachtung der reversiblen Konformationsänderung stellen AFM-Messungen eine ideale Methode dar, da bei dieser Methode keine speziellen Probenpräparationen wie zum Beispiel bei der Elektronenmikroskopie nötig sind. Stattdessen kann die Oberfläche ohne zurückbleibende Veränderungen in situ gescannt werden, was auch eventuell auftretende störende Trocknungseffekte verhindert.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Experimente auf gängigen AFM-Substraten

In der Literatur findet sich eine Vielzahl von verschiedenen Oberflächen, auf welchen AFM-Experimente durchgeführt werden können, wie zum Beispiel Mica und modifiziertes Mica [12], Graphit (HOPG) und modifiziertes Graphit [13], flaches Gold [14] und modifiziertes Gold [15], Silizium [16] und modifiziertes Silizium [17], Silizium-Nitrid [18], Langmuir-Blodgett Filme [19], Allylamin-Oberflächen [20], Peptidoberflächen [21], Lipid-Doppelschichten [22] oder Oberflächen mit aufgepfropften PNIPAM-Bürsten [23]. Zu Beginn der Arbeit wurden daher verschiedene Oberflächen getestet, und jeweils die Möglichkeit eines Konformationsüberganges einer Bürste auf der jeweiligen Oberfläche untersucht. Im Rahmen dieser Vorexperimente wurden hauptsächlich zylindrische Bürstenmoleküle mit PNIPAM-Seitenketten ($M_w = 10 \cdot 10^6$ g/mol) verwendet, da diese Polymere eine experimentell gut zugängliche LCST in reinem Wasser von 32°C aufweisen. Die genaue Charakterisierung dieser Polymere findet sich in der Literatur [3]. Prinzipiell kann aber auch jede andere Polymerbürste mit einer experimentell zugänglichen LCST für solche Experimente verwendet werden, was in Kapitel 3.3.10 für ein Polymer mit PMMA-Seitenketten in 3-Octanon gezeigt wird.

3.3.2 Probenherstellung

Die Herstellung der Probensubstrate ist von Fall zu Fall verschieden und wird in der jeweiligen Literatur ausführlich beschrieben [12-23]. Eine Ausnahme stellt die Verwendung von glatten Goldsubstraten durch Aufkleben von goldbedampftem Mica auf Siliziumträger dar. Der hierfür in der Literatur [14] verwendete Klebstoff auf Epoxidharzbasis ist für eine chemische Funktionalisierung mit unpolaren, nicht wasserlöslichen Thiolen in Ethanol nicht lösemittelbeständig genug. In Funktionalisierungsexperimenten zeigten alle Proben, die mit kommerziell erhältlichen Klebstoffen auf Cyanacrylat- oder Epoxidbasis in Ethanol durchgeführt wurden, eine durch das Lagern in Ethanol hervorgerufene klare Erhöhung der Rauigkeit bis hin zu einer vollständigen Ablösung der Goldes von der Siliziumoberfläche. Dies trifft selbst auf so genannte lösemittelbeständige Klebstoffe zu. Die einzige

Ausnahme stellt der von der Firma Epoxonic hergestellte Klebstoff Epoxonic EX2287 dar, der von der Entwicklungsabteilung der Firma zur Verfügung gestellt wurde und bislang nicht käuflich zu erwerben ist. Dieser Klebstoff wurde im Folgenden für alle Experimente verwendet.

Die Polymakromomere im nicht kollabierten Zustand wurden durch Spincoating einer wässrigen Lösung ($c = 0,001 - 0,01 \text{ g/ml}$) auf die jeweilige Oberfläche aufgebracht. Bei besonders hydrophoben Oberflächen wurden die Polymere teilweise auch durch Adsorption einer $0,01 \text{ g/ml}$ wässrigen Lösung an das Substrat adsorbiert (vergleiche Kapitel 3.5). Proben mit kollabierten Polymerbürsten können durch Spincoating einer wässrigen Lösung oberhalb der LCST hergestellt werden. Auf diesen Proben sind die Bürsten nicht als Zylinder sondern als sphärische Objekte zu erkennen. Die Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen zwei Proben der Polymakromomere mit PNIPAM-Seitenketten auf Mica, welche bei Raumtemperatur beziehungsweise in einer temperierbaren Spincoating-Box bei 40°C hergestellt wurden. Die Höhenskalen der Abbildungen betragen wie auch bei allen folgenden AFM-Aufnahmen 10 nm .

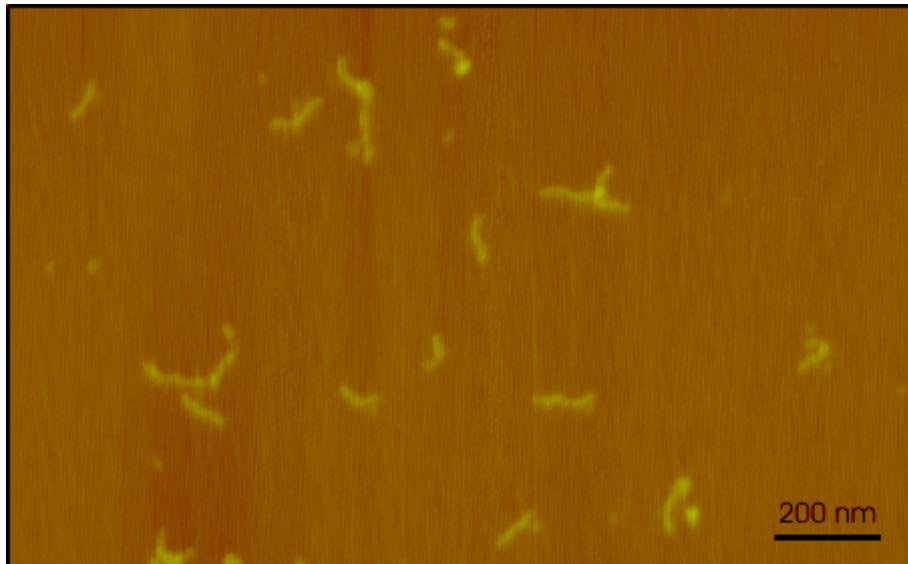


Abb. 3.1: AFM-Abbildung von PNIPAM-Bürsten auf Mica. Die Probe wurde bei 20°C hergestellt.

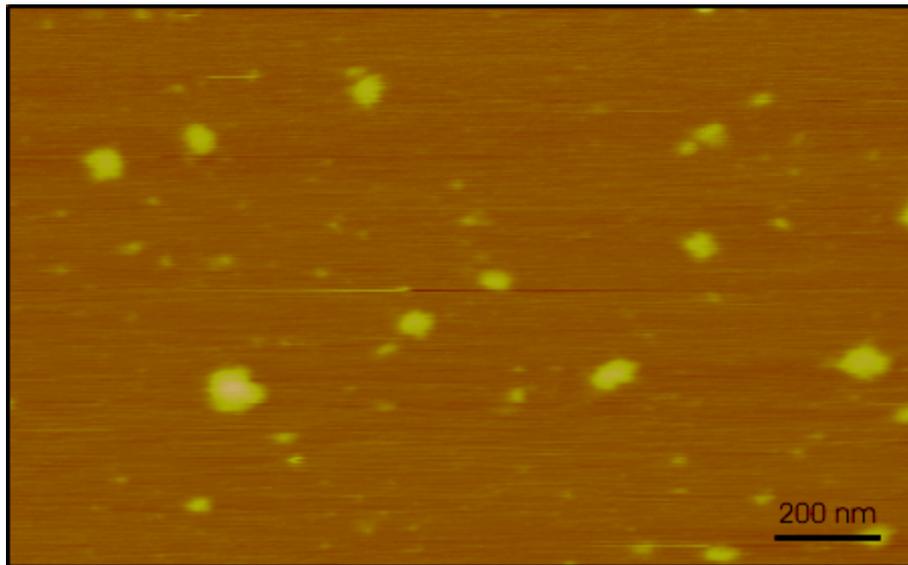


Abb. 3.2: AFM-Abbildung von PNIPAM-Bürsten auf Mica. Die Probe wurde bei 40°C hergestellt.

Die so erhaltenen Proben können nun in 20°C oder 40°C warmem Wasser beobachtet werden, um zu sehen ob die Polymere bei diesen Bedingungen eine Konformationsänderung durchlaufen.

3.3.3 Experimente ohne Konformationsänderung

Bei vielen Experimenten konnte kein Kollaps bzw. Dekollaps der aufgetragenen PNIPAM-Bürsten beobachtet werden. Hierfür gibt es verschiedene Gründe. Zunächst muss die Oberfläche des Substrates stabil genug sein und darf sich während des Experiments bei den gegebenen Bedingungen nicht verändern. Dies ist bei manchen der gängigen AFM-Substraten nicht der Fall, so zeigten zum Beispiel Langmuir-Blodgett-Polymerfilme, Allylamin-oberflächen, mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) oder Propyltriethoxysilan (PTES) modifiziertes Mica oder mit Stearinsäure ($C_{18}H_{36}O_2$) modifizierte Graphitoberflächen nach 30 Minuten in 40°C warmem Wasser klare Veränderungen an der Oberfläche, was ein von der Veränderung der Oberfläche unabhängiges Beobachten der Polymerkonformation unmöglich macht.

Ein weiteres Problem ist eine zu starke Wechselwirkung der Polymere mit der Oberfläche. Wenn die Moleküle zu stark an der Oberfläche adsorbiert sind, können sie bei veränderten Bedingungen keine Konformationsänderungen durchlaufen. Dies wurde auf Gold, Graphit (HOPG) und Selenit ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) beobachtet.

Ein drittes Problem ist eine zu geringe Wechselwirkung zwischen den Polymerbürsten und den Substraten. Bei manchen Proben konnten die Polymere durch Spincoating auf die Oberfläche aufgebracht werden, desorbierten jedoch unter Wasser wieder. Dies wurde auf 1,2-Dipalmitoyl-sn-Glycero-3-Phosphocholin (DPPC) Bilayern und auf Oberflächen, auf welchen PNIPAM-Bürsten aufgepfropft waren, beobachtet.

3.3.4 Experimente mit Konformationsänderungen

Bei einigen Oberflächen konnten Konformationsänderungen beobachtet werden. In Abbildung 3.3 sieht man an Luft gemessene Aufnahmen von PNIPAM-Bürsten auf mit Octadecanthal (ODT) modifizierten Goldoberflächen vor und nach 60-minütiger Aufbewahrung in 39°C warmem Wasser. Der beobachtete Kollaps ist aber irreversibel, die Bürsten dekollabieren in 20°C warmem Wasser auch nach mehreren Stunden nicht mehr. Proben, die sich für nur wenige Minuten in einem 40°C warmen Wasserbad befanden, zeigen noch keine Konformationsänderung, was andeutet, dass der thermische In-situ-Kollaps nicht augenblicklich stattfindet. Eine genauere Betrachtung der Kinetik des Übergangs erfolgt in Kapitel 3.3.8.

Abbildung 3.4 zeigt dekollabierende Polymakromonomere mit PNIPAM-Seitenketten auf Mica. Die Proben wurden hierbei oberhalb der LCST hergestellt und dann über Nacht bei 30°C in einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre aufbewahrt. Dieser Knäuel-Zylinder-Übergang ist noch sehr viel langsamer als der beobachtete Kollaps auf ODT Gold und nach einer Stunde noch nicht zu beobachten. Auch dieser Übergang ist irreversibel, es konnten keine Bedingungen gefunden werden, bei denen der hier erstmals beobachtete Dekollaps von an Oberflächen gebundenen, kollabierten Bürsten umkehrbar war.

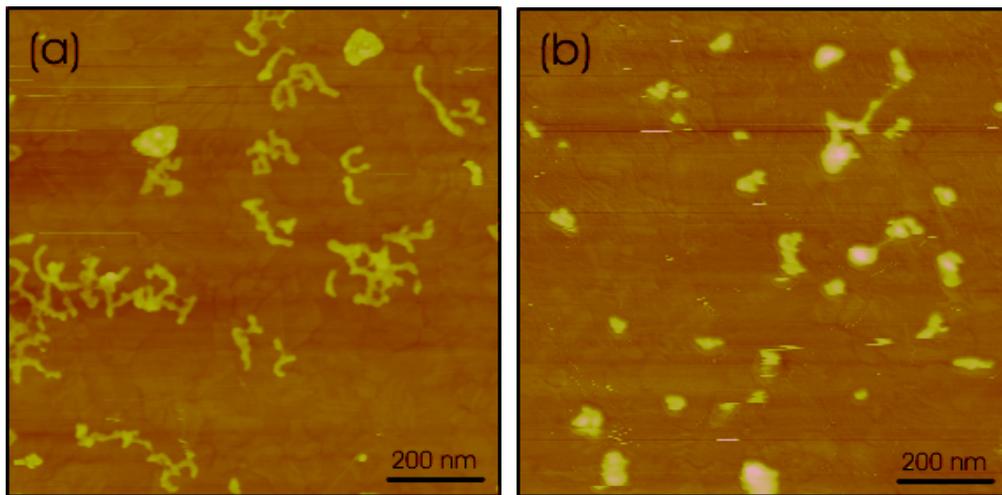


Abb. 3.3: PNIPAM-Bürsten auf ODT-Gold vor und nach 60 min Inkubation in Wasser bei 40°C. Gemessen wurden getrocknete Proben an Luft.

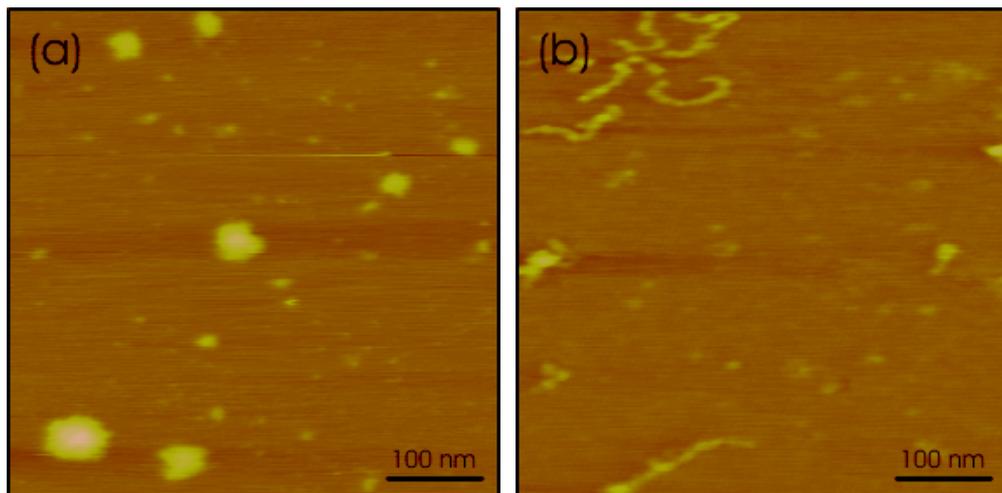


Abb. 3.4: Kollabierte PNIPAM-Bürsten auf Mica vor und nach 18 Std. Aufbewahrung in gesättigter Wasserdampf-atmosphäre bei 30°C. Gemessen wurden trockene Proben an Luft.

3.3.5 Oberflächeninduzierte Konformationsänderungen

Wenn man Proben auf mit PTES modifiziertem Mica herstellt, erhält man auch bei einer Probenpräparation bei Raumtemperatur Proben mit kollabierten Bürsten (siehe Abbildung 3.5). Dies ist eine Folge der geringen Wechselwirkung zwischen dem Polymer und der Oberfläche, beziehungsweise der besseren Wechselwirkung der Bürste mit dem Lösungsmittel. Wenn man die Probe in ein Wasserbad bei Raumtemperatur legt, so verändert sich die Oberfläche innerhalb weniger Minuten, weshalb nicht gezeigt werden kann, dass die Bürsten auf dieser Oberfläche nicht dekollieren würden. Abbildung 3.6 zeigt eine Probe auf demselben Substrat, wobei der Spin-Coating-Prozess in diesem Fall nicht aus Wasser sondern aus Aceton, einem schlechteren Lösungsmittel für die Polymakromomere, erfolgte. Diese Beobachtung zeigt deutlich, dass alle Wechselwirkungen des ternären Systems Lösungsmittel, Polymer und Oberfläche für die Konformation des Polymers verantwortlich sind.

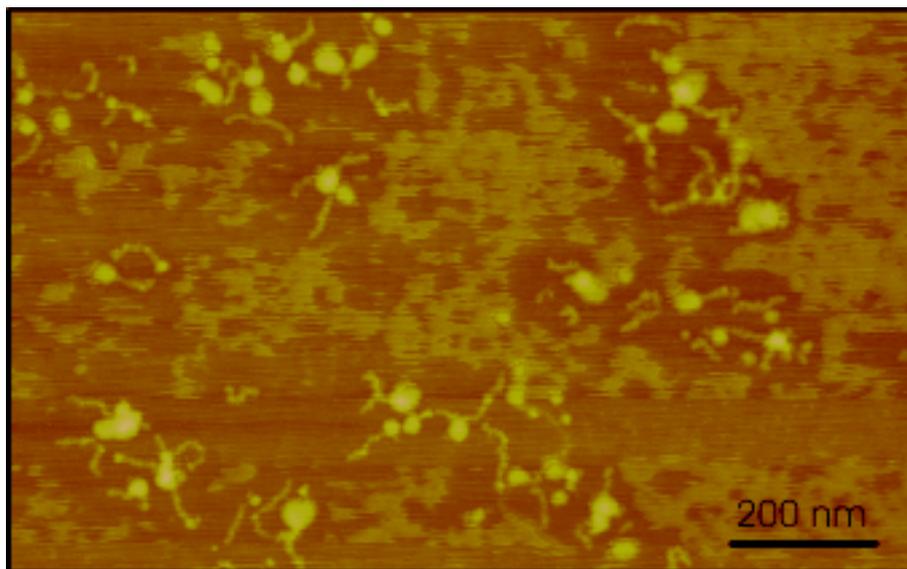


Abb. 3.5: AFM-Abbildung von PNIPAM-Bürsten auf PTES-Mica. Das Polymer wurde bei 20°C aus Wasser aufgetragen. Gemessen wurde eine getrocknete Probe an Luft.

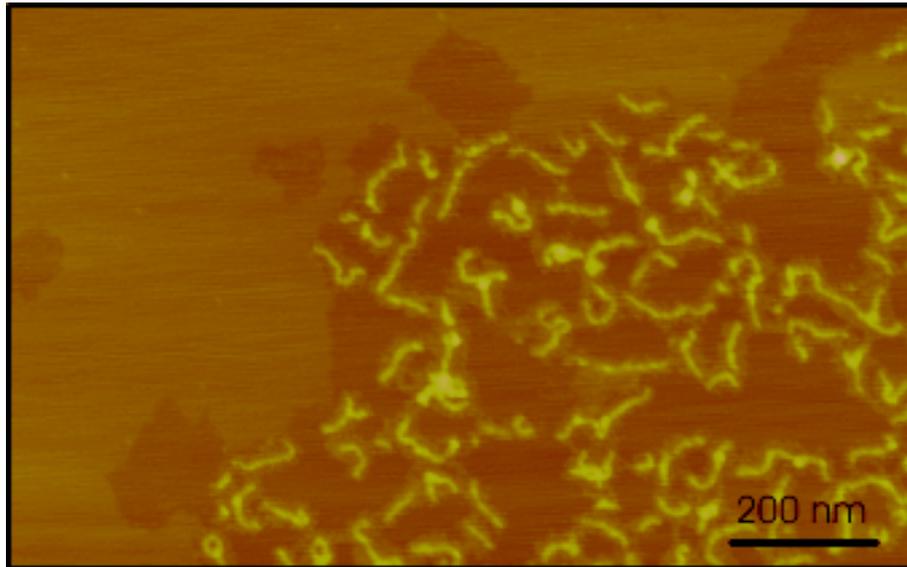


Abb. 3.6: AFM-Abbildung von PNIPAM-Bürsten auf PTES-Mica. Das Polymer wurde bei 20°C aus Aceton aufgetragen. Gemessen wurde eine getrocknete Probe an Luft.

Nun stellt sich die Frage, wie sich die bisher untersuchten Systeme unterscheiden. Es fällt auf, dass die PNIPAM-Bürsten nur auf polaren Oberflächen dekollabieren, während die Polymere auf unpolaren Oberflächen kollabiert werden können. Dies kann man erklären, wenn man annimmt, dass die Polymere mit polaren Oberflächen besser wechselwirken und so die dekollabiertere Form bevorzugen, da sie hier eine größere Oberfläche zur Wechselwirkung aufweisen. Umgekehrt kann die Wechselwirkung mit unpolaren Oberflächen geringer sein, weshalb es einfacher ist sie zu kollabieren, sie aber nicht mehr dekollabiert werden können. Schließlich ist die Wechselwirkung mit besonders unpolaren Oberflächen so gering, dass die Bürsten bereits beim Eintrocknen kollabieren, da die intramolekularen Wechselwirkungen größer sind als die Wechselwirkungen mit dem Substrat.

Für weitere Untersuchungen ist es nun interessant die Polarität einer Oberfläche zu quantifizieren. Eine Möglichkeit hierzu stellt die Bestimmung der Kontaktwinkel der Oberflächen dar. Es muss aber festgestellt werden, dass der Kontaktwinkel einer Oberfläche durch die Wechselwirkung dieser Oberfläche mit dem Lösungsmittel bestimmt wird. Die Wechselwirkung der Polymakromonomere mit den Oberflächen ist sicherlich deutlich komplizierter und bei den In-situ-Experimenten muss man sämtliche Wechselwirkungen des ternären Systems Oberfläche/Lösungsmittel/Polymer berücksichtigen. Die Kontaktwinkel sind also nur grobe Anhaltspunkte zur vorläufigen Vorhersage des Experiments und keine Beschreibung der Ursache für das Verhalten der Proben.

Oberfläche	Kontaktwinkel
ODT Gold	92 °
Mica	22 ° [24]
PTES Mica	> 100 °

Tabelle 3.1: Kontaktwinkel verwendeter Substrate

Tabelle 3.1 zeigt die gemessenen Kontaktwinkel der verwendeten Oberflächen ohne aufgebrauchte Polymere. Da das Verhalten der Bürsten auf Oberflächen unterschiedlicher Polarität verschieden ist, könnte es sein, dass eine Oberfläche mit einer Polarität zwischen diesen Polaritäten, also mit einem Kontaktwinkel zwischen 22° und 92°, einen Kollaps und einen Dekollaps zulässt. Im Folgenden wird also ein System gesucht, bei welchem die Oberflächenpolarität systematisch variiert werden kann, um das Verhalten der Polymere schalten zu können.

3.3.6 Experimente auf Oberflächen mit variabler Polarität

In der Literatur gibt es zahlreiche Beispiele für Systeme, in denen die Oberflächenpolarität systematisch variiert werden kann [16; 18; 25]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Goldoberflächen mit Dialkylsulfiden zu modifizieren [26]. Die asymmetrischen Disulfide der Form $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11+m}\text{-S-S-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-OH}$ mit $-4 < m < 4$ haben ein polares und ein unpolares Ende, wodurch sie die Herstellung von Oberflächen ermöglichen, deren Eigenschaften zwischen denen von 100% CH_3 oder 100% OH modifizierten Monolagen liegen. Ein weiterer Vorteil, der auf diese Art hergestellten Proben, besteht darin, dass die in der Literatur beschriebene Inselbildung bei der Modifizierung von Goldoberflächen mit gemischten Thiolen [27] durch die Verwendung von Disulfiden umgangen werden kann. Abbildung 3.7 zeigt die gemessenen Kontaktwinkel der für die AFM-Experimente hergestellten Substrate.

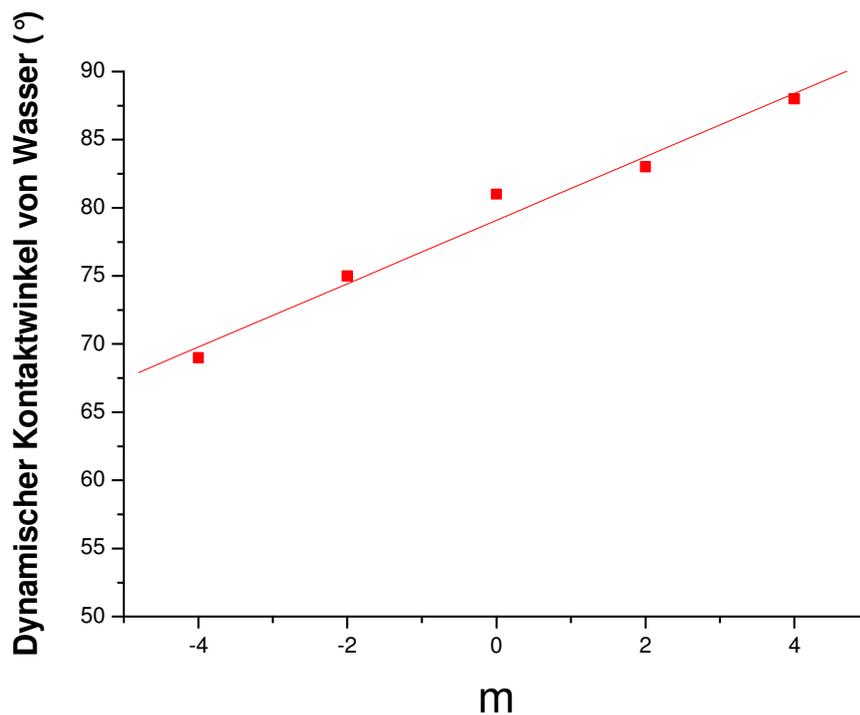


Abb. 3.7: Kontaktwinkel von mit $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11+m}\text{-S-S-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-OH}$ modifizierten Goldwafern

Die Messungen mit den unpolaren Wafern $m = 4$ zeigen, dass es möglich ist Polymere zu kollabieren. Umgekehrte Experimente gelingen wie schon bei den mit ODT modifizierten Goldoberflächen nicht. Auch die Experimente auf den polaren Oberflächen mit $m = -4$ zeigen Ergebnisse wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben. Es ist möglich Polymere zu dekollieren, aber nicht sie zu kollabieren. Bei Wafern mit $m = 0$ gelingen beide Experimente. Abbildung 3.8 zeigt eine bei Raumtemperatur hergestellte Probe vor (a) und nach (b) 45 Minuten Behandlung in einem Wasserbad bei 40°C . (c) zeigt dieselbe Probe nach weiteren 45 Minuten in einem Wasserbad bei 20°C . Dies ist der erste beobachtete reversible thermische Kollaps von zylindrischen Bürstenmolekülen auf einer Oberfläche.

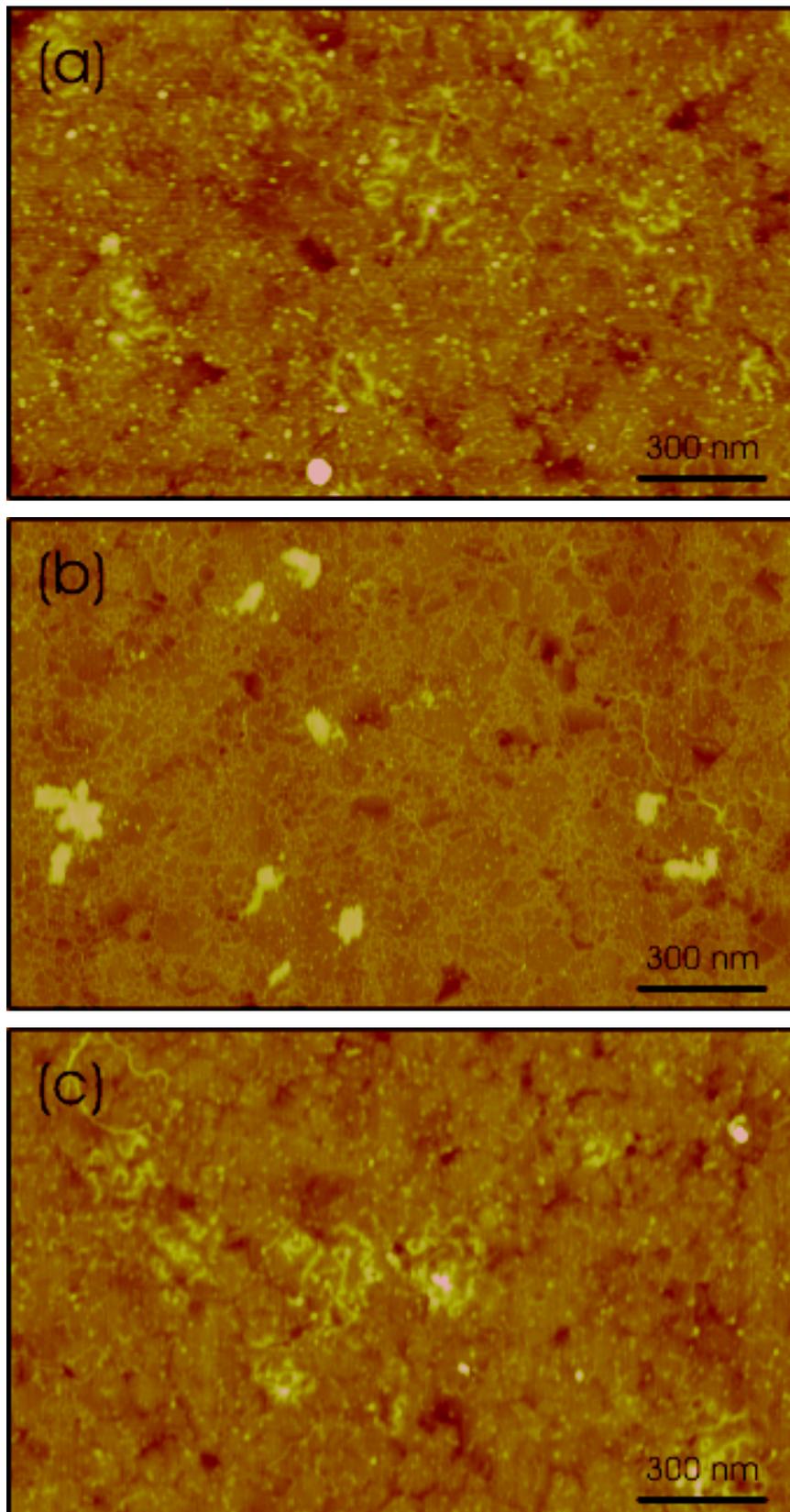


Abb. 3.8 (a)(b)(c): AFM-Abbildungen von PNIPAM-Bürsten auf einem $m = 0$ Wafer zu Beginn (a), nach 45 min in Wasser bei 40°C (b) und nach weiteren 45 min in Wasser bei 20°C. Gemessen wurden getrocknete Proben an Luft.

In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse der Experimente auf den unterschiedlichen Dialkylsulfidoberflächen zusammengefasst. Die beobachteten Konformationsänderungen erfolgten alle in einer ähnlichen Geschwindigkeit wie bei den in der Literatur beschriebenen Experimenten, bei welchen die Konformationsübergänge auf einer trockenen Probe durch eine Veränderung der Zusammensetzung der Atmosphäre erzeugt wurden [8; 11]. Typischerweise ist der Übergang nach 5 Minuten noch nicht zu erkennen, nach 45 Minuten ist er vollständig abgeschlossen.

m	KOLLAPS	DEKOLLAPS
-4	Nein	Ja
0	Ja	Ja
2	Ja	Nein
4	Ja	Nein

Tabelle 3.2: Verhalten der PNIPAM-Bürsten auf modifizierten Disulfid-Goldwafern

Um den beobachteten Trend zu bestätigen und zu überprüfen, ob die langen Reaktionszeiten in allen Systemen vorkommen, wurden die Messungen mit anderen Probensystemen wiederholt, welche ebenfalls systematisch durchgeschaltet werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Oberflächen durch Funktionalisierung mit Mischungen von Aminoundecanthiol und Undecanthiol, beziehungsweise mit Mischungen von 2,2,2-Trifluorethanthiol und 2-Mercaptoethanol hergestellt. Diese Oberflächen weisen je nach Mischungsverhältnis der verwendeten Thiole unterschiedliche Polaritäten auf, was man an den Kontaktwinkelmessungen der beiden Systeme (Abbildung 3.9 (a) und (b)) erkennen kann. Die Ergebnisse der Experimente sind in Tabelle 3.3 und Tabelle 3.4 zusammengefasst. Beide Messserien reproduzieren die oben gemachten Beobachtungen und zeigen einen Bereich, in welchem die Polymerkonformation reversibel geschaltet werden kann. Die gemessenen Konformationsänderungen sind nicht schneller als in den vorherigen Experimenten.

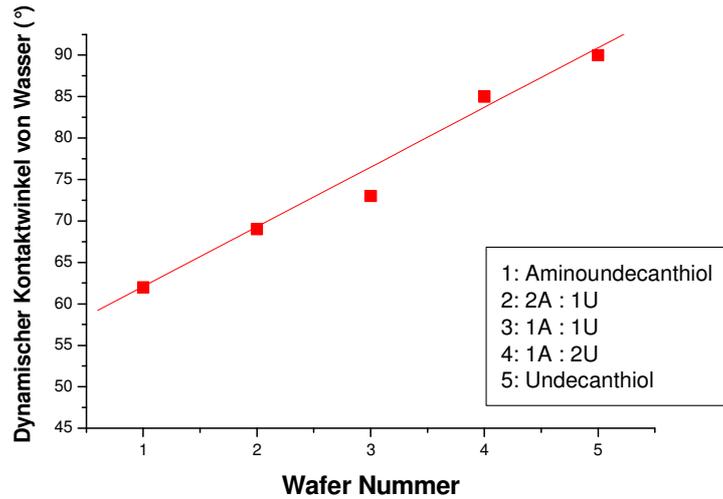


Abb. 3.9 (a): Kontaktwinkel von AUT/UT modifizierten Goldwafern

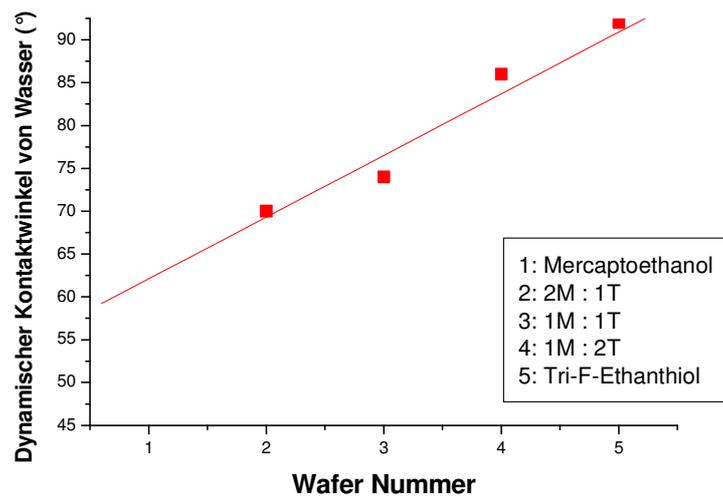


Abb. 3.9 (b): Kontaktwinkel von ME/TFET modifizierten Goldwafern

	KOLLAPS	DEKOLLAPS
Aminoundecanthiol	Nein	Ja
2 AUT : 1 UT	Nein	Ja
1 AUT : 1 UT	Ja	Ja
1 AUT : 2 UT	Ja	Nein
Undecanthiol	Ja	Nein

Tabelle 3.3: Verhalten der PNIPAM-Bürsten auf modifizierten AUT/UT-Goldwafern

	KOLLAPS	DEKOLLAPS
TFET	Ja	Nein
2 TFET : 1 ME	Ja	Ja
1 TFET : 1 ME	Nein	Ja
1 TFET : 2 ME	Nein	Ja
ME	Nein	Ja

Tabelle 3.4: Verhalten der PNIPAM-Bürsten auf modifizierten ME/TFTE-Goldwafern

Man kann erkennen, dass bei allen drei untersuchten Systemen der Kontaktwinkel der Probe, die einen Kollaps und einen Dokollaps zulässt, in einem ähnlichen Bereich liegt (Disulfidwafer = 78° , AUT/UT Wafer = 77° und TFET/ME Wafer = 82°). Die Messung des Kontaktwinkels eines Substrates ist also ein mögliches Mittel um das Verhalten der PNIPAM-Bürsten auf der entsprechenden Oberfläche vorherzusagen.

3.3.7 Beobachtung einzelner Moleküle

In den bislang beschriebenen Experimenten wurden vor und nach dem Heizen der Proben unterschiedliche Bereiche der Probe abgebildet und somit verschiedene Moleküle betrachtet. Um ein größeres Verständnis für den Mechanismus des Konformationsübergangs zu bekommen, ist es aber interessanter ein einzelnes Molekül vor und nach dem Schaltvorgang abzubilden.

Ideal wäre es also, wenn man das Polymer in Lösung misst, die Temperatur der Lösung verändert und dann dieselbe Stelle der Probe mit den veränderten Molekülen erneut abbildet. Dies ist aber aus verschiedenen Gründen nicht einfach. Zunächst müssen die Bilder für ein solches In-situ-Experiment in Lösung gemacht werden, wobei die Bildqualität solcher Messungen schlechter ist als die von an Luft angefertigten getrockneten Proben. Außerdem unterliegen die Bauteile des AFM genauso wie die Probe einer thermischen Expansion. Die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen zeigen, dass die Erhöhung der Temperatur um 5 Grad Celsius bereits einen thermischen Drift von mehreren Mikrometern ausmachen kann, was bedeutet, dass es nicht einfach ist dasselbe Molekül vor und nach dem Aufheizen abzubilden. Es gelingt nur, wenn man eine Stelle der Probe markieren kann, um sie nach der Temperaturerhöhung wieder finden zu können.

Eine in der Literatur übliche Methode, welche zur Markierung von AFM-Proben verwendet werden kann, stellt Lithographie dar [28; 29]. Experimente mit Lithographie mit Hilfe von PDMS-Stempeln zeigten deutliche Strukturen auf den Goldoberflächen, durch die es möglich war Probenpositionen wieder zu finden, die allerdings auch die Goldoberfläche verändern. Die auf diese Art präparierten Proben zeigten nach der anschließenden Funktionalisierung einen anderen Kontaktwinkel als Vergleichsproben ohne lithographische Strukturierung. In anschließenden Experimenten konnte auf den Proben keine Konformationsänderungen durch Heizen bzw. Abkühlen beobachtet werden.

Eine weitere Möglichkeit der Markierung einzelner Stellen stellt mechanisches Markieren der modifizierten Goldwafer dar. Praktisch bedeutet dies, dass auf der Probe mit Hilfe einer möglichst feinen Nadel ein kleiner Kratzer erzeugt wird, welcher im AFM-Experiment visualisiert werden kann. Nun können einzelne Moleküle durch Ausmessen der Entfernung vom Ende der so erzeugten Markierung wieder gefunden werden. Die Schwierigkeit dieser einfachen und prinzipiell gut funktionierenden Methode ist, dass die Oberfläche der unmittelbaren Umgebung des Kratzers uneben wird und somit keine Abbildungen in der Nähe der Markierung möglich sind. Dies bedeutet, dass man nur AFM-Aufnahmen mit einem relativ großen Messfenster durchführen kann, was wiederum bedeutet, dass die Bildqualität der vergrößerten Bildausschnitte bei der Betrachtung einzelner Moleküle schlechter wird. Außerdem wird die Haltbarkeit der Proben reduziert, da die mechanische Markierung ein Angriff des Lösungsmittels auf den Klebstoff unter der Goldoberfläche ermöglicht.

Abbildung 3.10 zeigt ein Beispiel einer Probe mit einer mechanischen Markierung. Die Moleküle können durch simples Ausmessen des Abstandes vom Ende des Kratzers wieder gefunden werden. Abbildung 3.11 zeigt schließlich eine auf diese Art wieder gefundene Stelle einer mit dem Dialkylsulfid $m = 0$ (vergleiche Kapitel 4.3.6) markierten Goldoberfläche. Der blaue Pfeil markiert eine charakteristische Verunreinigung zur Orientierung, die roten Pfeile die ursprüngliche Position von drei Molekülen. Die Abstände der Pfeile untereinander sind immer gleich. Man erkennt die Veränderung der Polymakromonomere bei 25°C (a), nach 60 Minuten bei 40°C (b) und nach weiteren 60 Minuten bei 25°C (c). Die Kantenlänge der jeweiligen Abbildungen beträgt 1,25 μm .

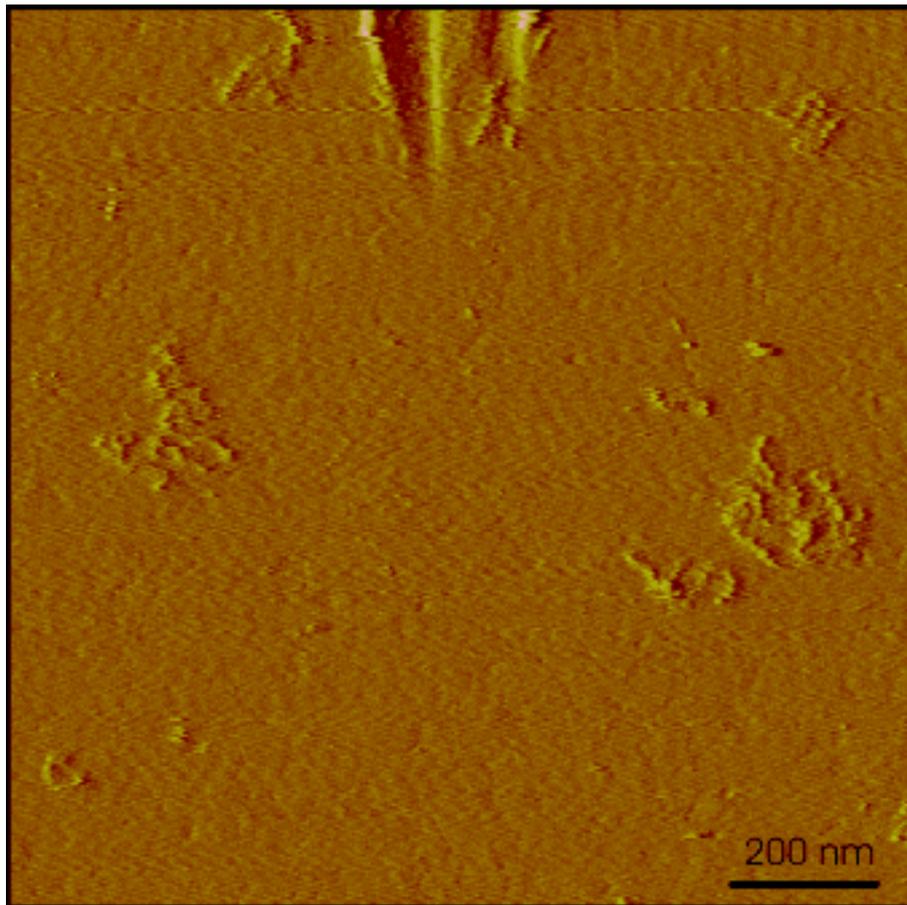


Abb. 3.10: Beispiel einer Probe mit einer mechanischen Markierung. Die Messung erfolgte bei 20°C in Wasser.

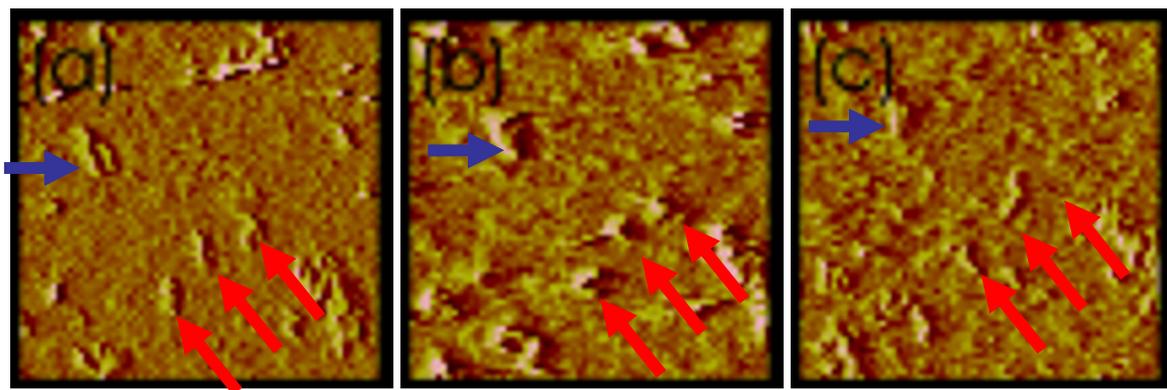


Abb. 3.11: AFM-Abbildungen zur Beobachtung der Veränderung einzelner Moleküle. Die Abbildungen zeigen PNIPAM-Bürsten auf einem $m = 0$ Wafer zu Beginn (a), nach 60 min in Wasser bei 40°C (b) und nach weiteren 60 min in Wasser bei 25°C (c). Die Messungen wurden in Wasser durchgeführt. Die Kantenlänge der jeweiligen Abbildungen beträgt 1,25 μm .

Da die Moleküle nicht sehr gut zu erkennen sind, wurden die AFM-Bilder mit einfachen Bildbearbeitungsprogrammen nachbearbeitet. Abbildung 3.12 zeigt dieselben Bildausschnitte, wobei alle Bereiche mit einer Höhe größer 2 nm schwarz, die anderen Bereiche weiß dargestellt werden. Dies konnte erreicht werden, indem mit der frei erhältlichen Software GIMP (GNU Image Manipulation Program, erhältlich über www.chip.de) eine Schwellenwertanalyse durchgeführt wurde, der Schwellenwert für den Übergang von schwarz nach weiß abgeschätzt wurde und anschließend alle Bereiche mit weniger als 6 Pixeln aus den Bildern entfernt wurden. Die Kantenlänge der jeweiligen Abbildungen beträgt erneut 1,25 μm .

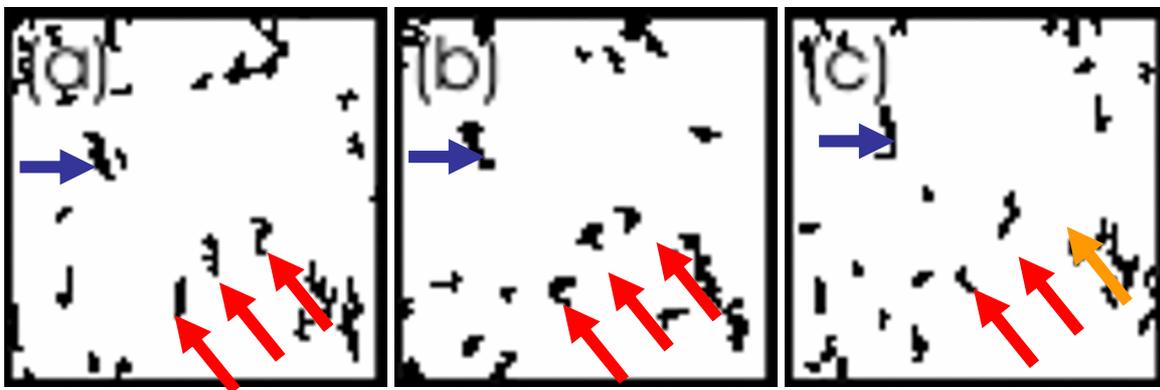


Abb. 3.12: Nachbearbeitete Abbildungen zur Beobachtung einzelner Moleküle.

Die überarbeiteten Abbildungen zeigen drei Moleküle, welche einen reversiblen Kollaps durchlaufen. In Abbildung (c) ist eines der Moleküle desorbiert (orangener Pfeil).

3.3.8 Untersuchungen zur Kinetik des Bürstenkollaps

In den bisher gemachten Experimenten wurde immer wieder beobachtet, dass der Konformationsübergang der Polymakromomere im Bereich von 15-20 Minuten bis hin zu Stunden dauert. Als Beispiel zeigt Abbildung 3.13 eine Messung von PNIPAM-Bürsten auf einem mit ODT modifizierten Goldwafer. (a) zeigt die Probe zu Beginn des Experiments, (b) nach 15 Minuten bei 40°C und (c) nach 60 Minuten bei 40°C. Man erkennt, dass der Bürstenkollaps nach 15 Minuten erst langsam eintritt und nach 60 Minuten fast abgeschlossen ist.

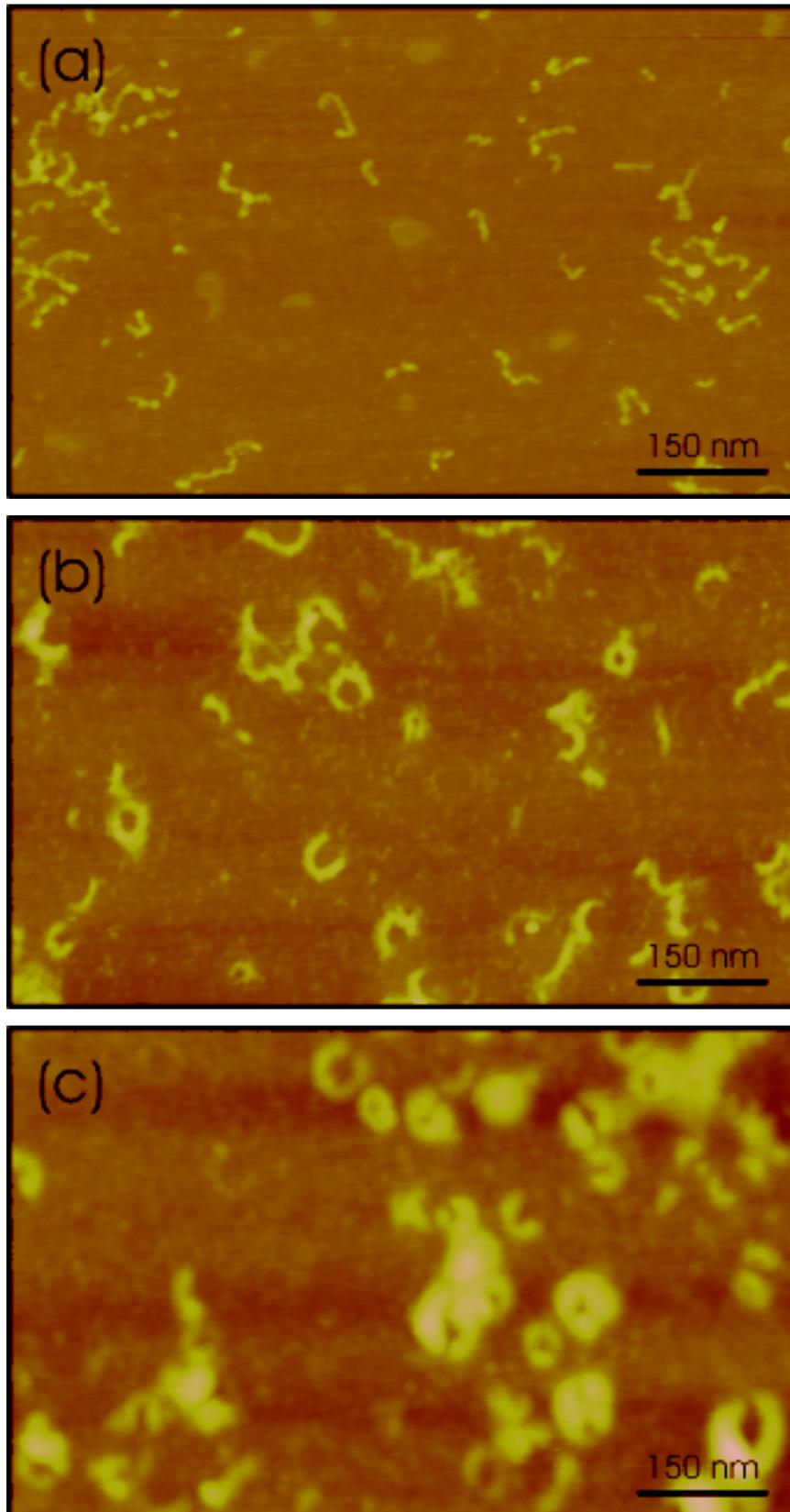


Abb. 3.13 (a)(b)(c): AFM-Abbildungen zur Beobachtung des zeitlichen Verlaufs des Kollaps von PNIPAM-Bürsten. Die Messungen erfolgten in Wasser bei 40°C zu Beginn des Experiments (a), nach 15 Minuten (b) und nach 60 Minuten (c).

Diese Beobachtung stimmt zwar mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen für Konformationsübergänge auf einer trockenen Probe, welche durch eine Veränderung der Zusammensetzung der Atmosphäre hervorgerufen werden, überein [8; 11], ist für die hier durchgeführten Experimente aber überraschend, da die Mobilität der Moleküle in einem In-situ-Experiment größer sein sollte. Über die Ursache kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Generell kann man sagen, dass die große Zahl der funktionellen Gruppen der Bürstenpolymere zu zahlreichen Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und den Polymermolekülen führen kann. Folglich ist eine schnelle Konformationsänderung vielleicht nicht möglich, da hierzu zahlreiche einzelne Kontaktstellen gelöst und neu geknüpft werden müssten. Die langsame Kontraktion der Moleküle ist aber für eventuelle Applikationen des Systems extrem ungünstig, weshalb im folgenden Untersuchungen angestellt wurden, ob durch Modifikation des Experiments ein schnellerer Konformationsübergang ermöglicht werden kann.

Eine simple Erhöhung der Temperatur im Experiment ist nicht möglich, da die Goldwafer bei zu hohen Temperaturen nicht ausreichend lang stabil sind und bei AFM-Messungen In-situ-Experimente nur Temperaturen bis maximal 45°C zugänglich sind. Eine leichte Erhöhung auf 45°C zeigte keine signifikante Veränderung des Experiments.

Auch eine Veränderung des pH-Werts auf verschiedene pH-Werte zwischen pH 3 und pH 11 durch Messungen in Tris- oder Natriumhydrogencarbonat-Puffern oder durch Messungen in verdünnten NaOH- oder HCl-Lösungen führten zu keiner beobachtbaren Beschleunigung des Bürstenkollaps. Wie auch bei den Messungen bei höheren Temperaturen wurden für die Experimente als Substrat $m = 0$ Disulfide und Polymakromonomere mit PNIPAM-Seitenketten verwendet. Die theoretisch zu erwartende leichte Veränderung der LCST von PNIPAM durch die experimentellen Veränderungen macht sich im Experiment nicht bemerkbar, da die bei der Messung verwendeten Temperaturen von 40°C und 25°C deutlich von der LCST von PNIPAM in reinem Wasser (32°C, [30]) entfernt sind.

Ein weiterer Grund für die langsamen Konformationsübergänge könnte die relativ hohe Oberflächenspannung von Wasser sein. Um dieses Problem zu umgehen, kann man das Experiment in einer Lösung von 10% Methanol in Wasser durchführen. Abbildung 3.14 zeigt die Veränderung des Trägheitsradius in diesem Lösungsmittelgemisch bei steigender Temperatur. Man erkennt, dass die PNIPAM-Bürsten in Lösung auch in diesem

Lösungsmittel kollabieren. Die LCST beträgt ca. 26°C. In der Literatur wird für lineares PNIPAM in einer 10% Methanol Lösung in Wasser eine LCST von ca. 29°C angegeben [31].

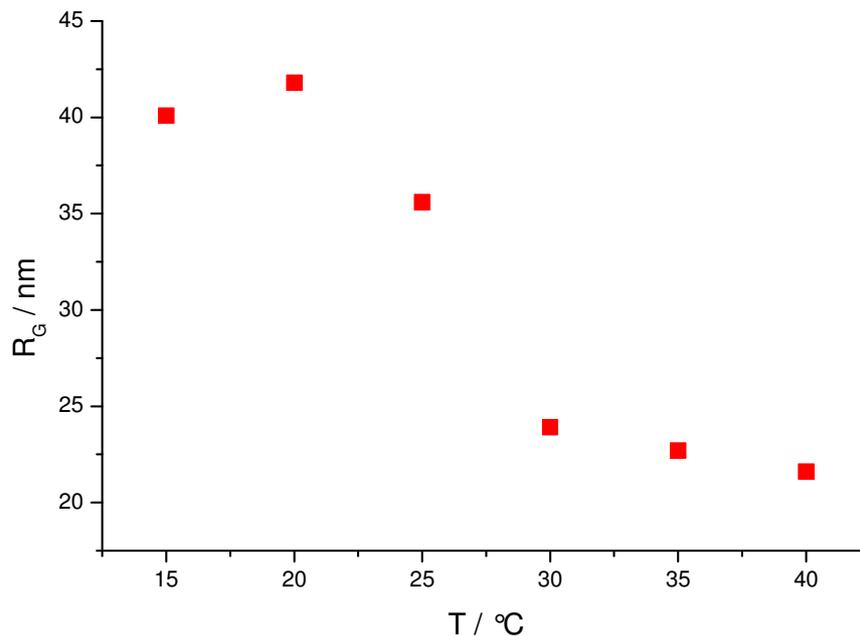


Abb. 3.14: Trägheitsradius der PNIPAM-Bürsten in 10% MeOH in H₂O bei verschiedenen Temperaturen.

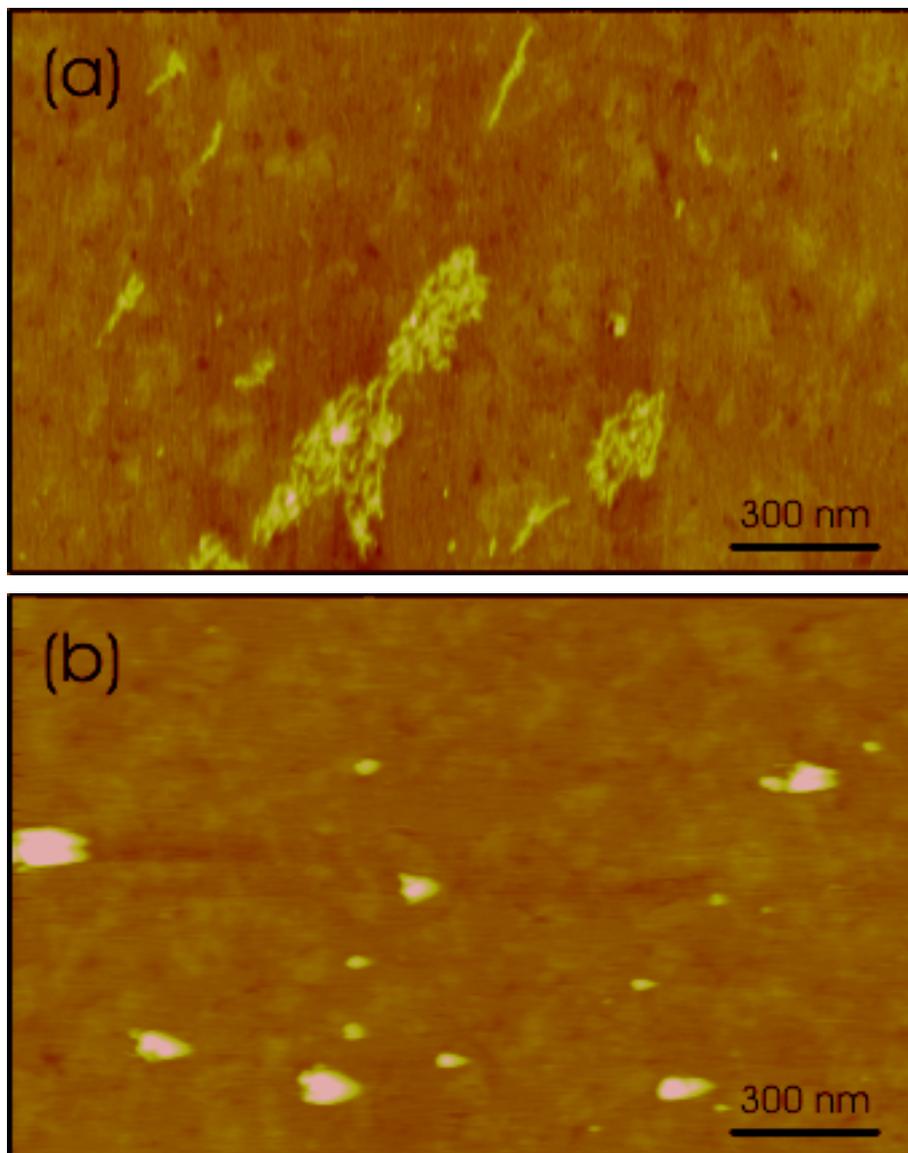
Die Heizexperimente in dem Lösungsmittelgemisch zeigten auf einem mit ODT modifizierten Wafer ebenfalls einen Konformationsübergang der Bürstenpolymere. Allerdings veränderte sich die Dauer dieses Übergangs im Vergleich zu einer Messung in reinem Wasser nicht.

Ein vergleichbares Experiment in einer Lösung von 10% THF in Wasser schlug fehl, da der zur Probenpräparation verwendete Klebstoff in diesem Lösungsmittel nicht stabil war und die Probe degenerierte.

Zur Untersuchung des Einflusses von Wasserstoffbrückenbindungen auf die beobachteten Konformationsänderungen und die Wechselwirkung zwischen den Polymeren und dem Substrat wurde das Experiment außerdem in einer 0,45 Molaren Harnstofflösung durchgeführt. Harnstoff ist ein in der Literatur bekannter und oft verwendeter Wasserstoffbrückenbrecher, der weite Anwendungen in der Proteinfaltung findet [32]. Allerdings zeigten die Experimente auf Disulfidsubstraten in der Harnstofflösung keine deutlichen Unterschiede zu den Messungen in reinem Wasser.

3.3.9 Experimente auf PEG-Oberflächen

Ein weiteres verbreitetes Substrat ist mit PEG Thiol-modifiziertes Gold. PEG-Oberflächen werden in der Literatur als besonders proteinabweisend charakterisiert [33] und wurden daher auch als Substrat für Experimente mit den chemisch ähnlichen PNIPAM-Bürsten untersucht. In den Abbildungen 3.15 (a)-(d) sieht man einen im trockenen gemessenen modifizierten Goldwafer, welcher nach einer anfänglichen Messung (a) für jeweils 15 Minuten in ein 45°C warmes (b), ein 20°C kaltes (c) und erneut in ein 45°C warmes (d) Wärmebecken gelegt wurde.



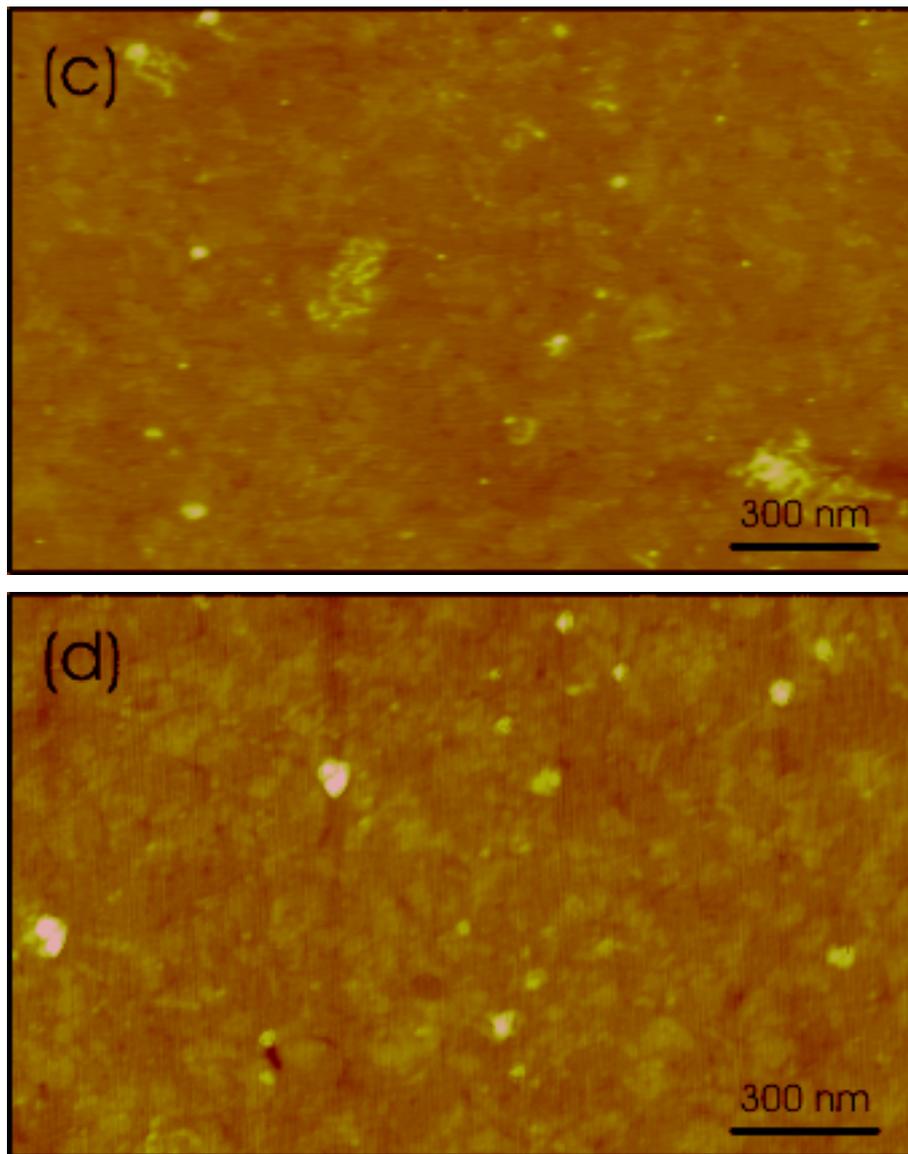


Abb. 3.15 (a)-(d): AFM-Abbildungen von PNIPAM-Bürsten auf einem PEG-Wafer zu Beginn (a) und dann nach jeweils 15 min in Wasser bei 45°C (b), bei 20°C (c) und bei 45°C (d). Gemessen wurden getrocknete Proben an Luft.

Dieses Experiment zeigt zum ersten Mal ein schnelleres Schalten von Polymeren auf Oberflächen. Allerdings ist es nicht möglich die Proben unter Wasser abzubilden, was auf eine sehr schwache Wechselwirkung mit der Oberfläche hindeutet. Ist die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Polymer so schwach, dass die AFM-Spitze die Position des Polymers beim Messen verändert, ist eine Messung unmöglich. Daher entstanden die Messungen in Abbildung 3.15 an getrockneten Proben.

3.3.10 Schalten von Polymakromonomeren mit anderen Seitenketten

Um die beobachteten Experimente mit den Polymakromonomeren mit PNIPAM-Seitenketten besser verstehen zu können, wurden die Experimente mit einem anderen Polymakromonomer wiederholt. Dies ist experimentell aufwendiger, da die meisten anderen Polymere keine Konformationsübergänge im experimentell zugänglichen Temperaturbereich in Wasser zeigen, und somit in anderen Lösungsmitteln gearbeitet werden muss.

Lineares PMMA weist in 3-Octanon eine UCST von 52°C auf [34]. Dies bedeutet, dass bei einem analogen Experiment eine Reduzierung der Temperatur von oberhalb der Teta-Temperatur auf eine Temperatur unterhalb der UCST den Kollaps der zylindrischen Bürstenmoleküle bewirken sollte.

Die Synthese und Charakterisierung von Polymakromonomeren mit PMMA-Seitenketten wird in der Literatur beschrieben [35; 36]. Das erste Problem ist die Herstellung von Proben mit zylindrischen, nicht kollabierten Polymeren. Stellt man die Proben durch Spincoating einer verdünnten Lösung in einem guten Lösungsmittel wie zum Beispiel Chloroform auf Gold oder Mica her, erhält man Proben mit kollabierten sphärischen Polymermolekülen. Grund hierfür ist, dass die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und der Bürste größer ist als die zwischen der Bürste und dem Lösungsmittel (vergleiche Kapitel 3.3.5). Dieses Problem kann umgangen werden, indem man das Spincoatingexperiment aus einem möglichst schlechten Lösungsmittel durchführt, also zum Beispiel aus einem Teta-Lösungsmittel kurz über dem Teta-Punkt. Abbildung 3.16 zeigt eine Probe der verwendeten PMMA-Bürsten, die bei einer Konzentration von 0,02 mg/ml bei 53°C durch Schleuderbeschichtung aus 3-Octanon auf unmodifiziertes Gold aufgetragen wurden.

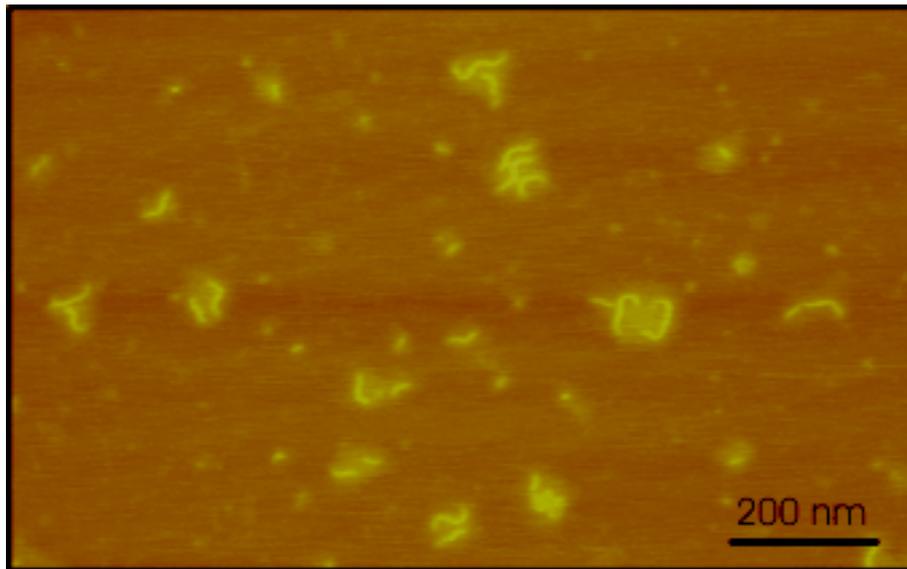


Abb. 3.16: AFM-Abbildung von PMMA-Bürsten auf Gold. Das Polymer wurde bei 53°C aus 3-Octanon aufgetragen. Gemessen wurde eine getrocknete Probe an Luft.

Misst man diese Probe in 3-Octanon bei Raumtemperatur, so kann man keinen Kollaps der Polymermoleküle beobachten. Auch in anderen Experimenten kommt es bei diesem System zu ähnlichen Problemen wie in Kapitel 3.3.3 für PNIPAM-Bürsten in Wasser beschrieben wurde. So haften zum Beispiel weder kollabierte noch nicht kollabierte Bürsten auf Selenit. Schon ein leichtes Spülen mit 3-Octanon sorgt für eine vollständige Desorption aller Polymakromonomere. Auch die Stabilität der Proben stellt erneut ein Problem dar, so sind zum Beispiel modifizierte Goldoberflächen und modifizierte Mica-Oberflächen nach einem längeren Kontakt mit 3-Octanon irreversibel verändert.

In Abbildung 3.17 (a) sieht man eine In-situ-Messung von PMMA-Bürsten auf einer Allylaminoberfläche nach 3 Minuten in 3-Octanon. Da bei den Experimenten eine langsame Desorption der Bürstenmoleküle beobachtet wurde, wurden die Polymere hier in einer relativ hohen Konzentration aufgetragen. Abbildung 3.17 (b) zeigt dieselbe Probe nach 15 Minuten bei 25°C. Die noch nicht desorbierten Moleküle sind quantitativ kollabiert. In Abbildung 3.17 (c) kann man schließlich erkennen, dass die Moleküle nach 15 Minuten in einem Wärmebad bei 60°C weiter desorbieren und wieder dekollabieren. Die Konformationsübergänge sind offensichtlich etwas schneller als bei den vorherigen Experimenten, allerdings ist zu beachten, dass die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und den Polymermolekülen nicht groß genug ist um eine teilweise Desorption der Moleküle zu verhindern.

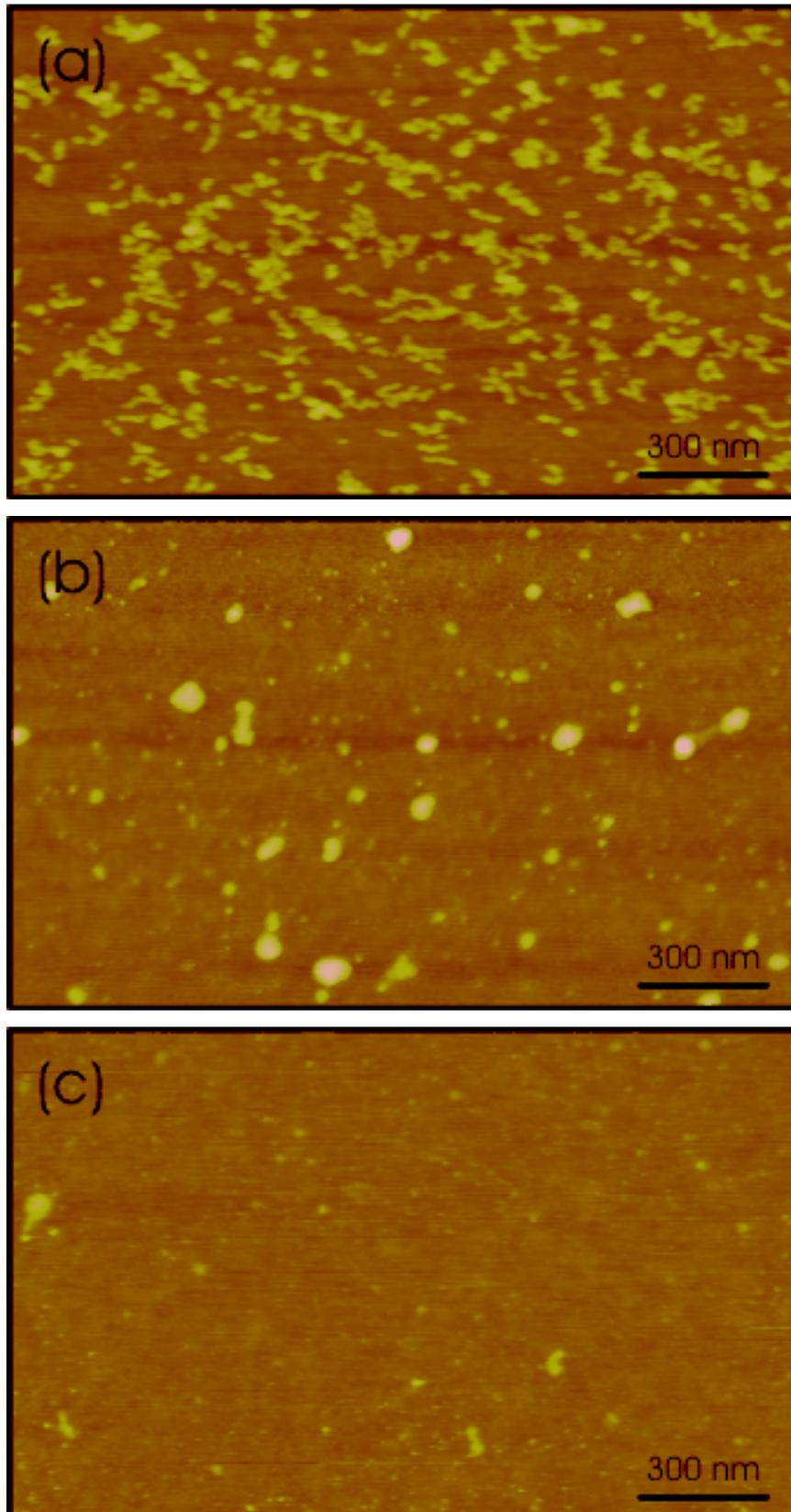


Abb. 3.17 (a)(b)(c): AFM-Abbildung von PMMA-Bürsten auf einer Allylamin-Oberfläche zu Beginn (a), nach 15 min in 3-Octanon bei 25°C (b) und nach weiteren 15 min in 3-Octanon bei 60°C. Gemessen wurden getrocknete Proben an Luft.

Es ist also möglich, den reversiblen thermischen Kollaps mit PMMA-Bürsten in 3-Octanon zu erzielen. Jedoch bietet dieses System im Vergleich zu PNIPAM-Bürsten in Wasser keine Vorteile, da die Hauptprobleme, wie zu starke oder zu schwache Wechselwirkung oder Probenstabilität, auch bei diesem System bestehen. Die Einstellung der Wechselwirkung durch systematische Variation der Oberflächeneigenschaften scheint ein generelles Problem zu sein und ist offensichtlich mit der Dauer der Konformationsübergänge verknüpft.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden auch zahlreiche Experimente mit Polymakromonomeren mit langen PEO-Seitenketten durchgeführt. Lineares PEO weist in einer 0,45 mol/l K_2SO_4 Lösung eine LCST von 34°C auf [37]. Die verwendeten Polymakromonomere haben 263 oder 469 Monomereinheiten in den Seitenketten (PEO263: $M_W = 29,9 \cdot 10^6$ g/mol, $M_w/M_n = 1,9$; PEO469: $M_W = 11,8 \cdot 10^6$ g/mol, $M_w/M_n = 1,5$) und zeigen unter keinen Bedingungen einen Bürstenkollaps oder Dekollaps. Vermutlich ist die Wechselwirkung zwischen den langen Seitenketten und den Substraten so groß, dass die Polymere vollständig immobilisiert werden.

3.4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erstmals thermische Konformationsübergänge von zylindrischen Bürstenmolekülen mit PNIPAM-Seitenketten in situ beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass auf unpolaren Oberflächen ein Übergang von zylindrischen zu sphärischen Polymeren durchgeführt werden kann, während sie auf polaren Oberflächen dekollabiert werden können. Im Weiteren wurde auf verschiedenen Substraten mittlerer Polarität eine reversible Konformationsänderung beobachtet, wobei diese mit einer schwachen Wechselwirkung der Bürsten mit den Oberflächen einhergeht und daher das Monitorisieren mittels AFM schwierig ist. Mittels Kontaktwinkelmessung ist es möglich das Verhalten der Polymere auf der jeweiligen Oberfläche vorherzusagen.

Das Experiment konnte auch auf Polymere mit anderen Seitenketten in anderen Lösungsmitteln übertragen werden, wobei keine qualitativen Unterschiede festgestellt wurden. Sind die Seitenketten der verwendeten Polymere sehr lang, steigt die Wechselwirkung des Polymers mit der Oberfläche, was eine Immobilisierung der Bürstenpolymere bewirkt.

Die beobachteten Übergänge lagen im Zeitbereich von mehreren Minuten bis hin zu Stunden, und nicht in dem für Applikationen wünschenswerten Bereich von wenigen Sekunden. Diese Übergangsgeschwindigkeit ändert sich auch bei veränderten Bedingungen wie z.B. anderen PH-Werten oder anderen Lösungsmitteln nicht. Auf einigen Substraten wie zum Beispiel einer PEG-Oberfläche für PNIPAM-Bürsten oder einer Allylaminoberfläche für PMMA-Bürsten ist ein schnellerer Kollaps möglich. Dieser ist allerdings mit einer sehr schwachen Wechselwirkung des Polymers mit der Oberfläche verbunden, was Experimente mit diesen Systemen erschwert.

Es ist prinzipiell möglich, mittels mechanischer Markierung einzelne Moleküle vor und nach den Konformationsübergängen wiederzufinden, wodurch der reversible thermische Kollaps einzelner Moleküle beobachtet werden konnte. Dies stellt eine Möglichkeit der Aufklärung des Mechanismus des Übergangs und der Adsorption dar.

3.5 Experimenteller Teil

3.5.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Folgende Lösungsmittel wurden verwendet: Von der Firma Acros: 3-Octanon; Von der Firma Merck: Methanol p.a.; Von der Firma Sigma-Aldrich: THF ACS, Chloroform p.a..

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Wasser wurde mit einem Purelab Plus Ionentauscher der Firma Elga Labwater entionisiert.

Folgende kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden verwendet: Propyltriethoxysilan 99%, (3-Aminopropyl)triethoxysilan 99%, 1-Undecanethiol 98%, Natriumhydroxid 1 N, Salzsäure 1N, 2,2,2-Trifluoroethanethiol 95%, 2-Mercaptoethanol 99% von Sigma-Aldrich, 11-Amino-1-undecanethiol hydrochloride 96% von Dojindo Laboratories, Kumamoto, Japan, Natriumhydrogenphosphat ACS, Tris(hydroxymethyl)-aminomethan ACS von Acros Organics, Stearinsäure p.a., Octandecanethiol 97%, Harnstoff p.a., von Fluka.

Die verwendeten Dialkylsulfide wurden von der Arbeitsgruppe H.-J. Butt, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, bereitgestellt. PMMA-Bürsten wurden von Markus Gerle in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Schmidt, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, mit Hilfe von Gruppentransfer-Polymerisation synthetisiert. Die verwendeten PNIPAM-Bürsten wurden von Dr. C. Li in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Schmidt, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, mit Hilfe von ATR-Polymerisation synthetisiert.

3.5.2 Substrate für AFM-Experimente

Für Messungen auf Mica wurde „Glimmer Hi-Grade-Qualität“ der Firma Plano GmbH, Wetzlar verwendet. Zur Funktionalisierung mit PTES oder APTES wurde das frisch gespaltene Mica für 18 Stunden in der gesättigten Gasphase silanisiert.

Hoch orientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) wurde über die Plano GmbH bezogen. Die Funktionalisierung von HOPG erfolgte durch Spincoating einer 0,1 mg/ml Stearinsäurelösung in Chloroform bei 2500 U/min auf frisch gespaltenes Graphit.

Für Messungen auf einem Goldsubstrat wurde Mica mit einem 100 nm Goldfilm bedampft. Die Goldseite wurde mit dem Zwei-Komponenten Klebstoff „Epoxonic EX2287“ der Firma Epoxonic GmbH, Landsham, auf ein Stück eines Siliziumwafers der Firma Wacker Siltronic

geklebt. Das Mica wurde durch mehrfaches Abziehen mit einem Klebeband entfernt, wobei nach jedem Abziehen durch Leitfähigkeitsmessungen kontrolliert wurde, ob noch Mica auf der Goldoberfläche vorhanden war.

Zur Funktionalisierung wurden die Goldsubstrate über Nacht in einer 1 mM ethanolischen Thiollösung inkubiert. Bei einer Funktionalisierung mit Thiolmischungen betrug die gesamte Thiolkonzentration 1 mM.

Die verwendeten Oberflächen mit aufgepfropften PNIPAM-Bürsten wurden von der Arbeitsgruppe H.-J. Butt, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, bereitgestellt. DPPC-Bilayer wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. A. Janshoff, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, überlassen. Das verwendete Selenit wurde vom Institut für Geologie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, bereitgestellt. Langmuir-Blodgett-Filme wurden von der Arbeitsgruppe H.-J. Butt, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, angefertigt. Allylaminoberflächen wurden von Marion Bär, Universität-Gesamthochschule Siegen, zur Verfügung gestellt.

3.5.3 Probenpräparation für AFM-Experimente

Proben mit isolierten Polymeren wurden durch Schleuderbeschichtung („spincoating“) einer verdünnten wässrigen Polymerlösung bei 4000-6000 U/min auf das jeweilige Substrat oder durch 5-sekündige Inkubation der Lösung auf die Oberfläche hergestellt. Die Konzentration betrug je nach Oberfläche 0,001 – 0,01 g/l.

Bei besonders hydrophoben Oberflächen wurden die Polymere durch 10-sekündige Adsorption einer wässrigen Lösung ($c = 0,01$ g/l) an das Substrat adsorbiert. Dieses Verfahren fand bei DPPC-Bilayern und bei Proben auf PEG-Substraten Anwendung.

Proben mit kollabierten Polymeren wurden in einer temperierbaren Spincoatingbox oberhalb der LCST hergestellt.

3.5.4 Durchführung der AFM-Experimente

Die AFM-Aufnahmen an Luft wurden mit einem Multimode Scanning Probe Microscope der Firma Digital Instruments im Tapping Mode aufgenommen. Als Cantilever wurde ein Olympus OMCL-AC160TS-W2 mit einer Federkonstante von 42 N/m verwendet.

Die AFM-Aufnahmen in Wasser wurden mit einem Dimension 3100 Scanning Probe Microscope der Firma Digital Instruments im Contact Mode aufgenommen. Als Cantilever wurde ein Olympus BL-RC150-VB-C1 mit einer Federkonstante von 6 pN/nm verwendet.

Alle Experimente wurden in einer selbstgebauten temperierbaren PTFE-Flüssigkeitszelle durchgeführt.

3.5.5 Statische Lichtstreu-Experimente

Die statischen Lichtstremessungen wurden an einer Vielwinkellichtstreuanlage durchgeführt. Diese besteht aus einem Stabilite 2017 Argonionenlaser ($\lambda = 514 \text{ nm}$) von Spectra Physics und einem Vielwinkel-Lichtstreuphotometer ALV-1800 von ALV. Der als Index-Matching-Bad verwendete Aluminiumtopf weist 20 Schlitze auf, die jeweils einen Streuwinkel definieren (25° bis 154°). An ihren Enden sind Glasfenster in den Topf eingelassen, die das Streulicht an Photodioden in der Auswerteelektronik weiterleiten.

Zur Messung wurde die Polymerlösung ($c = 0,35 \text{ g/l}$) durch einen Millex LG-Filter ($0,2 \text{ }\mu\text{m}$) in eine zylindrische Helma Quarzglasküvette filtriert. Das Lösungsmittel war 10% Methanol in Wasser.

3.5.6 Kontaktwinkelmessungen

Der fortschreitende Kontaktwinkel wurde mit einem Kontaktwinkelmessgerät DAS 10 der Firma Krüss ermittelt. Hierzu wurde das Volumen eines Wassertropfens mit Hilfe einer Mikrospritze der Firma Hamilton kontinuierlich von $0,2 \text{ }\mu\text{l}$ auf $2 \text{ }\mu\text{l}$ erhöht. Bei einer Geschwindigkeit von ca. $0,05 \text{ }\mu\text{l/s}$ wurde der Kontaktwinkel des größer werdenden Tropfens in regelmäßigen Abständen aus dem Tropfenprofil ermittelt.

3.6 Literatur

- [1] Zhang, M. and A. H. E. Müller, 2005, *J. Polym. Sci. A* 43, 3461-3481.
- [2] Wintermantel, M., M. Schmidt, Y. Tsukahara, K. Kajiwara and S. Kohjiya, 1994, *Macromol. Rapid Commun.* 15, 279-284.
- [3] Li, C., N. Gunari, K. Fischer, A. Janshoff and M. Schmidt, 2004, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 1101-1104.
- [4] Minko, S., 2006, *Polymer Reviews* 46(4), 397-420.
- [5] Sheiko, S. S. and M. Möller, 2001, *Chem. Rev.* 101(12), 4099-4123.
- [6] Kumaki, J., T. Kawauchi and E. Yashima, 2006, *Macromolecules* 39(1209-1215).
- [7] Gallyamov, M. O., A. R. Khokhlov and M. Möller, 2005, *Macromol. Rapid Commun.* 26, 456-460.
- [8] Kumaki, J. and T. Hashimoto, 2003, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 4907-4917.
- [9] Nagami, F., G. Zuccheri, B. Samori and R. Kuroda, 2002, *Analytical Biochemistry* 300, 170-176.
- [10] Sun, F., S. S. Sheiko, M. Möller, K. Beers and K. Matyjaszewski, 2004, *J. Phys. Chem. A* 108, 9682-9686.
- [11] Gallyamov, M. O., B. Tartsch, A. R. Khokhlov, S. S. Sheiko, H. G. Börner, K. Matyjaszewski and M. Möller, 2004, *Journal of Microscopy* 215(3), 245-256.
- [12] Falini, G., S. Fermani, G. Conforti and A. Ripamonti, 2002, *Acta Cryst.* D58, 1649-1652.
- [13] Liu, A.-Z. and S.-B. Lei, 2006, *Surface and Interface Analysis* 38, 166-170.
- [14] Wagner, P., M. Hegner, H.-J. Güntherodt and G. Semenza, 1995, *Langmuir* 11, 3867-3875.
- [15] Bain, C. D., J. Evall and G. M. Whitesides, 1988, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 7155-7164.
- [16] Wagner, P., S. Nock and J. A. Spudich, 1997, *Journal of Structural Biology* 119, 189-201.
- [17] Tillman, N., A. Ulman and T. L. Penner, 1989, *Langmuir* 5, 101-111.
- [18] Kim, J.-M., C.-W. Baek, J.-H. Park, D.-S. Shin, Y.-S. Lee and Y.-K. Kim, 2002, *J. Micromech. Microeng.* 12, 688-695.
- [19] Pignataro, B., S. Panebianco, C. Consalvo and A. Licciardello, 1999, *Surface and Interface Analysis* 27, 396-400.

-
- [20] Bär, M., 1998, *Diplomarbeit*, Universität Siegen, Fachbereich Physik.
- [21] El-Ghannam, A. R., P. Ducheyne, M. Risbud, C. S. Adams, I. M. Shapiro, D. Castner, S. Golledge and R. J. Composto, 2004, *J. Biomed. Mater. Res.* 68A(4), 615-627.
- [22] Janshoff, A. and C. Steinem, 2001, *Chem. Bio. Chem.* 2, 798-808.
- [23] Jones, D. M., J. R. Smith, W. T. S. Huck and C. Alexander, 2002, *Adv. Mater.* 14, 1130-1134.
- [24] Sherratt, M. J., D. F. Holmes, C. A. Shuttleworth and C. M. Kielty, 2004, *Biophysical Journal* 86, 3211-3222.
- [25] Morgenthaler, S. M., S. Lee and N. D. Spencer, 2006, *Langmuir* 22(6), 2706-2711.
- [26] Flores, S. M., A. Shaporenko, C. Vavilala, J.-J. Butt, M. Schmittl, M. Zharnikov and R. Berger, 2006, *Surface Science* 600, 2847-2856.
- [27] Azzam, W., 2003, *Doktorarbeit*, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Chemie.
- [28] Xia, Y. and G. M. Whitesides, 1998, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 28, 153-184.
- [29] Künneke, S. and A. Janshoff, 2002, *Angew. Chem.* 114(2), 330-332.
- [30] Song, J. M., A. Asthana and D. P. Kim, 2006, *Talanta* 68(3), 949-944.
- [31] Shimizu, S., K. Kurita and M. Furusaka, 2002, *Appl. Phys. A* 74, 389-391.
- [32] Caballero-Herrera, A., K. Nordstrand, K. D. Berndt and L. Nilsson, 2005, *Biophysical Journal* 89, 842-857.
- [33] Blümmel, J., N. Perschmann, D. Aydin, J. Drinjakovic, T. Surrey, M. Lopez-Garcia, H. Kessler and J. P. Spatz, 2007, *Biomaterials* 28(32), 4739-4747.
- [34] Brandrup, J. and E. H. Immergut, 1989, *Polymer Handbook*, Wiley.
- [35] Gerle, M., K. Fischer, S. Roos, A. H. E. Müller, M. Schmidt, S. S. Sheiko, S. Prokhorova and M. Möller, 1999, *Macromolecules* 32, 2629-2637.
- [36] Neugebauer, D., B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, B. Goodhart and S. S. Sheiko, 2004, *Polymer Journal* 45, 8173-8179.
- [37] Haupt, B. J., T. J. Senden and E. M. Sevic, 2002, *Langmuir*(18), 2174-2182.

Kapitel 4

Zugexperimente in guten Lösungsmitteln

4.1 Einleitung

Semiflexible Polymermoleküle sind in der Natur weit verbreitet. So fallen zum Beispiel DNA, Actin oder Mikrotubuli in diese Molekülklasse, was ausführliche Untersuchungen über den Aufbau und die Eigenschaften dieser Moleküle für ein vollständiges Verständnis der Abläufe innerhalb einer Zelle unumgänglich macht.

Die mechanischen Eigenschaften der semiflexiblen Moleküle spielen in zahlreichen zellulären Vorgängen, wie zum Beispiel dem Transport von Vesikeln durch die Zelle oder der Ausbildung des Zytoskeletts, eine wesentliche Rolle und werden in der Literatur näher untersucht [1; 2]. Hierbei wird das Verhalten der Ketten mit Hilfe des WLC-Modells beschrieben [3; 4]. Die semiflexiblen Moleküle weisen eine Persistenzlänge in der Größenordnung ihrer Konturlänge auf, was bedeutet, dass die Moleküle eher als Zylinder denn als Knäuel beschrieben werden können. Zur genaueren Beschreibung der mechanischen Eigenschaften solcher Zylinder erweiterten Odijk [5] und Netz [6] das WLC-Modell. Hierbei betrachten sie Kraft-Abstands-Experimente, wobei sie auf unterschiedliche Weise zusätzlich zur entropischen WLC-Kraft eine enthalpische Kraft in hohen Kräftebereichen berücksichtigen.

Ein in der Literatur verbreitetes Modellsystem für semiflexible Moleküle sind Bürstenpolymere [7]. Die Hauptketten, die deutlich länger sind als ihre Seitenketten, haben

durch die sterische Abstoßung dieser eine hohe Persistenzlänge, weshalb die gesamten Moleküle als Zylinder beschrieben werden können [8]. Die Eigenschaften der Seitenkette, wie zum Beispiel ihre chemische Natur oder ihre Länge, beeinflussen neben den chemischen auch die mechanischen Eigenschaften der Polymere [9].

Rasterkraftmikroskopie ist eine gut geeignete Methode die mechanischen Eigenschaften einzelner Moleküle zu untersuchen [10; 11]. Bislang gibt es aber nur wenige rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an Bürstenmolekülen [12], obwohl sich diese Polymere wegen ihrer Struktur und der relativ leichten Zugänglichkeit sehr gut als Modellsysteme für semiflexible Moleküle eignen. Der systematische Einfluss wichtiger Parameter wie der Seitenkettenlänge oder der Lösemittelqualität auf die mechanischen Eigenschaften der Makromonomere ist bislang noch nicht mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht worden.

4.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es daher, mittels Kraft-Abstands-Experimenten ein erweitertes Verständnis der mechanischen Eigenschaften von einzelnen zylindrischen Bürstenpolymeren zu erlangen. Dies könnte in der Zukunft bei der genauen Aufklärung und Manipulation von Vorgängen in Zellen helfen.

Daher sollen zunächst die aus der Literatur bekannten Ergebnisse reproduziert werden, um dann den Einfluss relevanter experimenteller Parameter wie der Probenpräparation, der Seitenkettenlänge und der Lösemittelqualität auf die mechanischen Eigenschaften der Moleküle zu untersuchen.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Bestimmung der Persistenzlänge von PNIPAM-Bürsten

Die mechanischen Eigenschaften von zylindrischen Bürstenpolymeren mit PNIPAM-Seitenketten ($M_w = 10 \cdot 10^6$ g/mol) wurden in der Literatur ausführlich von Gunari et al. beschrieben [12]. In dieser Arbeit werden Kraft-Abstands-Kurven mit Hilfe des Odijk-Modells [5] ausgewertet, das neben der entropischen Kraft aus dem WLC-Modell zusätzlich enthalpische Kräfte berücksichtigt (Gleichung 4.1).

$$\text{Gleichung 4.1} \quad \frac{D}{L} = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T}{F l_p} \right)^{1/2} + \frac{F}{K_0}$$

Mit	D	= Fadenendenabstand [m]
	F	= Kraft [N]
	L	= Konturlänge ohne Krafteinwirkung [m]
	K_0	= Elastizitätsmodul [N]
	$k_B T$	= thermische Energie [Nm]
	l_p	= Persistenzlänge [m]

Eine weitere Methode zur Ermittlung der Persistenzlänge aus Kraft-Abstands-Kurven stellt die Auswertung nach dem Netz-Modell [6] dar (Gleichung 4.2). Dieses Modell berücksichtigt zusätzlich die Molekül-Architektur sowie den Bindungslängenabstand.

$$\text{Gleichung 4.2} \quad \frac{D}{L} = 1 - \left\{ \left(F_{WLC}^{-1} \left[F l_p / k_B T \right] \right)^\beta + (c F b / k_B T)^\beta \right\}^{-1/\beta} + \frac{F}{K_0}$$

Mit	b	= Bindungslängenabstand [m]
	c	= Molekül-Architektur abhängige Konstante [dimensionslos]
	β	= Übergangs-Parameter [dimensionslos]

und der Funktion $F_{WLC}[x]$ die definiert ist als $F_{WLC}[x] = \frac{3}{4} - \frac{1}{x} + \frac{x^2}{4}$, wobei $F_{WLC}^{-1}[x]$ die Umkehrfunktion von $F_{WLC}[x]$ ist.

Beide Modelle liefern in den experimentell relevanten Kraftbereichen identische Funktionen für hohe Persistenzlängen (vergleiche Abbildung 4.1 (a)) und leicht unterschiedliche Funktionen für Messkurven von Molekülen mit kleiner Persistenzlänge (Abbildung 4.1 (b)). Zum Vergleich ist zusätzlich der jeweilige Plot durch das nicht modifizierte WLC-Modell eingezeichnet.

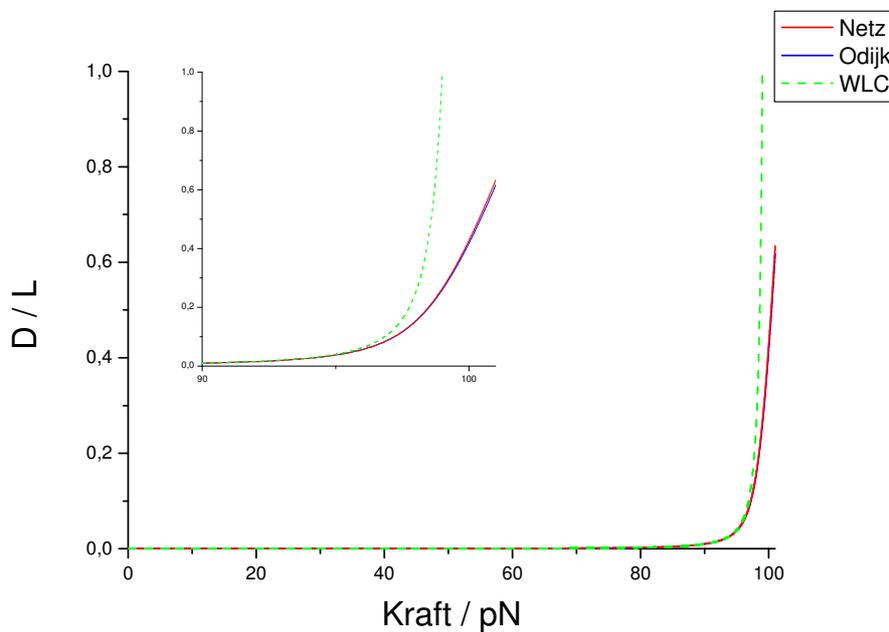


Abb. 4.1 (a): Auftragung von berechneten Kraft-Abstands-Kurven nach Netz (rot), Odijk (blau) und WLC (grün) für eine Persistenzlänge von 10 nm und eine Kraft von 0 pN bis 100 pN.

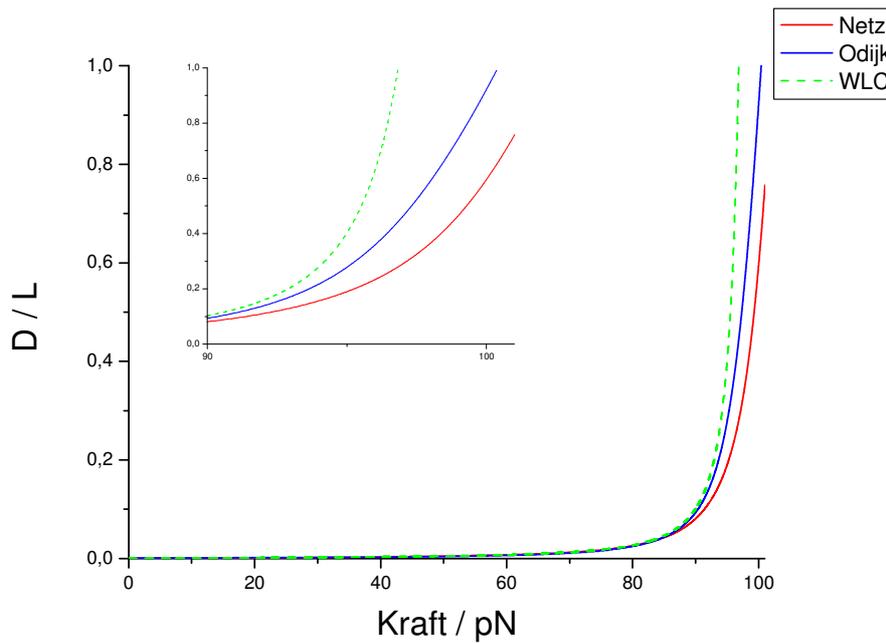


Abb. 4.1 (b): Auftragung von berechneten Kraft-Abstands-Kurven nach Netz (rot), Odijk (blau) und WLC (grün) für eine Persistenzlänge von 1 nm und eine Kraft von 0 pN bis 100 pN.

Im Folgenden werden alle Messkurven mit Hilfe des Netz-Modells ausgewertet, da dieses Modell die Situation für ein semiflexibles Polymer genauer beschreibt. Auf die von Gunari ausgewerteten Experimente hat die Wahl jedoch keinen Einfluss, da die aus den beiden Modellen resultierenden Funktionen im betrachteten Bereich von $l_p = 15$ nm bis $l_p = 100$ nm identisch sind. Dies wird in Kapitel 4.3.2 (Abbildung 4.5 (a) und (b)) gezeigt.

Ein Zugexperiment eines Bürstenmoleküls kann gleichzeitig das Dehnen der Haupt- und das der Seitenkette zur Folge haben. Da die semiflexiblen zylindrischen Bürstenmoleküle eine deutlich höhere Persistenzlänge als lineare Polymere aufweisen, unterscheiden sich die Persistenzlängen der Haupt- und der Seitenkette deutlich, weshalb der Einfluss der Seitenkette auf die gemessene Persistenzlänge der Hauptkette nicht vernachlässigt werden kann. Gleichung 4.3 beschreibt die bei einem Kraft-Abstands Experiment resultierende apparente Persistenzlänge l_p^{app} .

Gleichung 4.3

$$\frac{1}{\sqrt{l_p^{app}}} = \frac{1}{\sqrt{l_{p1}}} + \left(\frac{1}{\sqrt{l_{p1}}} - \frac{1}{\sqrt{l_{p2}}} \right) L_2 L_{app}^{-1}$$

Mit L_1 = Konturlänge der Hauptkette
 L_2 = Konturlänge der Seitenkette
 l_{p1} = Persistenzlänge der Hauptkette
 l_{p2} = Persistenzlänge der Seitenkette
 L_{app} = $L_1 + L_2$

Gunari et al. bestimmen auf diese Art die Hauptkettenpersistenzlänge der von ihnen verwendeten PNIPAM-Bürsten zu $l_p = 140$ nm. In derselben Arbeit ermitteln sie die Persistenzlänge der Moleküle zusätzlich durch Auswertung des Fadenendenabstands und der Konturlänge aus AFM-Abbildungen mit Hilfe der Kratky-Porod-Gleichung [13], wobei sie als Ergebnis eine Persistenzlänge von 29 nm erhalten. Als dritte Möglichkeit kann man die Persistenzlänge durch Streumethoden messen, was für die PNIPAM-Bürsten zu einer Persistenzlänge von 60 nm führt [12]. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse scheint die durch Kraft-Abstands-Experimente bestimmte Persistenzlänge von 140 nm deutlich zu hoch.

Reproduziert man diese Zugexperimente mit denselben Polymeren, aber mit deutlich längeren Zugweiten, so kann man Zugereignisse nicht nur im von Gunari et al. beschriebenen Bereich bis zu 150 nm, sondern auch bei deutlich höheren Zugweiten von bis zu mehreren Mikrometern feststellen. Diese machen physikalisch keinen Sinn, da es in der Probe keine derart langen Polymermoleküle geben kann. Nimmt man für die Polydispersität der Polymakromonomere eine Schulz-Zimm-Verteilung mit einem Verteilungsparameter von 2 und einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 400 an, beträgt die Wahrscheinlichkeit für ein mindestens 500 nm langes Molekül 0,05 %. Abbildung 4.2 (a) zeigt eine beispielhafte Kraft-Abstands-Kurve mit einem Zugereignis eines 200 nm und eines scheinbar 500 nm langen Moleküls, in Abbildung 4.2 (b) kann man sogar Zugereignisse in einem Abstand von mehreren Mikrometern erkennen.

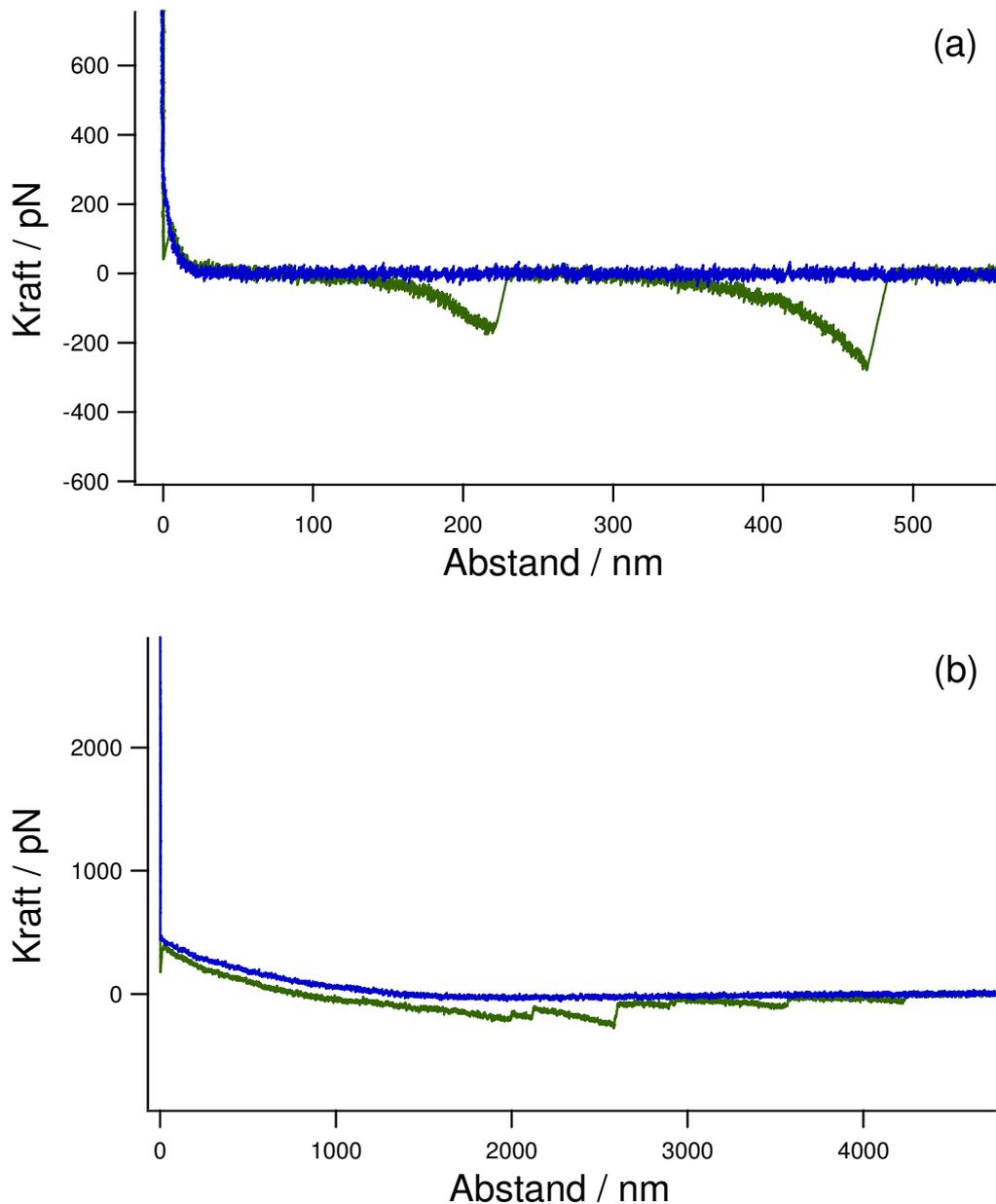


Abb. 4.2 (a)(b): Typische Kraft-Abstands-Kurven, gewonnen aus einem Film von PNIPAM-Bürsten. Die Kurven zeigen Ereignisse mit unerwartet großen Zugweiten.

Diese Experimente wurden wie von Gunari beschrieben an Polymerfilmen durchgeführt, welche nach einer 20-minütigen Adsorptionsphase gespült und vermessen wurden. Der Experimentator bemerkte die längeren Zugereignisse nicht, da er sich auf den physikalisch sinnvollen Bereich < 200 nm konzentrierte. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass dieser jetzt beobachtete und nicht verstandene Effekt einen Einfluss auf die von ihm bestimmten Persistenzlängen hat.

Daher soll im Folgenden die Persistenzlänge von einzelnen zylindrischen Bürstenmolekülen mit PNIPAM-Seitenketten bestimmt werden und mit den Daten aus dem Film verglichen

werden. Sollte diese Untersuchung tatsächlich einen Unterschied zwischen Kraft-Abstands-Experimenten von Filmen und Einzelmolekülen ergeben, muss untersucht werden, ob diese Probleme auch mit anderen Bürstenmolekülen oder mit linearen Polymeren existieren, um eventuelle Probleme bei zukünftigen Persistenzlängenbestimmungen auszuschließen.

4.3.2 Einzelmolekülexperimente mit PNIPAM-Bürsten

Um die Persistenzlänge von einzelnen Polymakromonomeren bestimmen zu können, wurde zunächst eine verdünnte Polymerlösung ($c = 0,005 \text{ mg/ml}$) durch Spincoating auf Mica aufgebracht. Abbildung 4.3 zeigt die AFM-Aufnahme einer auf diese Art hergestellten Probe, bei welcher die Bürstenmoleküle isoliert vorliegen.

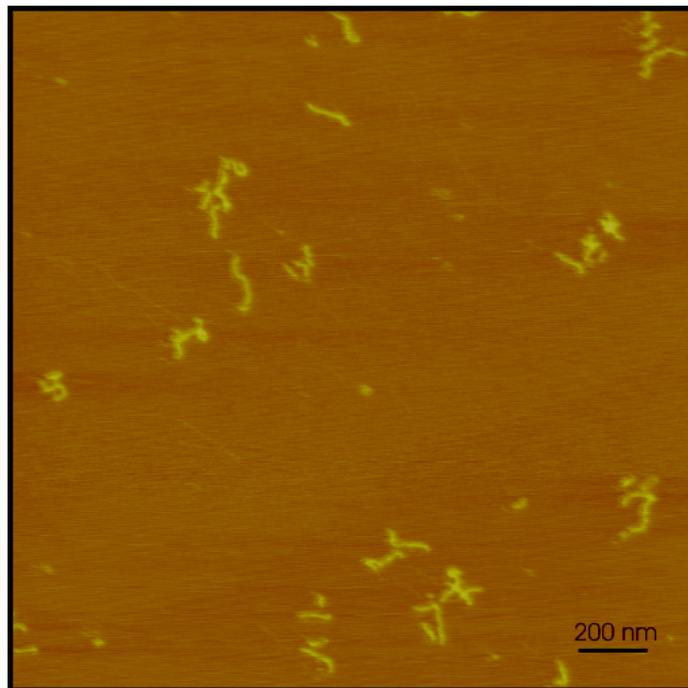


Abb. 4.3: Typische für Einzelmolekülexperimente verwendete Probe mit isolierten PNIPAM-Bürstenmolekülen.

Da es sehr schwierig ist diese einzelnen Moleküle mit einer AFM-Spitze zu treffen um sie zu dehnen und zusätzlich nur Ereignisse mit einer ausreichend langen Zugstrecke auswertbar sind, wurden diese Proben in einem Force-Mapping-Experiment systematisch vermessen. Bei einem solchen Experiment wird ein relativ großer Teil einer Probe systematisch von einer AFM-Spitze abgetastet. Trifft die Spitze hierbei zufällig auf ein Molekül, kann die resultierende Kraftkurve ausgewertet und die Persistenzlänge des Einzelmoleküls bestimmt

werden. Abbildung 4.4 zeigt eine beispielhafte Force-Mapping-Kraftkurve und den zur Auswertung erstellten Fit.

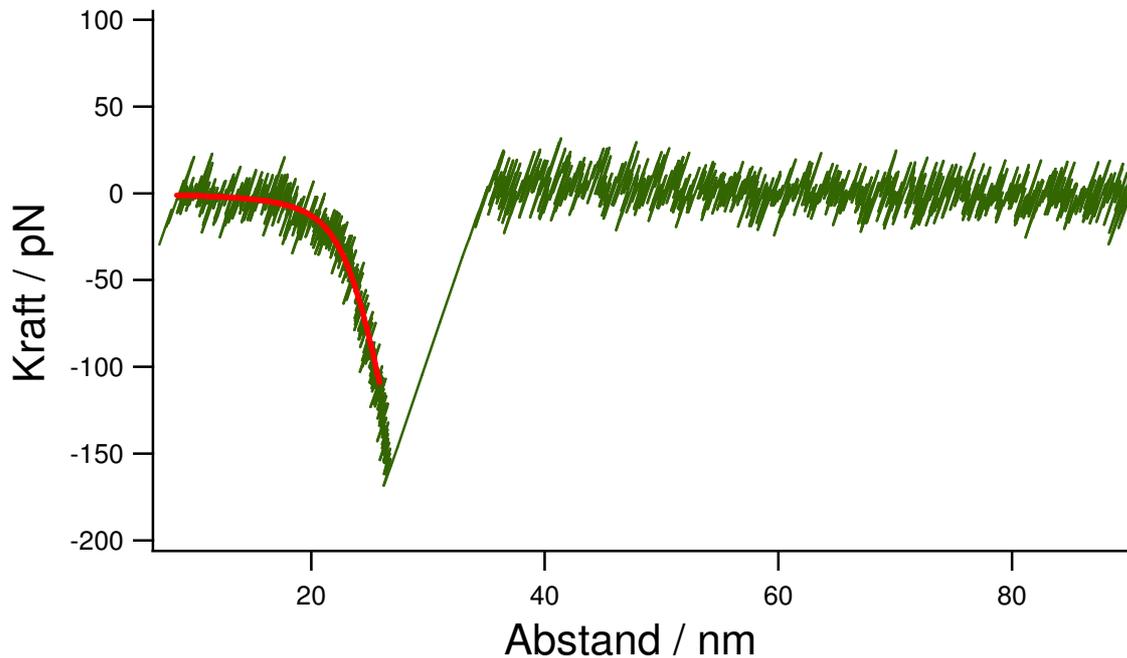


Abb. 4.4: Beispiel einer Einzelmolekül-Kraft-Abstands-Kurve aus einem Force-Mapping-Experiment. Eingezeichnet ist der zur Auswertung durchgeführte Fit nach Netz (rot).

Die Kraftkurven wurden mit Hilfe des Odijk-Modells gefittet (vergleiche Kapitel 4.3.1). Als Messergebnis erhält man die Länge des jeweils gedehnten Moleküls sowie die Persistenzlänge. Nach Gleichung 4.3 (vergleiche Kapitel 4.3.1) sollte die inverse Länge des Moleküls linear mit der inversen Wurzel seiner Persistenzlänge skalieren. Außerdem kann mit Gleichung 4.3 eine maximale und eine minimale apparente Persistenzlänge für ein Molekül einer bestimmten Länge berechnet werden. Die maximale apparente Persistenzlänge berechnet sich durch das reine Ziehen an der Hauptkette, wodurch dieser Wert für alle Moleküllängen gleich ist. Bei der minimalen apparenten Persistenzlänge wird hingegen der maximale Einfluss der flexibleren Seitenkette eingerechnet. Dieser Einfluss ist bei kürzeren Bürstenpolymeren größer als bei längeren. In Abbildung 4.5 (a) sind die von Gunari et al. veröffentlichten Daten zusammen mit den Geraden der maximalen (grün) und der minimalen (blau) apparenten Persistenzlänge aufgetragen. Der Schnittpunkt des linearen Fits mit der y-Achse stellt in dieser linearisierten Auftragung die Persistenzlänge der zylindrischen Bürstenmoleküle dar. Alle Messwerte liegen zwischen den eingezeichneten begrenzenden Geraden. Die aus dieser Auftragung resultierende Persistenzlänge beträgt 140 nm.

Abbildung 4.5 (b) zeigt zum Vergleich dieselben Messdaten, jedoch wurde die Persistenzlänge mit Hilfe des Netz-Modells bestimmt (vergleiche Kapitel 4.3.1). Wie zu erkennen ist, führen beide Methoden zum genau gleichen Ergebnis.

Bei beiden verwendeten Modellen gilt die Bedingung, dass die Konturlänge größer als die Persistenzlänge sein muss [2]. Um diese Bedingung zu illustrieren, ist in allen folgenden Abbildungen der Grenzwert $l_p = L$ eingezeichnet (orange). Ist ein Messpunkt unterhalb dieser Begrenzung, ist eine Beschreibung mittels der Modelle streng genommen unmöglich. Es ist aber bei allen Abbildungen zu erkennen, dass kaum Messpunkte unterhalb der Begrenzung liegen. Bei den Punkten unterhalb des Grenzwertes liegt dieser in der Regel im Bereich des Fehlers des Datenpunktes, weshalb die Punkte mit aufgetragen wurden.

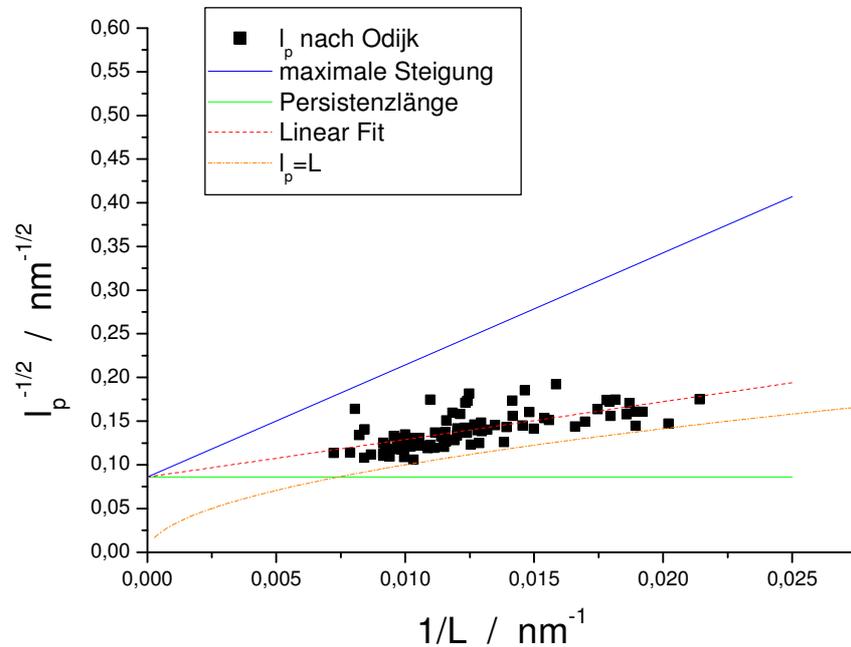


Abb. 4.5 (a): Experimentelle Bestimmung der Persistenzlänge aus einem Film von PNIPAM-Bürsten nach Odijk. Verwendete Parameter: $l_{p1} = 140 \text{ nm}$, $l_{p2} = 2 \text{ nm}$, $L_2 = 25 \text{ nm}$.

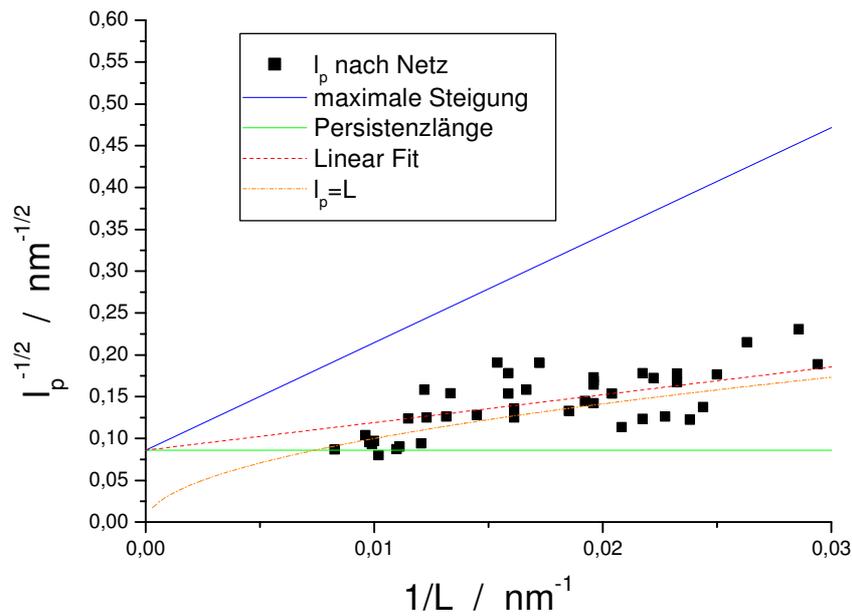


Abb. 4.5 (b): Experimentelle Bestimmung der Persistenzlänge aus einem Film von PNIPAM-Bürsten nach Netz. Verwendete Parameter: $l_{p1} = 140$ nm, $l_{p2} = 2$ nm, $L_2 = 25$ nm.

Abbildung 4.6 zeigt eine analoge Auftragung für die durch Force-Mapping erhaltenen Einzelmolekül-Daten. Bei einem Einzelmolekülexperiment erhält man Daten von kürzeren Molekülen, da es wegen der schwierigeren Datengewinnung nicht möglich ist nur die Daten der längsten Moleküle auszuwerten. Die erhaltenen apparenten Persistenzlängen skalieren ebenfalls mit der Moleküllänge. Außerdem erkennt man, dass die Messwerte bei kurzen Molekülen erwartungsgemäß stärker streuen, und dass die Datenpunkte gut durch die Geraden der maximalen und der minimalen apparenten Persistenzlänge für Bürstenpolymere mit einer Persistenzlänge von 45 nm begrenzt werden.

Der lineare Fit hat den Achsenabschnitt $y = 0,22 \pm 0,07$. Die resultierende Persistenzlänge von 21 nm ist somit geringer als das abgeschätzte Ergebnis, jedoch liegt der wegen der begrenzenden Geraden gewählte Wert für l_p im Rahmen des Fehlers des Fits.

Da die Datenpunkte bei den Messungen generell sehr stark streuen, sind die linearen Fits ungenau. Nach der in Kapitel 4.3.1 vorgestellten Theorie müssen aber alle Datenpunkte innerhalb der beiden begrenzenden Geraden liegen. Daher wird die Persistenzlänge in den folgenden Messungen nicht mehr durch einen linearen Fit sondern durch einfaches Abschätzen gewonnen. Das bedeutet, dass die Persistenzlänge immer so gewählt wird, dass alle Datenpunkte innerhalb der begrenzenden Geraden liegen.

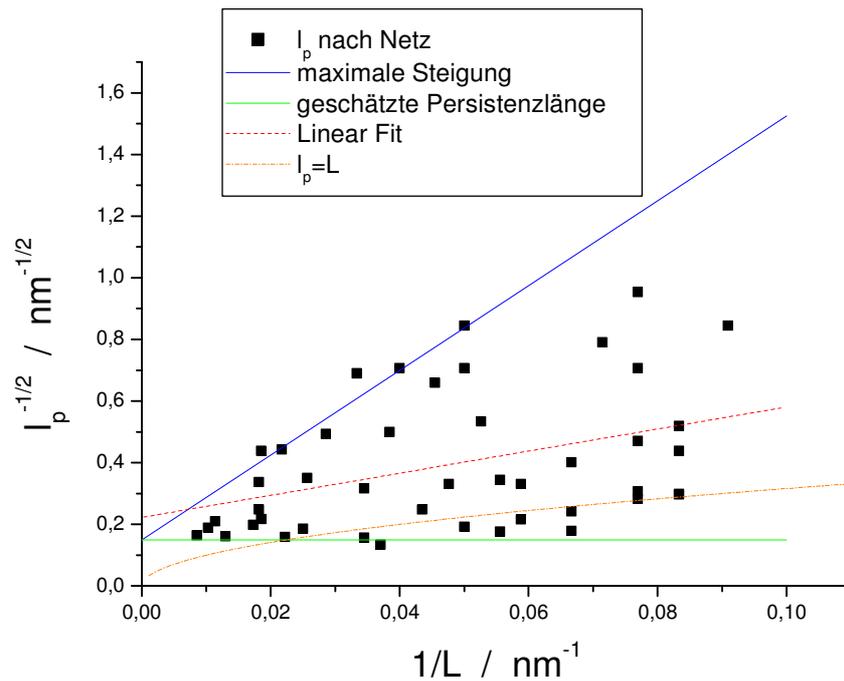


Abb. 4.6: Experimentelle Bestimmung der Persistenzlänge von isolierten PNIPAM-Bürsten.

Verwendete Parameter: $l_{p1} = 45$ nm, $l_{p2} = 2$ nm, $L_2 = 25$ nm.

Diese durch Force-Mapping von einzelnen Molekülen bestimmte Persistenzlänge unterscheidet sich deutlich von der von Gunari et al. aus Filmen bestimmten und entspricht eher dem durch Lichtstreuung bestimmten Wert von 60 nm, beziehungsweise dem durch Ausmessung des Fadenendenabstands und der Konturlänge aus AFM-Abbildungen ermittelten Wert von 29 nm.

Der Unterschied zwischen der bestimmten Persistenzlänge von Polymeren aus Filmen und einzelnen Polymermolekülen wird in der Literatur nicht beschrieben. Tatsächlich werden fast alle Messungen von Persistenzlängen aus Filmen durchgeführt [14; 15]. Daher soll im Folgenden untersucht werden, ob dieses Phänomen auch bei Polymerbürsten mit chemisch anderen Seitenketten oder bei linearen Homopolymeren zu beobachten ist.

4.3.3 Persistenzlängenbestimmung von anderen Bürstenpolymeren

Um den in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Effekt zu untersuchen, wurde die Persistenzlänge von zylindrischen Bürstenpolymeren mit PVP-Seitenketten aus Filmen und von einzelnen Molekülen bestimmt. Die verwendeten Polymakromonomere haben eine Molmasse von $5,4 \cdot 10^6$ g/mol, was einer Konturlänge von ca. 500 nm entspricht und haben eine Seitenkettenlänge von 26 PVP-Monomereinheiten ($M_w/M_n = 5,3$). Ihre Synthese und Charakterisierung wird in der Literatur näher beschrieben [16].

Da PVP nicht wasserlöslich ist, müssen die Polymere vor der Verwendung quarternisiert werden. Die Quaternisierung der PVP-Bürsten wird in Kapitel 4.3.6 näher beschrieben. Es muss aber berücksichtigt werden, dass die Quaternisierung der Polymakromonomere ihre Molmasse erhöht. So wurde die PVP26-Bürste zu 47% mit Ethylbromid quaternisiert, was eine Erhöhung der Molmasse auf $8,1 \cdot 10^6$ g/mol zur Folge hat.

Die verwendeten Proben mit einzelnen PVP-Bürsten oder Polymerfilmen wurden jeweils identisch zu den in Kapitel 4.3.1 verwendeten Proben von Polymeren mit PNIPAM-Seitenketten hergestellt. Es ist allerdings deutlich schwieriger Einzelmolekülereignisse aus einem Film der PVP26-Bürsten zu erhalten und auszuwerten. Die erhaltenen Kraftkurven weisen in der Regel mehrere Ereignisse auf, wie man in Abbildung 4.7 (a) erkennen kann. Die auswertbaren Ereignisse die tatsächlich ein einzelnes Abrissereignis zeigen, liegen oft im Bereich unter 200 nm (vergleiche Abbildung 4.7 (b)). Anders als bei den Experimenten mit PNIPAM-Bürsten wurden keine Zugereignisse im Bereich von mehreren Mikrometern beobachtet.

Bei den Experimenten mit den im Kapitel 4.3.5 näher beschriebenen PVP47-Bürsten ($M_w = 4,2 \cdot 10^6$ g/mol, $M_w/M_n = 5,2$) konnten analog zu den Experimenten mit PNIPAM-Bürsten ebenfalls Zugereignisse mit physikalisch nicht sinnvollen Zugweiten beobachtet werden. Abbildung 4.7 (c) zeigt eine beispielhafte Kurve einer Probe mit einem Quaternisierungsgrad von 80%. Das diese Beobachtung bei den Kurven der Polymakromonomere mit 26 Wiederholungseinheiten nicht gemacht werden kann zeigt, dass die Länge der Seitenketten und damit vermutlich die Wechselwirkung der Seitenketten eine wichtige Rolle bei diesem Phänomen spielt.

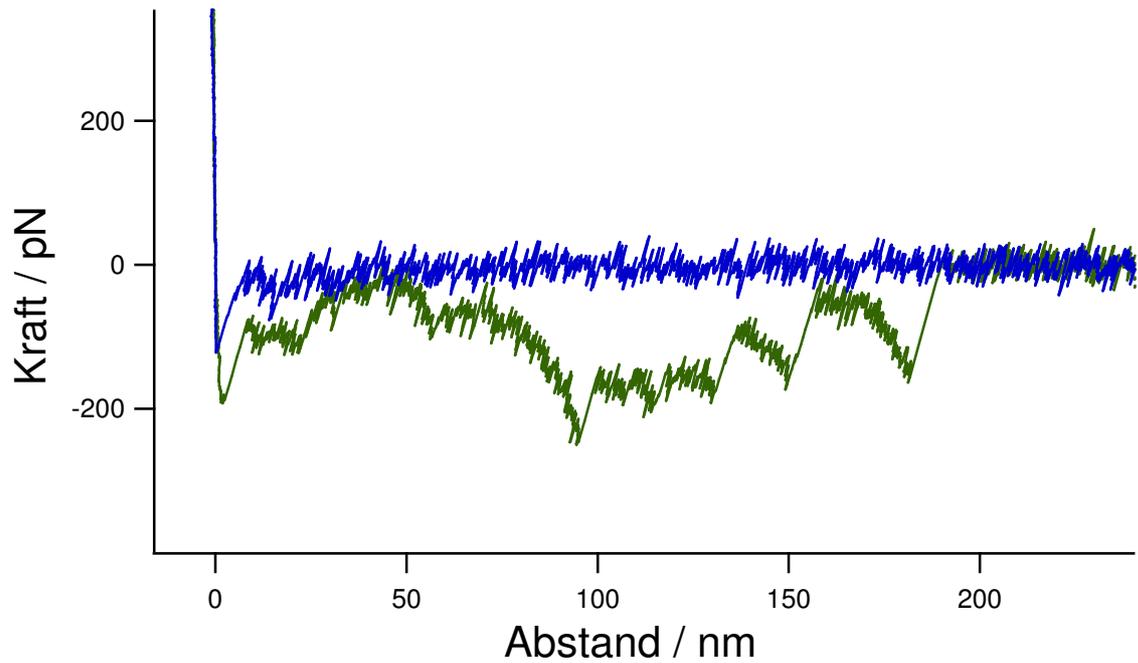


Abb. 4.7 (a): Typische Kraft-Abstands-Kurve, gewonnen aus einem Film von PVP26-Bürsten. Die Kurve zeigt mehrere Ereignisse verschiedener Polymere und ist nicht auswertbar.

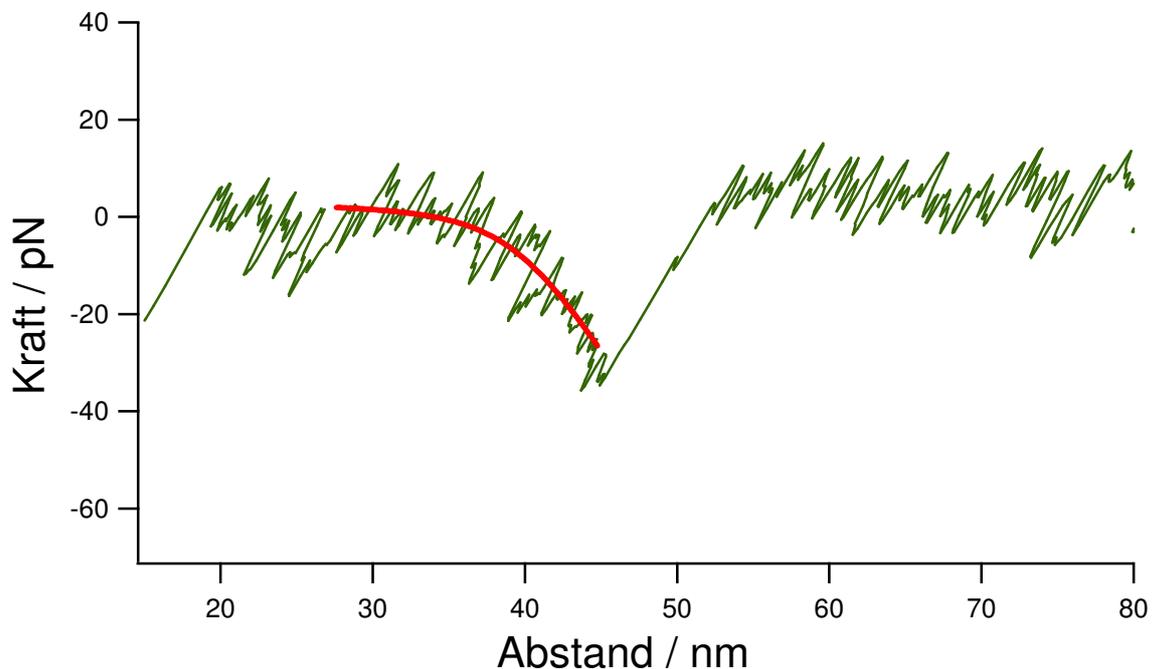


Abb. 4.7 (b): Typische auswertbare Kraft-Abstands-Kurve, gewonnen aus einem Film von PVP26-Bürsten. Die Kurve zeigt nur einen Abriss eines Polymers. Eingezeichnet ist der zur Auswertung durchgeführte Fit nach Netz (rot).

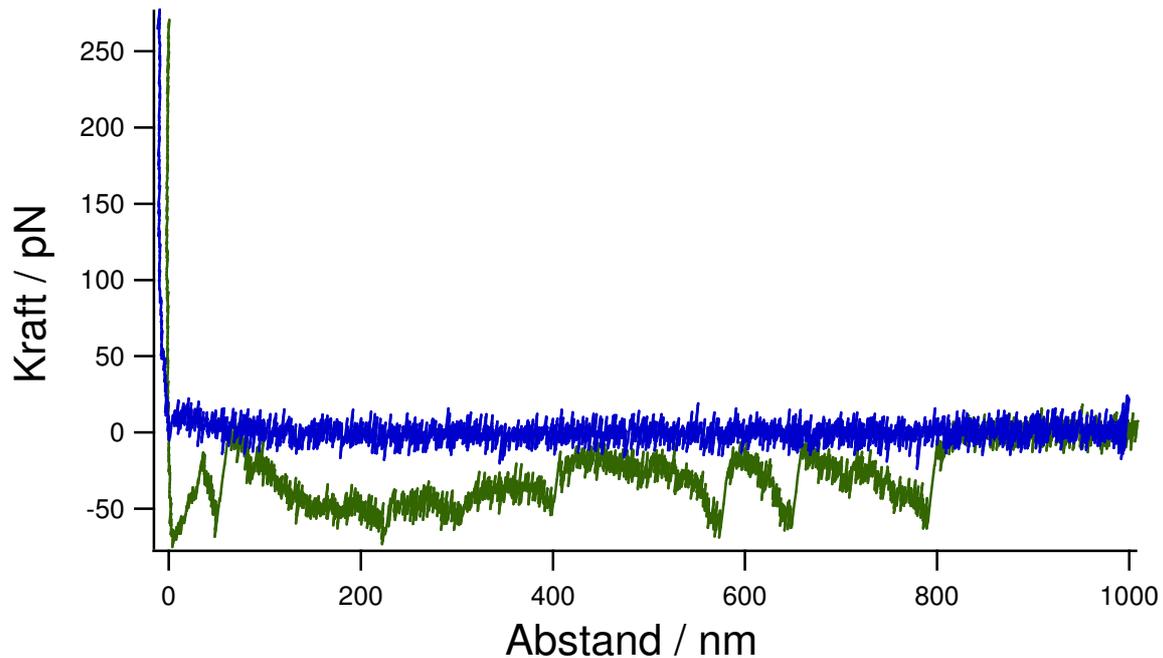


Abb. 4.7 (c): Typische Kraft-Abstands-Kurve, gewonnen aus einem Film von PVP47-Bürsten. Die Kurven zeigen Ereignisse mit unerwartet großen Zugweiten.

Abbildung 4.8 (a) zeigt die Messergebnisse für diese auswertbaren Ergebnisse aus einer Probe mit einem Film von PVP26-Bürsten. Die Ergebnisse lassen auf eine Persistenzlänge von 100 nm schließen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Gerade der minimalen apparenten Persistenzlänge für ein Molekül mit 52 Monomereinheiten in der Seitenkette berechnet wurde. Dies entspricht einem gedanklichen Zugexperiment, bei welchem eine Seitenkette zwischen der Hauptkette und der Spitze und eine weitere zwischen der Hauptkette und der Oberfläche im Zugexperiment gedehnt wird. Dieser Fall erscheint zwar relativ unwahrscheinlich, würde die erhaltenen Messdaten aber genau beschreiben.

Abbildung 4.8 (b) zeigt ein Histogramm der Daten. Es ist zu erkennen, dass die Bestimmung der Persistenzlänge mittels einer statistischen Mittelwertbildung nicht geeignet ist, um die Persistenzlänge zu bestimmen. Da die Persistenzlänge mit der Konturlänge skaliert, erhält man keine Normalverteilung der Daten. Eine statistische Mittelwertbildung, die in der Literatur für die Bestimmung von Persistenzlängen aus Kraft-Abstands-Kurven Standard ist [17], ist in diesem Fall also nicht sinnvoll.

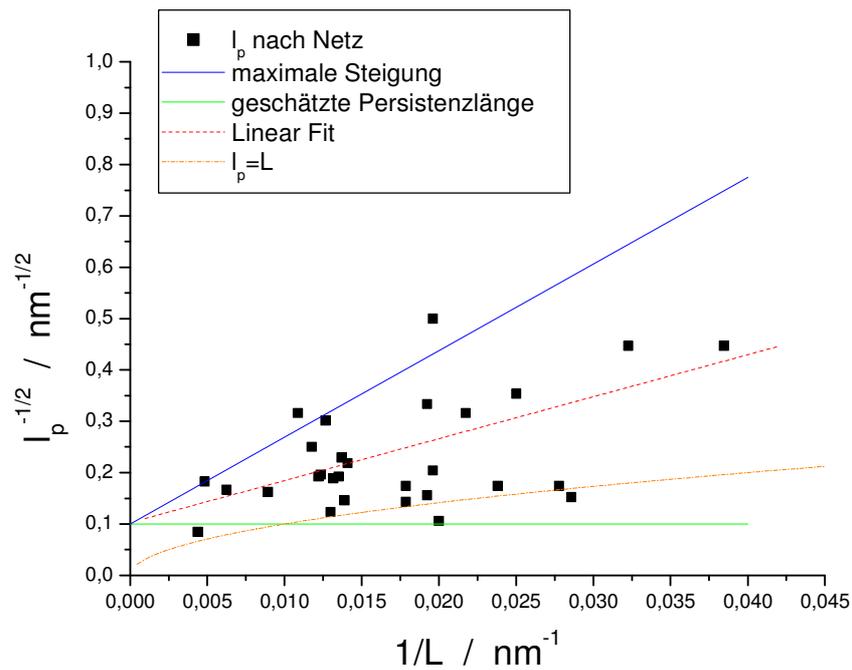


Abb. 4.8 (a): Experimentelle Bestimmung der Persistenzlänge aus einem Film von PVP26-Bürsten. Verwendete Parameter: $l_{p1} = 100 \text{ nm}$, $l_{p2} = 1 \text{ nm}$, $L_2 = 13 \text{ nm}$.

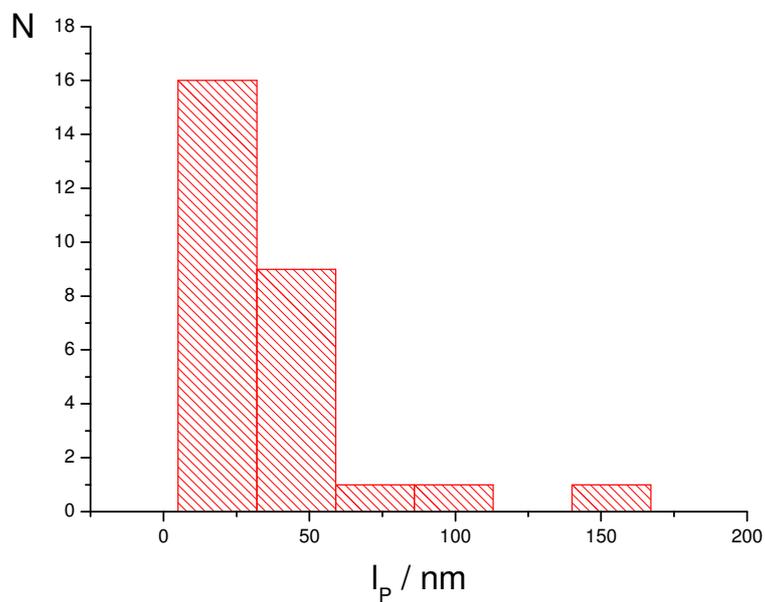


Abb. 4.8 (b): Histogramm der Persistenzlängen von in einem Film organisierten PVP26-Bürsten.

Abbildung 4.9 (a) zeigt die analoge Auftragung für PVP26-Einzelmoleküle, wobei zu erkennen ist, dass bei dem verwendeten Force-Mapping-Verfahren bei der automatischen Auswahl der Messkurven mit Zugereignis Moleküle mit einer größeren Konturlänge selektiert werden. Die Kurven mit einer kleinen Konturlänge konnten nicht ausgewertet werden, da ihr Abstand zum beim Experiment mit Einzelmolekülen durch Adsorptionseffekte mit der freien Oberfläche entstehenden Snap Off, zu gering war.

Wie aus den Geraden der maximalen und der minimalen apparenten Persistenzlänge zu erkennen ist, ist der Einfluss der relativ kurzen Seitenketten auf diese vergleichsweise langen Polymerbürsten gering. Die erhaltenen Messwerte liegen zum Teil außerhalb der ermittelten Begrenzungen, was vermutlich an der normalen statistischen Streuung liegt. Nimmt man bei dem untersuchten Bereich einen vernachlässigbaren Einfluss der Seitenketten und somit keine Konturlängenabhängigkeit der Persistenzlänge an, kann die Persistenzlänge wie in der Literatur üblich durch ein Histogramm der ermittelten Messwerte bestimmt werden. Abbildung 4.9 (b) zeigt das Histogramm der PVP26-Einzelmoleküle. Die erhaltenen Messwerte sind normal verteilt, was der eingezeichnete Gauss-Fit (blau) bestätigt.

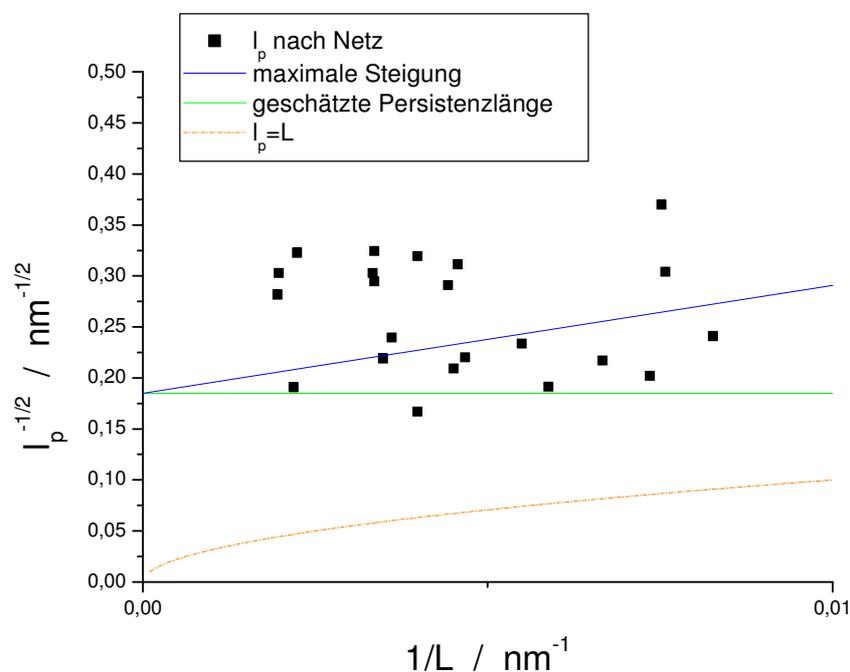


Abb. 4.9 (a): Experimentelle Bestimmung der Persistenzlänge von isolierten PVP26-Bürsten.

Verwendete Parameter: $l_{p1} = 30 \text{ nm}$, $l_{p2} = 1 \text{ nm}$, $L_2 = 13 \text{ nm}$.

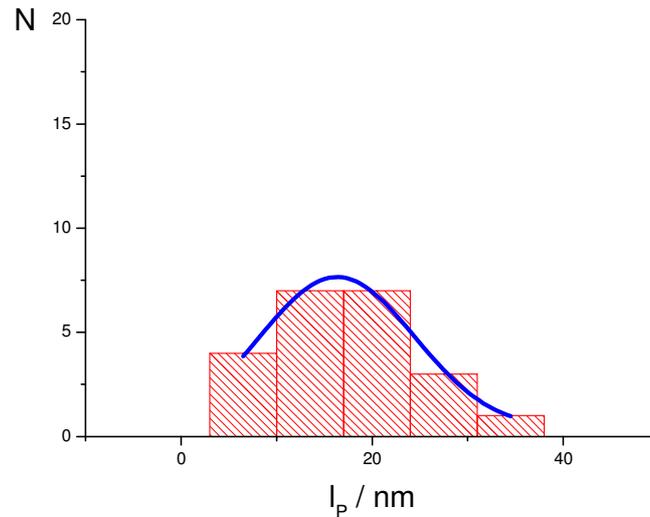


Abb. 4.9 (b): Histogramm der Persistenzlängen von isolierten PVP26-Bürsten. Eingezeichnet ist der Gauss-Fit der erhaltenen Verteilung.

Durch die Mittlung der Messwerte ohne Berücksichtigung des Seitenketteneinflusses erhält man eine Persistenzlänge von 16,7 nm. Die Auswertung mit der Berücksichtigung des Seitenketteneinflusses führt wie in Abbildung 4.9 (a) gezeigt zu einem Ergebnis von ca. 30 nm. Beide Werte liegen deutlich unter dem aus den Experimenten mit Filmen ermittelten Wert von 100 nm.

Zum direkten Vergleich sind die erhaltenen Messwerte der Einzelmoleküle und die Daten aus dem Polymerfilm in Abbildung 4.10 gemeinsam aufgetragen. Man erkennt einen klaren Unterschied im Wertebereich der auftretenden Messergebnisse.

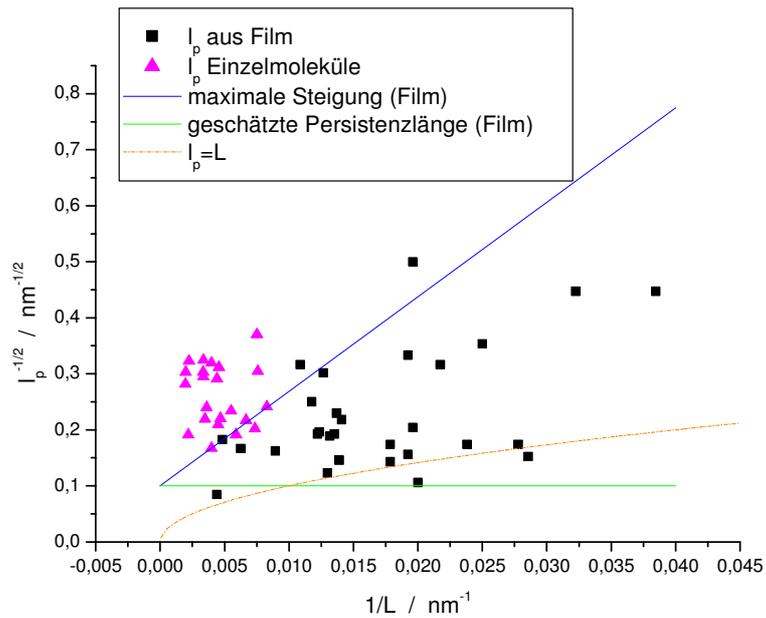


Abb. 4.10: Vergleich der Messwerte für PVP26-Bürsten aus einem Film und für isolierte Einzelmoleküle. Verwendete Parameter: $l_{p1} = 100 \text{ nm}$, $l_{p2} = 1 \text{ nm}$, $L_2 = 13 \text{ nm}$.

Der Unterschied in den Persistenzlängen durch die Messung aus Filmen tritt also auch bei zylindrischen Bürstenpolymeren mit PVP-Seitenketten auf, was vermuten lässt, dass dieses Phänomen bei allen Polymerbürsten auftritt. Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob diese Beobachtung auch bei flexiblen Polymeren gemacht werden kann.

4.3.4 Persistenzlängenbestimmung von linearen Polymeren

Die Persistenzlängenbestimmung von linearen Polymeren ist in der Literatur weit verbreitet, einen umfangreichen Übersichtsartikel findet man von Butt et al.[14], wobei die Experimente aus praktischen Gründen in der Regel aus Polymerfilmen durchgeführt werden. Tatsächlich erweisen sich Force-Mapping-Experimente mit Proben, die durch Spincoating von stark verdünnten ($c = 0,01$ mg/ml) PNIPAM-Lösungen auf Mica hergestellt wurden, als schwierig. Mit kommerziell erhältlichem PNIPAM ($M_w = 20000 - 25000$ g/mol, Herstellerangabe) in Wasser wurden keine auswertbaren Kraftkurven erhalten, da wegen der Wechselwirkung zwischen dem Cantilever und der Oberfläche Ereignisse kurzer Moleküle nicht auswertbar sind. Erst höhermolekulare Polymere ($M_w = 180000$ g/mol, $M_w/M_n = 1.60$) führten zu auswertbaren Kraft-Abstands-Kurven.

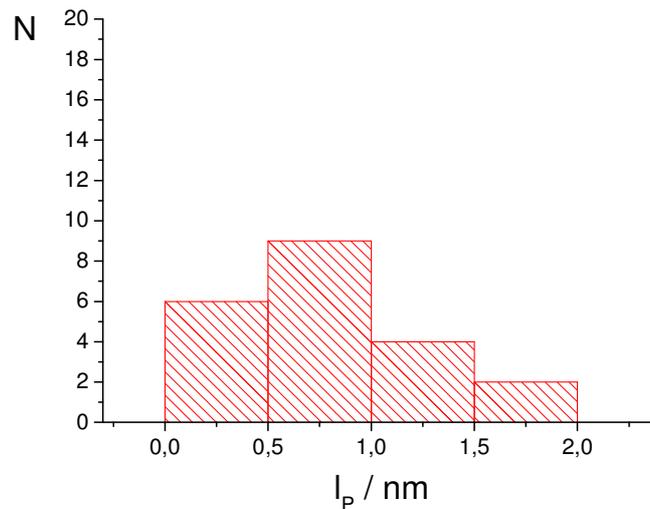


Abb. 4.11 (a): Histogramm der Persistenzlängen von PNIPAM-Einzel-molekülen.

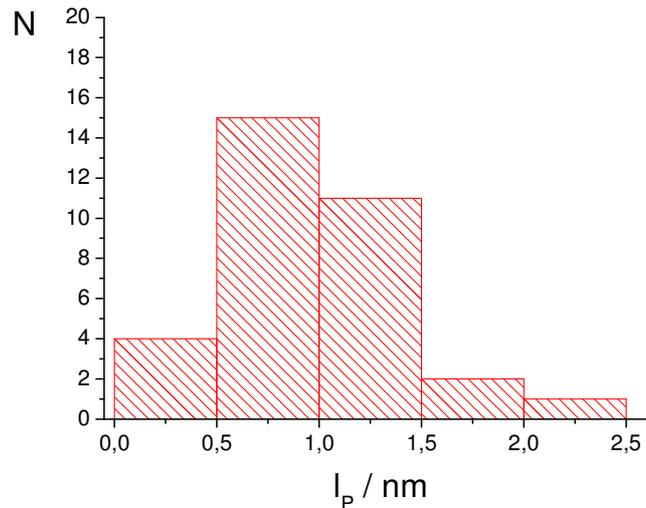


Abb. 4.11 (b): Histogramm der Persistenzlängen von in einem Film organisiertem linearem PNIPAM.

In Abbildung 4.11 (a) sieht man die Verteilung der Persistenzlängen der einzelnen PNIPAM-Polymere. Der Mittelwert der Ergebnisse liegt bei $l_p = 0,88$ nm. Die Vergleichsmessung aus einem Film desselben linearen PNIPAM führt bei einer ähnlich großen Stichprobe zu einem Mittelwert von $l_p = 0,89$ nm (Abbildung 4.11 (b)). Ein Literaturwert für die Persistenzlänge von linearem PNIPAM in Wasser ist nicht bekannt. Ähnliche Polymere weisen in guten Lösungsmitteln in guter Übereinstimmung mit den Befunden typischerweise Persistenzlängen von ein bis zwei Nanometern auf [18].

Bei einem linearen Polymer macht es also keinen Unterschied, ob das Experiment mit einzelnen Molekülen oder aus einem Film von Molekülen durchgeführt wird. Dennoch sollte bei jedem Experiment mit einer neuen Molekülart getestet werden, ob die sehr viel einfachere Methode der Messung aus Filmen nicht zu falschen Ergebnissen führt.

4.3.5 Persistenzlängenbestimmung von zylindrischen Bürstenpolymeren verschiedener Seitenkettenlänge

Eine wichtige Fragestellung im Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften der zylindrischen Bürstenpolymere ist der Einfluss der Seitenkettenlänge auf die Persistenzlänge der Polymakromomere. Durch Streumethoden haben Zhang et al. [19] gezeigt, dass die Persistenzlängen von PS-Bürsten in Toluol proportional zur Seitenkettenlänge zunehmen. Ihre Daten zeigen, dass eine Verdopplung der Seitenkettenlänge zu einer Verdopplung bis Verdreifachung der Persistenzlänge führt.

Eine Untersuchung dieser Beobachtung mittels Rasterkraftmikroskopie ist nicht bekannt. Diese könnte jedoch von Vorteil sein, da bei einem solchen Experiment kleinere Probenmengen als bei einem Streuexperiment notwendig sind.

In Kapitel 4.3.3 wurde die Persistenzlänge von isolierten PVP26-Bürstenpolymeren bestimmt (vergleiche Abbildungen 4.9 (a) und 4.9 (b)). Die Abbildungen 4.12 (a) und 4.12 (b) zeigen die analogen Auftragungen für ein Polymakromonomer ($M_w = 4,2 * 10^6$ g/mol, $M_w/M_n = 5,2$), dessen Seitenketten aus 47 PVP-Monomereinheiten aufgebaut sind. Der Quaternisierungsgrad beträgt 80%, was zu einer Molmasse von $9,7 * 10^6$ g/mol führt. Wie in Abbildung 4.12 (a) zu erkennen ist, wirken sich die längeren Seitenketten bei den zusätzlich kürzeren Polymeren stark auf die apparente Persistenzlänge aus. Die Messdaten werden gut durch die beiden begrenzenden Geraden beschrieben. Man kommt zu einem Ergebnis von ca. 45 nm.

Das in Abbildung 4.12 (b) dargestellte Histogramm der erhaltenen Persistenzlängen entspricht erwartungsgemäß keiner Normalverteilung, da die Persistenzlänge von der Moleküllänge abhängt. Die zu Abbildung 4.9 (b) analoge Auftragung ist also ungeeignet um eine Persistenzlänge für die Polymerbürsten zu bestimmen.

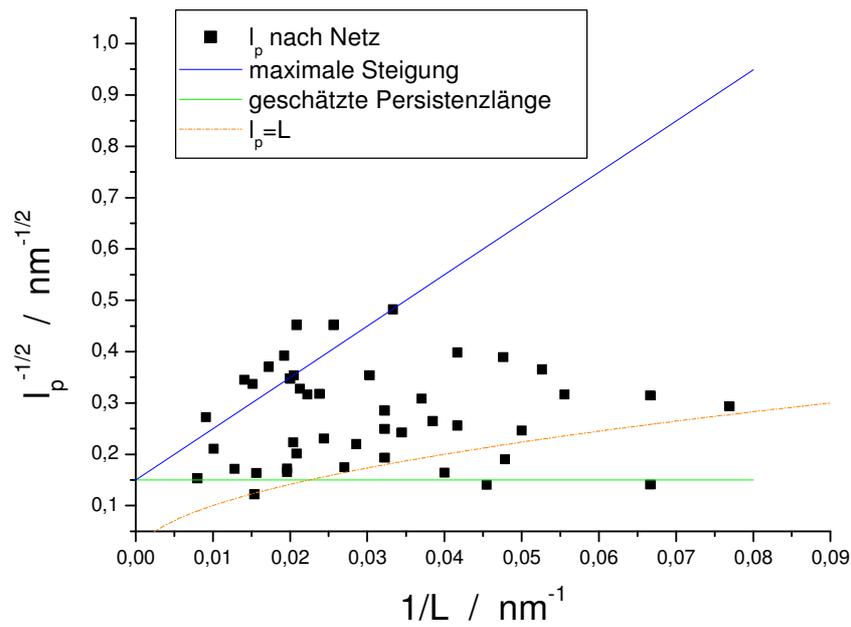


Abb. 4.12 (a): Experimentelle Bestimmung der Persistenzlänge von isolierten PVP47-Bürsten. Verwendete Parameter: $l_{p1} = 45 \text{ nm}$, $l_{p2} = 1 \text{ nm}$, $L_2 = 12 \text{ nm}$.

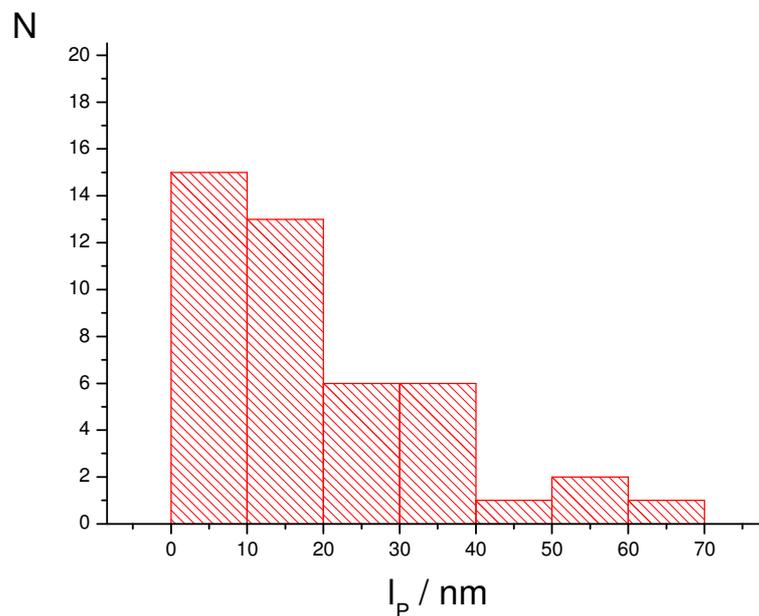


Abb. 4.12 (b): Histogramm der Persistenzlängen von isolierten PVP47-Bürsten

Im Vergleich zeigt die PVP47-Bürste also eine Persistenzlänge von 45 nm gegenüber einer Persistenzlänge von 20 – 30 nm bei der Probe PVP26 (Vergleiche Kapitel 4.3.3). Dies

bestätigt den zu erwartenden Trend und liegt in der Größenordnung der von Zhang et al. beobachteten Änderungen für PS-Bürsten in Toluol.

4.3.6 Zugexperimente an PVP-Bürsten mit verschiedenen Quaternisierungsgraden

Da PVP nicht wasserlöslich ist, kann das AFM-Experiment nur durchgeführt werden, wenn die Polymakromonomere mit PVP-Seitenketten zunächst quaternisiert werden. Der Quaternisierungsgrad und damit die Löslichkeit der Polymerbürsten sollte ebenfalls einen Einfluss auf die Persistenzlänge haben, was M. Beer für lineares PVP gezeigt hat [20].

Wie von N. Heimann in seiner Diplomarbeit gezeigt wurde [21], kann der Quaternisierungsgrad von PVP aus einem IR-Spektrum ermittelt werden, wenn man die Absorption bei 1625 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} vergleicht. Abbildung 4.13 zeigt die von Heimann hierzu erstellte Kalibrationsgerade. Heimann zeigt im weiteren, dass diese mit linearem PVP erstellte Kalibrierung auch für PVP-Bürsten gültig ist, wobei diese typischerweise ca. 10% kleinere Werte für $A(1625)/A(1590)$ aufweisen.

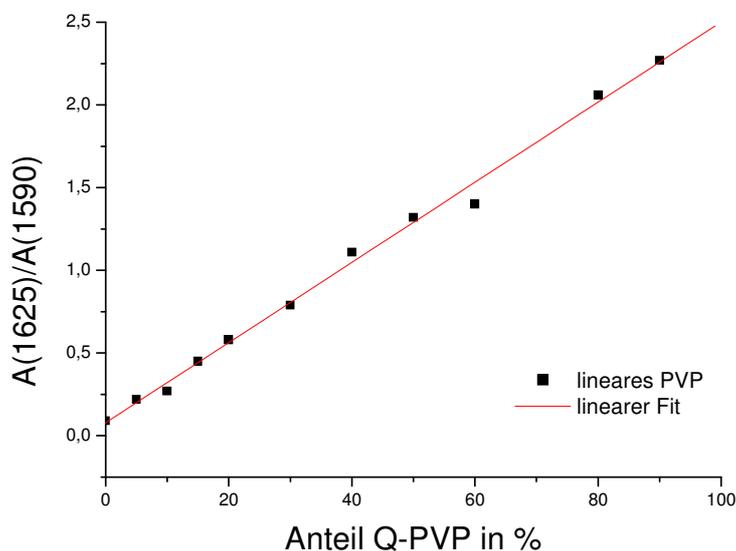


Abb. 4.13: Kalibrationsgerade zur Ermittlung des Quaternisierungsgrades von PVP.

Um den Einfluss des Quaternisierungsgrades auf die Persistenzlänge zu untersuchen, wurde ein zylindrisches Bürstenpolymer mit PVP47-Seitenketten ($M_w = 4,2 \cdot 10^6\text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 5,2$) nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren [20] mit zwei verschiedenen

Verhältnissen von Polymer und Benzylbromid quaternisiert. Tabelle 4.1 zeigt die Verhältnisse der Edukte sowie die Ergebnisse der Bestimmung des Quaternisierungsgrades.

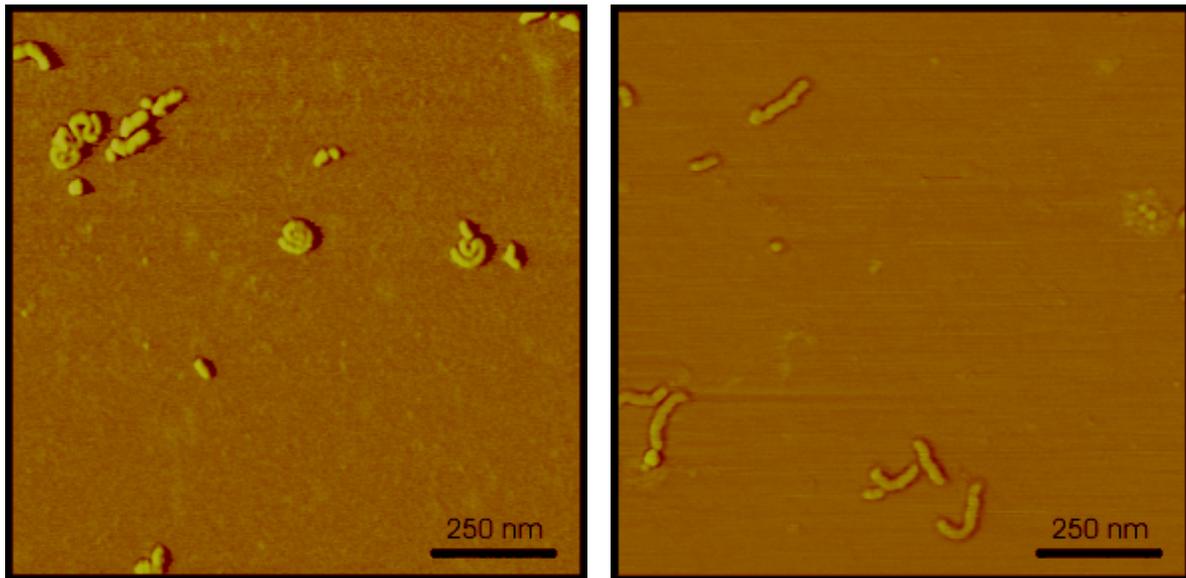
PROBE	PVP47Q40	PVP47Q80
molares Verhältnis der Edukte Polymer : Benzylbromid	1:0.4	1:0.8
Verhältnis der IR-Adsorptionspeaks A(1625)/A(1590)	1,15	1,75
Tatsächlicher Quaternisierungsgrad	ca .45%	ca. 75%

Tabelle 4.1: Charakterisierung der hergestellten quaternisierten PVP47-Proben.

Durch die beiden Quaternisierungen ergeben sich tatsächliche Molmassen von $6,9 \cdot 10^6$ g/mol für das Polymer PVP47Q40 und $9,7 \cdot 10^6$ g/mol für PVP47Q80.

Die in Kapitel 4.3.3 untersuchten PVP26-Bürsten wurden von D. Störkle mit Ethylbromid quaternisiert [22]. Wie in dieser Arbeit gezeigt, beträgt der Quaternisierungsgrad 47%.

Abbildung 4.14 zeigt AFM-Aufnahmen der beiden PVP47-Proben. Es ist zu erkennen, dass die Polymakromomere der Probe PVP47Q40 beim Eintrocknen kollabieren. Diese Beobachtung entspricht dem bereits in Kapitel 3.3.5 beschriebenen Effekt, dass eine Veränderung der Wechselwirkung des Polymers mit der Oberfläche zu einer oberflächeninduzierten Konformationsänderung führen kann. Die Abbildungen zeigen somit, dass die beiden Polymerbürsten einen unterschiedlichen Quaternisierungsgrad aufweisen, da sie unterschiedlich stark mit dem Substrat wechselwirken.



Quaternisierungsgrad 40%

Quaternisierungsgrad 80%

Abb. 4.14: AFM-Phasenbilder der verwendeten PVP47-Bürsten mit verschiedenen Quaternisierungsgraden. Gemessen wurden getrocknete Proben an Luft.

Bei der Probe PVP47Q80 handelt es sich um die in Kapitel 4.3.5 untersuchten Polymere.

Die Kraft-Abstands-Experimente der einzelnen PVP47Q40-Polymere in Wasser zeigen überraschende Ergebnisse. Die Polymere weisen unquaternisiert eine mittlere Molmasse von $4,2 \cdot 10^6$ g/mol auf, was zu einer Konturlänge von ca. 200 nm führen sollte. Die erhaltenen Kraft-Abstands-Kurven wiesen alle Konturlängen zwischen 500 und 2000 nm auf. Auch wenn die Polydispersität der Probe relativ groß ist, sind die ausschließlich zu langen Ereignisse nicht zu erklären. Außerdem sind die bestimmten Persistenzlängen unerwartet hoch. Abbildung 4.15 zeigt eine beispielhafte Messkurve. Die durch den Fit mit Hilfe des Netz-Modells erhaltene Persistenzlänge beträgt 120 nm ($K_0 = 2,7$ nN, $L = 532$ nm).

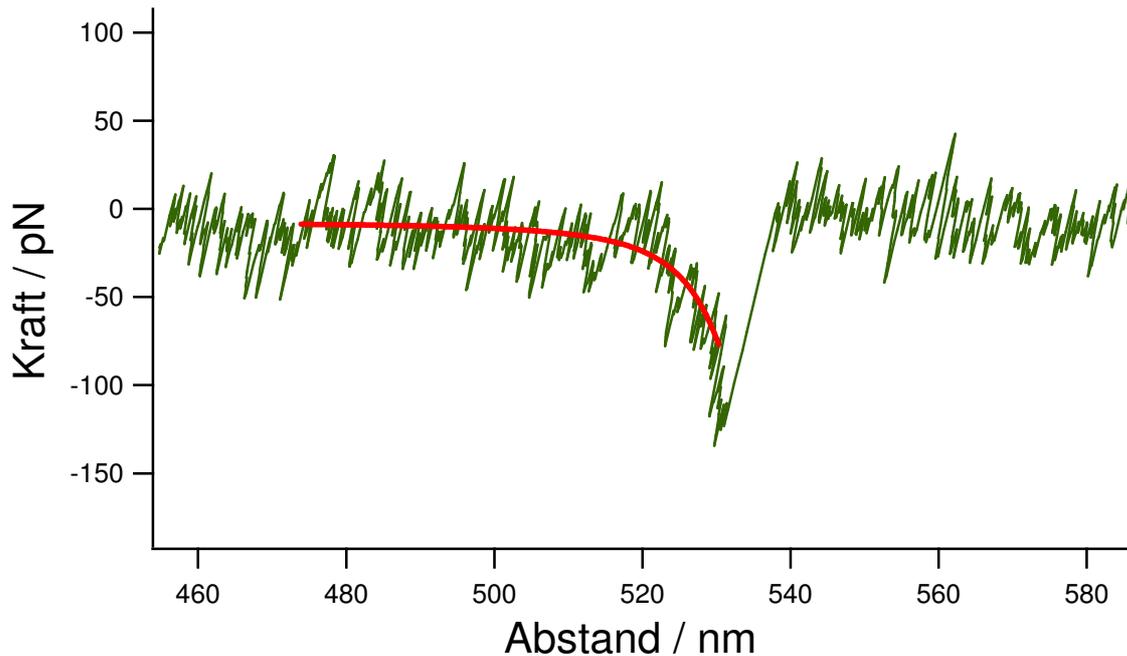


Abb. 4.15: Beispiel einer typischen Kraft-Abstands-Kurve einer Probe mit isolierten PVP47Q40-Bürsten. Eingezeichnet ist der zur Auswertung durchgeführte Fit nach Netz (rot).

Die tatsächliche Persistenzlänge sollte aufgrund der schlechteren Löslichkeit für PVP47Q40 gegenüber PVP47Q80 verkleinert sein. Die tatsächlich auftretenden hohen Persistenz- und Konturlängen erinnern an die Messartefakte der PNIPAM-Bürsten (vergleiche Kapitel 4.3.1), jedoch wurde hier nicht aus einem Film, sondern mit einer Probe mit isolierten Molekülen gemessen.

Es ist unklar, warum bei einer Probe isolierter PVP47Q40-Bürsten so hohe Konturlängen auftreten. Klar ist jedoch, dass durch eine geringere Quaternisierung die Löslichkeit des Polymers reduziert wird, was zu einer Änderung der Wechselwirkung zwischen den Bürsten und der Oberfläche bzw. den Polymeren und der AFM-Spitze führt. Eventuell wird bei diesem Experiment die Wechselwirkung der Polymere mit dem Cantilever so stark, dass dieser mehrere Moleküle aufsammelt und die langen Zugereignisse durch eine Art lokalen Film zwischen der Oberfläche und dem Cantilever entstehen.

4.3.7 Grenzen des Experiments: Bürsten mit langen Seitenketten

Im weiteren wurde das Force-Mapping-Experiment mit wasserlöslichen Bürstenpolymeren mit PEO-Seitenketten durchgeführt. Die Beschreibung der Synthese und die Charakterisierung dieser Bürsten findet sich in der Literatur [23]. Die verwendeten Polymakromonomere haben 263 oder 469 Monomereinheiten in den Seitenketten (PEO263: $M_w = 29,9 \cdot 10^6$ g/mol, $M_w/M_n = 1,9$; PEO469: $M_w = 11,8 \cdot 10^6$ g/mol, $M_w/M_n = 1,5$) und zeigen unter den bisher beschriebenen Bedingungen keine Zugereignisse. Dies liegt vermutlich an der zu geringen Wechselwirkung zwischen dem chemisch inaktiven PEO und der AFM-Spitze. Nach Experimenten mit verschiedenen Oberflächen und Lösungsmitteln konnten Kraft-Abstands-Kurven der PEO-Bürsten auf Graphit in einer 0,1 mol NaBr Lösung sowie auf Mica in Mesitylen gemessen werden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4.16 (a) und (b) dargestellt. Beide Experimente zeigen Kraftkurven, die Persistenzlängen zwischen 0,5 und 4 nm aufweisen. Im Vergleich zu den Ergebnissen in den vorherigen Kapiteln erscheinen diese Persistenzlängen für zylindrische Bürstenpolymere mit langen Seitenketten zu niedrig. Sie entstehen vermutlich durch das fast ausschließliche Ziehen an einer Seitenkette. Zum Vergleich ist die einfache Seitenkettenlänge in den Abbildungen markiert.

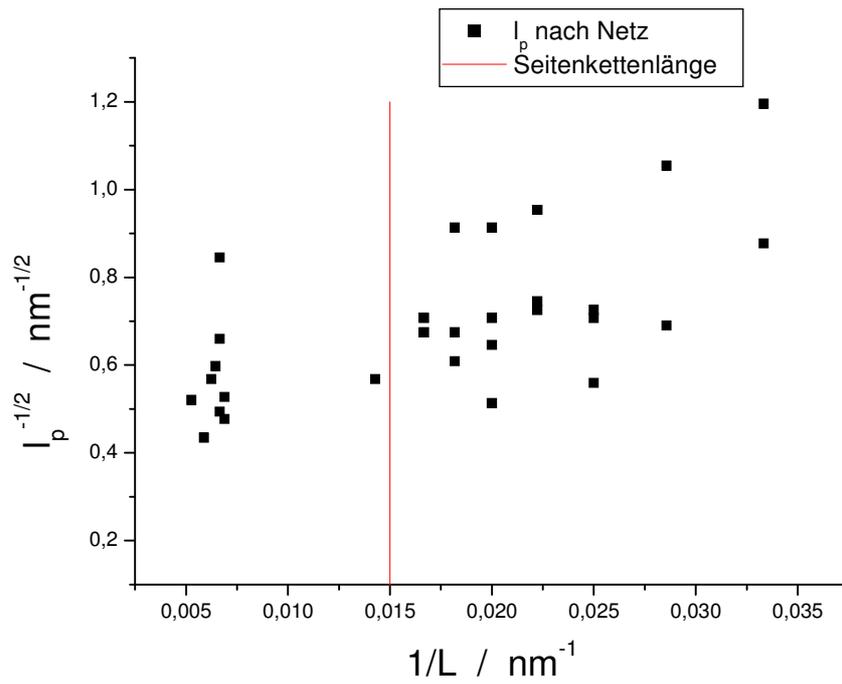


Abb. 4.16 (a): Experimentelle Bestimmung der Persistenzlänge von isolierten PEO263-Bürsten in 0.01 mol/l NaBr in Wasser.

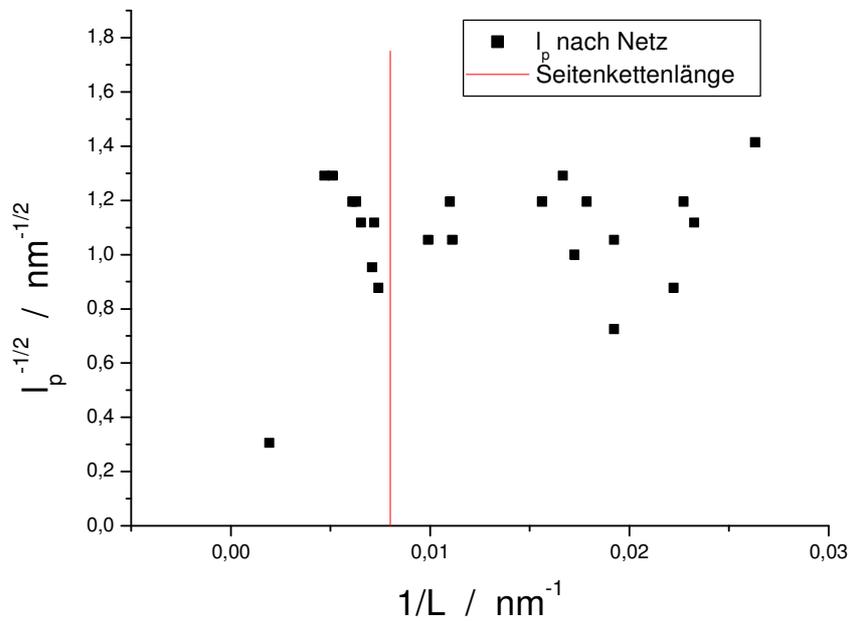


Abb. 4.16 (b): Experimentelle Bestimmung der Persistenzlänge von isolierten PEO469-Bürsten in Mesitylen.

Es wird deutlich, dass das Finden geeigneter experimenteller Bedingungen für die Durchführung eines Force-Mapping-Experiments für einzelne Systeme sehr schwierig sein kann. Da ein erfolgreiches Experiment genauso von der Wechselwirkung des Polymers mit der Oberfläche, wie auch von der Wechselwirkung des Cantilevers mit der Oberfläche und dem Polymer abhängig ist, ist ein Übertragen der geschilderten Beobachtungen auf ein neues System nicht trivial.

4.4 Zusammenfassung

Um die mechanischen Eigenschaften von semiflexiblen Polymermolekülen zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit erstmals mittels Rasterkraftmikroskopie der systematische Einfluss der Probenpräparation, der Seitenkettenlänge und der Lösemittelqualität auf die Persistenzlänge von zylindrischen Polymerbürsten untersucht.

Es wurde gezeigt, dass die Kraft-Abstands-Experimente aus Filmen gegenüber den Experimenten mit einzelnen Molekülen einen signifikanten Unterschied in der Persistenzlängenbestimmung aufweisen können. Dieser Unterschied wurde an zwei unterschiedlichen zylindrischen Bürstenpolymeren beobachtet, er tritt jedoch nicht bei linearen Polymeren auf. Außerdem zeigen die aus Filmen erhaltenen Daten für Polymerbürsten mit langen Seitenketten (50 oder mehr Wiederholungseinheiten) Konturlängen in physikalisch nicht sinnvollen Bereichen. Dies kann für Polymere mit kürzeren Seitenketten nicht beobachtet werden.

Es gelang zu zeigen, dass Polymakromonomere mit längeren Seitenketten erwartungsgemäß auch längere Persistenzlängen aufweisen.

Außerdem wurde der Einfluss des Quaternisierungsgrades und damit der Löslichkeit von PVP-Bürsten auf die Persistenzlänge untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass das beschriebene Experiment mit schlecht löslichen Polymeren zu unerwartet hohen Kontur- und Persistenzlängen führt.

Die Experimente mit Bürsten mit sehr langen Seitenketten eigneten sich nicht zur Bestimmung der Persistenzlänge der Bürsten, da man bei diesen Polymeren nur die Dehnung der Seitenkette beobachtete.

4.5 Experimenteller Teil

4.5.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Folgende Lösungsmittel wurden verwendet: Von der Firma Fluka : Mesitylen p.a

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Wasser wurde mit einem Purelab Plus Ionentauscher der Firma Elga Labwater entionisiert.

Lineares PNIPAM ($M_w = 20000 - 25000$ g/mol) wurde von Sigma-Aldrich bezogen.

PEO-Bürsten wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Koichi Ito, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Japan, bereitgestellt. Die verwendeten PNIPAM-Bürsten wurden von Dr. C. Li in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Schmidt, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, mit Hilfe von ATR-Polymerisation synthetisiert. Makromomere mit PVP-Seitenketten wurden von Dr. Tim Stephan in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Schmidt, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, durch anionische Polymerisation synthetisiert. Das verwendete lineare PNIPAM wurde von Dr. J. Kadam in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Schmidt, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, durch RAFT synthetisiert.

4.5.2 Substrate für AFM-Experimente

Für Messungen auf Mica wurde „Glimmer Hi-Grade-Qualität“ der Firma Plano GmbH, Wetzlar verwendet. Hoch orientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) wurde über die Plano GmbH bezogen.

4.5.3 Probenpräparation für AFM-Experimente

Polymerfilme wurden durch das Plazieren eines Tropfens der verdünnten wässrigen Polymerlösung ($c = 0,1$ g/l) auf frisch gespaltenes Mica hergestellt. Nach einer einstündigen Inkubation wurde die Probe vorsichtig mit Wasser gespült.

Proben mit isolierten Polymeren wurden durch Schleuderbeschichtung („spincoating“) einer verdünnten wässrigen Polymerlösung bei 4000-6000 U/min auf frisch gespaltenes Mica hergestellt. Die Konzentration betrug 0,005 g/l für jede Art von Polymerbürsten und 0,02 g/l für lineares PNIPAM.

4.5.4 Durchführung der AFM-Experimente

Die AFM-Aufnahmen wurden mit einem Dimension 3100 Scanning Probe Microscope der Firma Digital Instruments im Contact Mode aufgenommen. Als Cantilever wurde ein Veeco TR400PSA mit einer Federkonstante von 10 pN/nm verwendet.

Die Kraft-Abstands-Experimente wurden mit einem MFP 3D Mikroskop der Firma Asylum Research durchgeführt. Als Cantilever wurden ein goldbeschichteter BL-RC150-VB-C1 mit einer Federkonstante von 6 pN/nm oder eine Siliziumnitridspitze des Typs OMCL-TR400PSA mit einer Federkonstante von 20 pN/nm, beide von Olympus, verwendet.

Alle Experimente wurden in einer selbstgebauten PTFE-Flüssigkeitszelle durchgeführt.

4.5.5 Quaternisierung von PVP-Bürsten

Das Polymer wurde in einer Konzentration von 10 mg/ml in Nitromethan gelöst. Nach Zugabe der Quaternisierungsreagenz wurde die Reaktionslösung entgast und für 7 Tage bei 60 °C im Ölbad zur Reaktion gebracht. Als Quaternisierungsreagenz wurde die in Kapitel 5.3.6 angegebene Menge Benzylbromid verwendet. Nach Ablauf der Reaktion wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingedunstet und der Rückstand in Nitromethan aufgenommen, um dann bei -78 °C eine 10 %ige Lösung des Polymers in die 15-fache Menge Diethylether einzutropfen. Nach dem Ausfällen wurde der Niederschlag abdekantiert und aus einem geeigneten Lösungsmittel gefriergetrocknet.

4.6 Literatur

- [1] Boal, D., 2002, *Mechanics of the Cell*, Cambridge University Press.
- [2] Liu, X. and G. H. Pollack, 2002, *Biophysical Journal* 83, 2705-2715.
- [3] Kratky, O. and G. Porod, 1949, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 68, 1106-1123.
- [4] Kovac, J. and C. Crabb, 1982, *Macromolecules* 15, 537-541.
- [5] Odijk, T., 1995, *Macromolecules* 28, 7016-7018.
- [6] Livadaru, L., R. R. Netz and H. J. Kreuzer, 2003, *Macromolecules* 36, 3732-3744.
- [7] Zhang, M. and A. H. E. Müller, 2005, *J. Polym. Sci. A* 43, 3461-3481.
- [8] Wintermantel, M., M. Schmidt, Y. Tsukahara, K. Kajiwara and S. Kohjiya, 1994, *Macromol. Rapid Commun.* 15, 279-284.
- [9] Sheiko, S. S. and M. Möller, 2001, *Chem. Rev.* 101(12), 4099-4123.
- [10] Bouchiat, C., M. D. Wang, J.-F. Allemand, T. Strick, S. M. Block and V. Croquette, 1999, *Biophysical Journal* 76, 409-413.
- [11] Bustamante, C., E. Marko, D. Siggia and S. Smith, 1994, *Science* 265, 1599-1600.
- [12] Gunari, N., M. Schmidt and A. Janshoff, 2006, *Macromolecules* 39, 2219-2224.
- [13] Rivetti, C., C. Walker and C. Bustamante, 1998, *J. Mol. Biol.* 280, 41-59.
- [14] Butt, J.-J., B. Cappella and M. Kappl, 2005, *Surface Science Reports* 59, 1-152.
- [15] Zhang, W. and X. Zhang, 2003, *Prog. Polym. Sci.* 28, 1271-1295.
- [16] Dziezok, P., S. S. Sheiko, K. Fischer, M. Schmidt and M. Möller, 1997, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36, 2812-2815.
- [17] Fujii, T., Y.-L. Sun, K.-N. An and Z.-P. Luo, 2002, *Journal of Biomechanics* 35(4), 537-531.
- [18] Brandrup, J. and E. H. Immergut, 1989, *Polymer Handbook*, Wiley.
- [19] Zhang, B., F. Gröhn, J. S. Pedersen, K. Fischer and M. Schmidt, 2006, *Macromolecules* 39, 8440-8450.
- [20] Beer, M., 1996, *Dissertation*, Universität Bayreuth, Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften.

[21] Heimann, N., 2003, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physikalische Chemie.

[22] Störkle, D., 2007, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physikalische Chemie.

[23] Kawaguchi, S., M. Maniruzzaman, K. Katsuragi, H. Matsumoto, K. Ito, N. Hugenberg and M. Schmidt, 2002, *Polymer Journal* 34, 253-260.

Kapitel 5

Zugexperimente in schlechten Lösungsmitteln

5.1 Einleitung

Der Übergang eines Polymermoleküls von einer als zylindrisch oder als Stäbchen beschreibbaren Form hin zu einem Polymerknäuel (coil-globule transition) in verdünnten Lösungen ist in der Literatur schon lange bekannt und wurde von Williams et al. ausführlich beschrieben [1]. Der genaue Mechanismus des Kollaps einzelner Polymere ist sehr kompliziert und wurde für lineares PNIPAM in Wasser von Xu et al. untersucht [2]. Hierbei kollabiert das Polymer bei einer schrittweisen Erhöhung der Temperatur in zwei Schritten zu einem Knäuel. Eine weitere Erhöhung führt zur intermolekularen Aggregation des Polymers [3]. Li et al. zeigten, dass zylindrische Bürstenpolymere mit PNIPAM-Seitenketten bei einer Verschlechterung des Lösungsmittels ebenfalls zunächst einzeln kollabieren, ohne dabei Aggregate zu bilden [4]. Diese sphärisch kollabierten PNIPAM-Bürsten konnten durch Lichtstreuung und AFM-Aufnahmen nachgewiesen werden.

Dehnungskurven von kollabierten Bürstenpolymeren wurden bereits 1991 von Halperin et al. theoretisch beschrieben [5]. Das hierbei entwickelte Modell ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Halperin geht davon aus, dass beim Dehnen einer kollabierten Bürste diese zunächst deformiert wird ($A \rightarrow B$), was übertragen auf eine Kraft-Abstands-Kurve zu einem Anstieg der Kraft führt. Im weiteren Verlauf des Experiments werden einzelne Glieder der Bürste aus dem Knäuel gezogen, wofür für jedes Glied immer wieder dieselbe Kraft

aufgebracht werden muss ($B \rightarrow C$). Diese konstante Kraft bedeutet ein Plateau in der Kraft-Abstands-Kurve. Wenn das ganze Knäuel auseinander gezogen wurde, wird schließlich die Bürste gedehnt ($C \rightarrow D$), was zu einer erneuten Zunahme der Kraft führt.

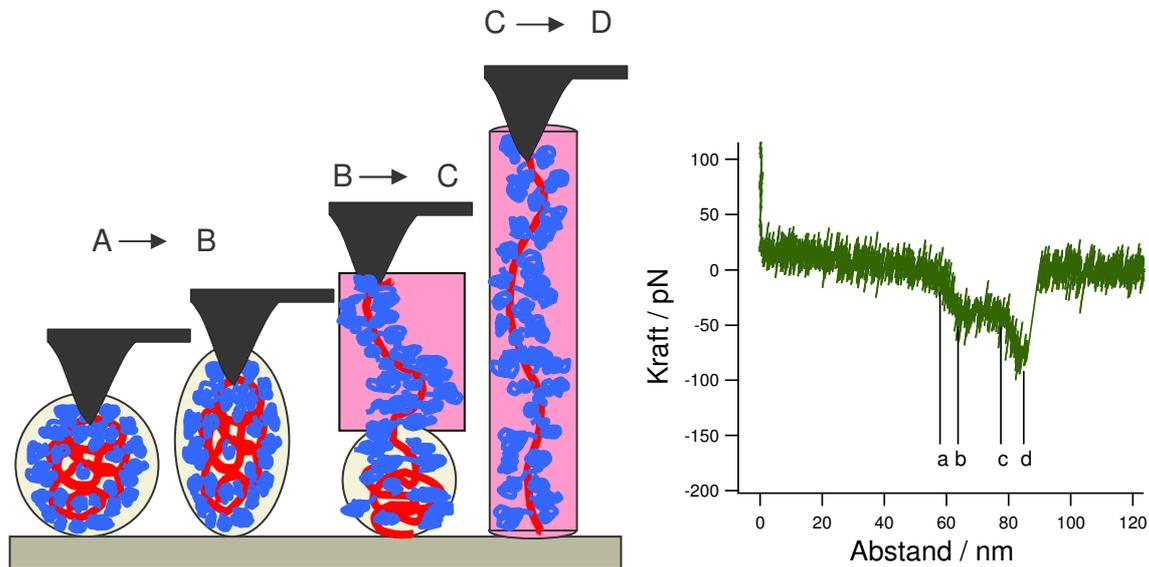


Abb. 5.1: Schematische Beschreibung eines Kraft-Abstands-Experiments in einem schlechten Lösungsmittel. Grundlage ist das Modell nach Halperin.

Gunari zeigte in seiner Doktorarbeit, dass auch zylindrische Bürstenpolymere mit PNIPAM-Seitenketten in schlechten Lösungsmitteln solche Plateaus zeigen [6]. Mit der Hilfe von Fly-Fishing-Experimenten detektierte er ein Plateau sowohl in der Trace als auch in der Retrace sowie eine Hysterese zwischen diesen beiden Kurven. Diese Beobachtung wurde von Gunari nicht hinsichtlich der Gültigkeit des von Halperin postulierten Modells untersucht. Außerdem beobachtete er Kurven ohne Hysterese, ohne den Ursprung dieses Effekts zu erklären.

5.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es daher, die bislang bekannten Beobachtungen für PNIPAM-Bürsten zu reproduzieren und die Gültigkeit des oben beschriebenen Modells nach Halperin für das vorliegende Experiment zu untersuchen. Im Weiteren soll durch die Variation relevanter Parameter, wie der Lösungsmittelqualität oder der Zuggeschwindigkeit, die Ursache der Plateaus aufgeklärt werden.

Um die Gültigkeit der Beobachtungen für andere Systeme zu überprüfen, soll das Experiment auf weitere Polymere, wie andere thermoresponsive Bürsten oder thermoresponsive flexible Polymere übertragen werden. Außerdem soll untersucht werden, wie sich das Phänomen der Plateaus in den Kraft-Abstands Kurven bei einem mehrfachen, aufeinander folgenden Dehnen eines Polymers verändert.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Kraft-Abstands-Experimente von PNIPAM-Bürsten in schlechten Lösungsmitteln

Wie von Gunari beschrieben, wurden für die Durchführung der nachfolgenden Experimente Proben verwendet, auf welchen das Polymer als Film vorlag. Hierzu wurde zunächst eine verdünnte Lösung des Polymakromonomers für eine Stunde auf frisch gespaltenes Mica gegeben. Anschließend wurde die Probe vorsichtig gespült. Die erhaltenen Filme sind unter Wasser stabil und können bei Raumtemperatur oder bei 40°C vermessen werden.

Abbildung 5.2 (a) zeigt eine typische Kraft-Abstands-Kurve aus einem Film von zylindrischen Bürstenpolymeren mit PNIPAM-Seitenketten bei 20°C. Die Synthese und genaue Charakterisierung des Polymers wird in der Literatur beschrieben [4]. Abbildung 5.2 (b) zeigt eine identische Probe, wobei das Zugexperiment bei 40°C durchgeführt wurde. In diesem Fall tritt ein Plateau in der Kraftkurve auf. Es macht keinen Unterschied, ob man den Film bei Raumtemperatur oder, wie von Gunari beschrieben, oberhalb der LCST erstellt. In beiden Fällen zeigen die Kraftkurven bei 20°C keine Plateaus, während bei 40°C Plateaus auftreten.

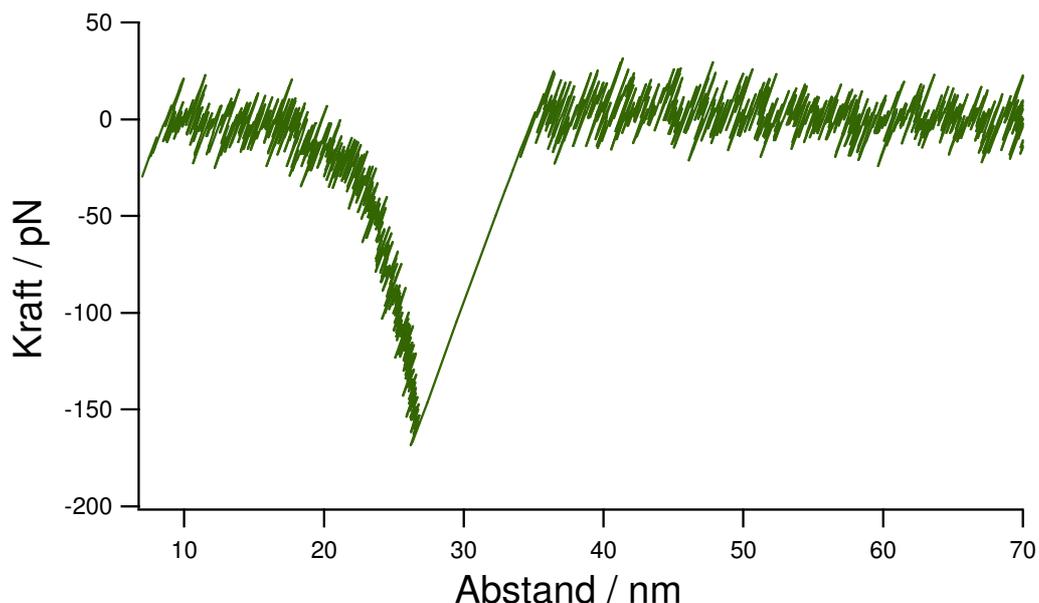


Abb. 5.2 (a): Typische Kraft-Abstands-Kurve einer PNIPAM-Bürste bei 20°C.

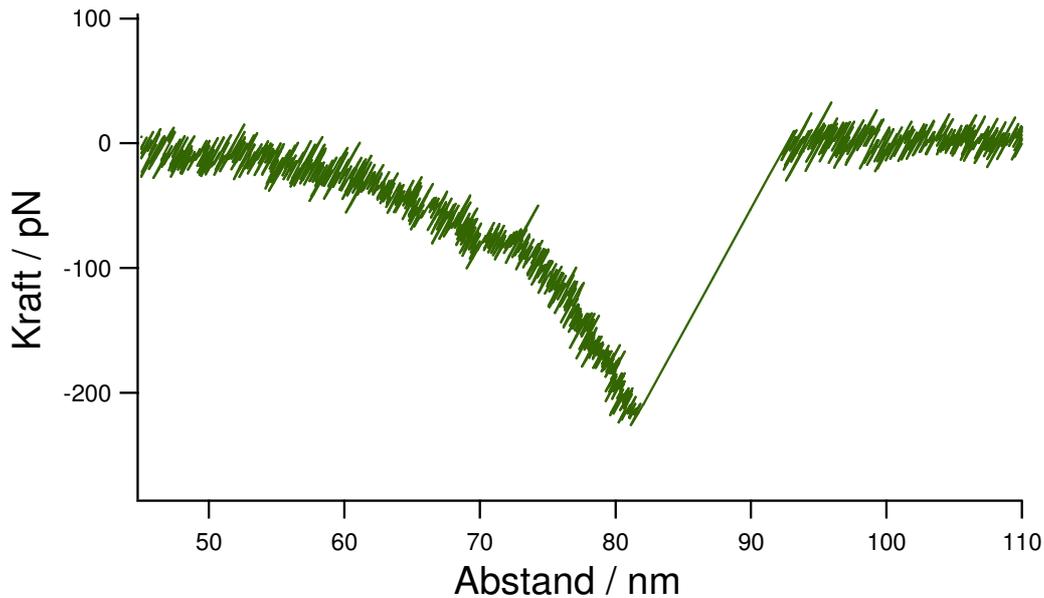


Abb. 5.2 (b): Typische Kraft-Abstands-Kurve einer PNIPAM-Bürste bei 40°C.

5.3.2 Fly-Fishing-Experimente von PNIPAM-Bürsten in schlechten Lösungsmitteln

Fly-Fishing-Experimente sind in der Literatur weit verbreitet. Es handelt sich um eine Methode, mit deren Hilfe so genannte Multistretching-Ereignisse, also das gleichzeitige Ziehen an mehr als einem Molekül, vermieden werden können [7]. Zum Beispiel verwenden Shi et al. diese Technik, um Poly(p-Phenylene)-Dendrimere in THF zu untersuchen [8]. Dabei beobachten sie keine Hysterese zwischen der Dehnung (Trace) und der folgenden Relaxation (Retrace), was sie auf ein Experiment unter Gleichgewichtsbedingungen zurückführen.

Fly-Fishing-Experimente bieten also eine Möglichkeit, die mechanischen Eigenschaften eines einzelnen Moleküls aus einem Film des Polymers zu gewinnen. Außerdem kann neben der Dehnung (Trace) auch die Relaxation (Retrace) des identischen Moleküls beobachtet werden. Abbildung 5.3 (a) zeigt eine typische Fly-Fishing-Kurve einer PNIPAM-Bürste bei 20°C. Abbildung 5.3 (b) zeigt eine Fly-Fishing-Kurve einer solchen Polymerbürste oberhalb der LCST.

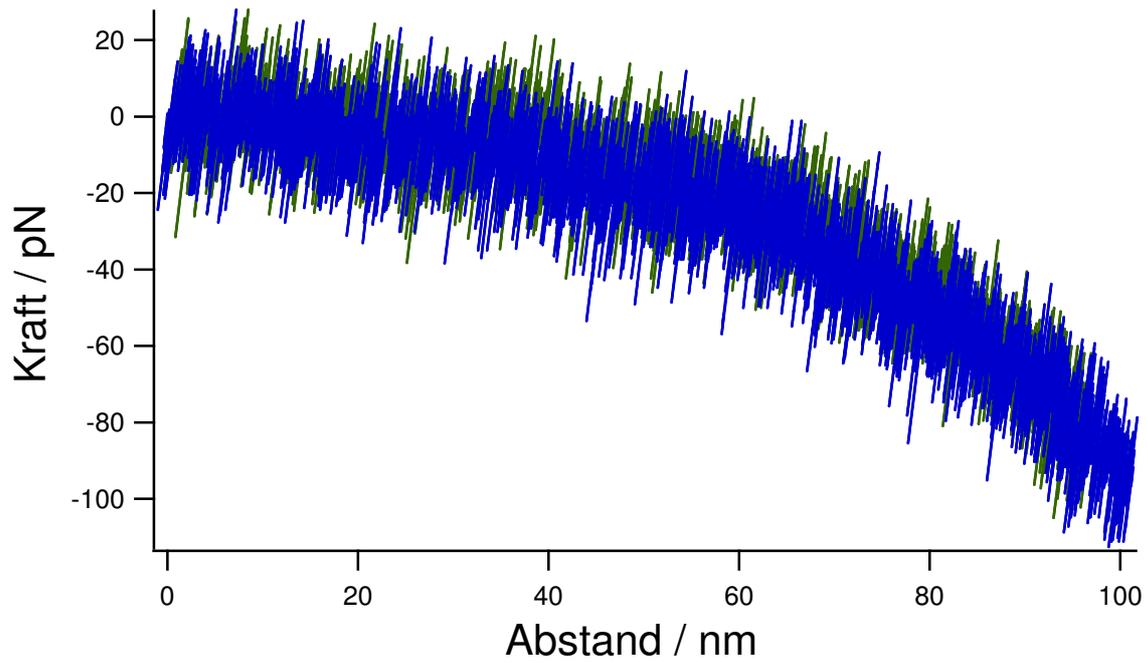


Abb.: 5.3 (a): Typische Fly-Fishing-Kurve einer PNIPAM-Bürste bei 20°C.

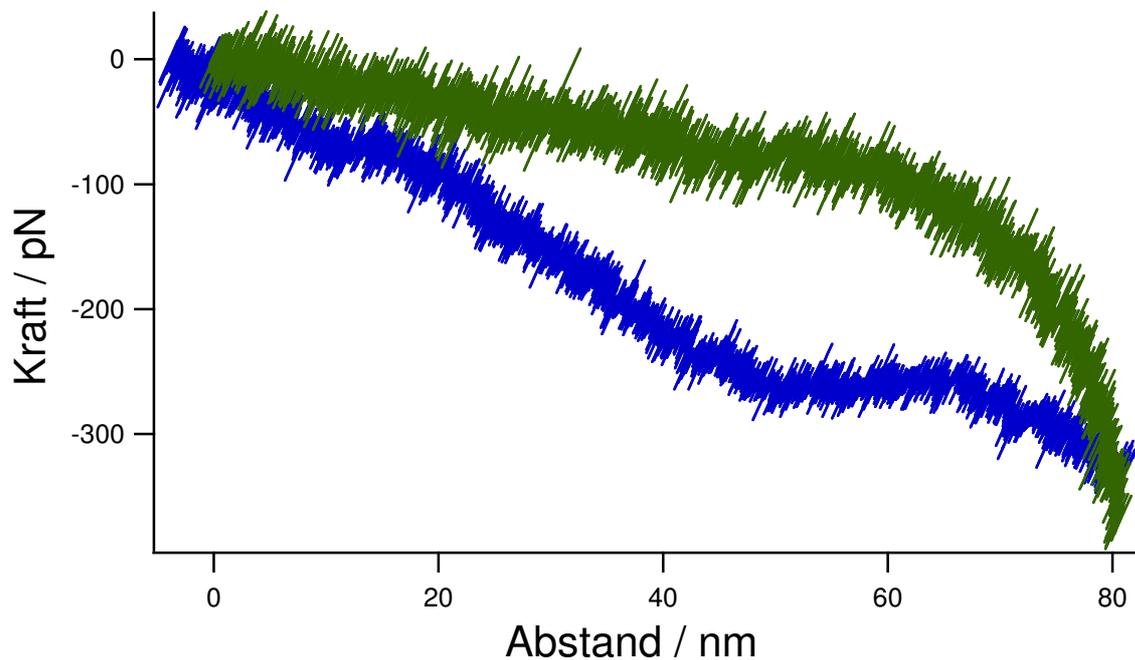


Abb.: 5.3 (b): Typische Fly-Fishing-Kurve einer PNIPAM-Bürste bei 40°C.

Bei dem Experiment im schlechten Lösungsmittel erkennt man deutlich ein Plateau in der Trace (blau), also der Dehnungskurve des Polymers.

Das Auftreten solcher Bereiche konstanter Kraft in Dehnungskurven ist in der Literatur bekannt. Als Ursache sind verschiedene molekulare Ereignisse unterschiedlicher Natur, wie die Entfaltung von RNA [9], der Sessel/Wanne Konformationsübergang von Polysacchariden [10], das Abwickeln einer helicalen Xanthan-Struktur [11] oder für das Ziehen an linearen Polymeren in schlechten Lösungsmitteln [12; 13] verantwortlich. Im Fall der PNIPAM-Bürsten können die auftretenden Plateaus dem Entfalten der Polymerbürsten zugeschrieben werden.

Die Retrace (grün) zeigt ebenfalls einen Bereich mit einer konstanten Kraft, was auf eine Art Rückfaltung der Bürste hindeutet. Ein solches Verhalten wurde von Collin et al. für die Faltung von RNA [9] und von Gunari et al. für die Entfaltung von linearem Polystyrol beschrieben [13].

Außerdem bilden Trace und Retrace eine Hysterese, was bedeutet, dass die Entfaltung des Polymers mehr Energie benötigt als bei der Rückfaltung gewonnen wird. Dies könnte bedeuten, dass das Polymer in einer energetisch ungünstigeren Art rückgefaltet wird. Auf jeden Fall zeigt es, dass das Experiment nicht im Gleichgewichtszustand durchgeführt wird.

Um die Ursache des Plateaus besser verstehen zu können, wurde im weiteren der Einfluss der Temperatur sowie der Zuggeschwindigkeit auf die Plateaukraft, also die Kraft bei welcher das Plateau in dem Kraft-Abstands-Experiment auftritt, untersucht. Abbildung 5.4 zeigt die durch Fly-Fishing-Experimente von PNIPAM-Bürsten in Wasser ermittelten Plateaukräfte für Temperaturen zwischen 37,5°C und 42,5°C. Das untersuchte Temperaturfenster ist hierbei sehr klein, da man aus experimentellen Gründen nicht bei höheren Temperaturen arbeiten kann. Bei höheren Temperaturen würden die Lösungsmitteldämpfe die Elektronik des Rasterkraftmikroskops beschädigen. Nach unten hin werden die Experimente durch die LCST begrenzt, wobei ein deutlicher Abstand zu der LCST von linearem PNIPAM von 32 °C [14] gewählt wurde, um mögliche Effekte durch einen unvollständigen Kollaps auszuschließen. Die Experimente zeigen keinen Einfluss der Temperatur auf die Plateaukraft.

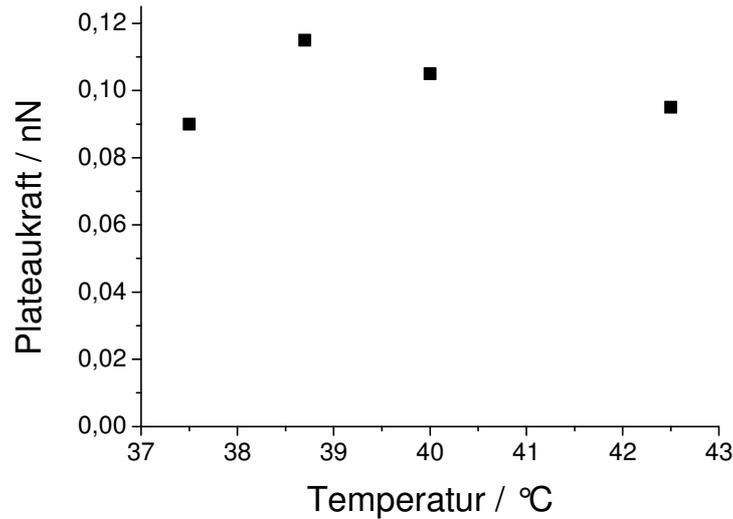


Abb. 5.4: Temperaturabhängigkeit der Plateaukraft von PNIPAM-Bürsten.

In Abbildung 5.5 erkennt man, dass auch die Zuggeschwindigkeit im experimentell zugänglichen Bereich keinen klaren Einfluss auf die im Fly-Fishing-Experiment auftretende Plateaukraft zu haben scheint. Bei höheren Zuggeschwindigkeiten macht die geringer werdende Auflösung eine Messung unmöglich, bei kleineren Geschwindigkeiten behindert der thermische Drift das Experiment. Die Abhängigkeit der Plateaukraft von der Zuggeschwindigkeit bzw. der Laderate wird in Kapitel 5.3.7 ausführlich behandelt.

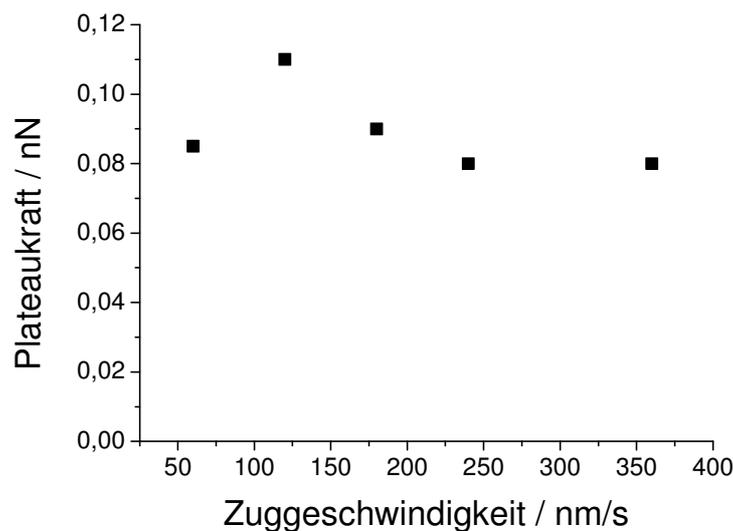


Abb. 5.5: Geschwindigkeitsabhängigkeit der Plateaukraft von PNIPAM-Bürsten bei 40°C.

Bei einem Fly-Fishing-Experiment eines zylindrischen Bürstenpolymers ist es meist nicht möglich mehrmals an einem Polymer zu ziehen, da man dieses nach dem Durchlaufen eines Dehnungs-/Relaxations-Zyklus in der Regel verliert. In seltenen Fällen gelingt es, an einem Polymer zwei- oder sogar mehrfach zu ziehen. In Abbildung 5.6 sieht man vier aufeinander folgende Zugereignisse an einem einzelnen Polymakromonomer. Diese Serie zeigt, dass die beim Experiment auftretende Hysterese mit jedem folgenden Zugexperiment kleiner wird und schließlich verschwindet.

Diese Beobachtung macht eine quantitative Auswertung der bei den Experimenten auftretenden Hysteresen unmöglich. Bei einem Fly-Fishing-Experiment werden zunächst einige Zyklen durchlaufen, um die beim Oberflächenkontakt des Cantilevers mit dem Film an der Spitze befestigten kürzeren Polymerbürsten vom Cantilever zu lösen. Beim Durchführen des eigentlichen Einzelmolekülexperiments wurde das letzte Polymer also bereits mehrmals gedehnt, wobei eine Aussage über die genaue Zahl und Stärke der Dehnung nicht möglich ist. In einigen Fällen wies daher schon das erste Einzelmolekül Fly-Fishing-Zugereignis keine Hysterese auf. Daher ist eine Quantifizierung der Fläche zwischen den Kurven nicht sinnvoll. Das Verschwinden der Hysterese könnte ein weiterer Hinweis darauf sein, dass das Polymer in einer energetisch ungünstigeren Art rückgefaltet wird. Durch diese neue Anordnung ist der energetische Unterschied beim nächsten Durchlaufen des Zyklus geringer, bis die Polymerbürste schließlich auf dieselbe Art entfaltet und gefaltet wird und keine Hysterese mehr auftritt.

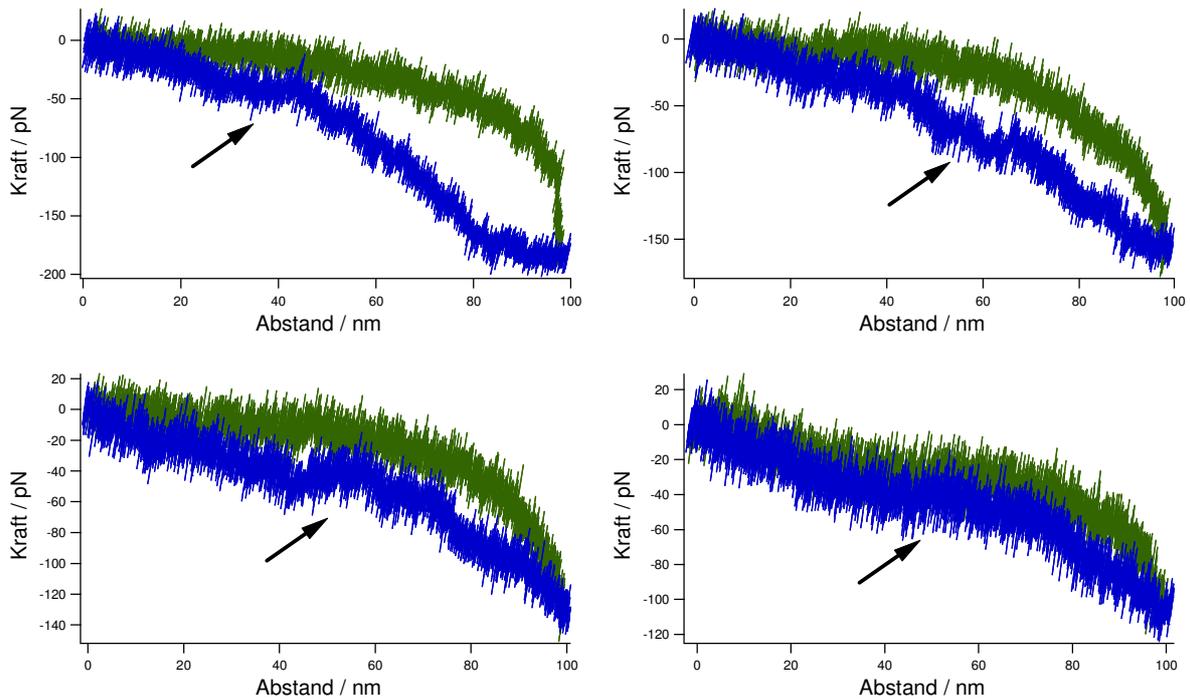


Abb. 5.6: Typische Kraft-Abstands-Kurven, entstanden durch mehrfaches Ziehen an einer PNIPAM-Bürste bei 40°C. Die eingezeichneten Pfeile zeigen die entstandenen Plateaus.

Bei der Betrachtung der Kurven fällt auf, dass die Kraft, bei welcher die Plateaus auftreten, bei jedem Zyklus in etwa gleich ist. Abbildung 5.7 zeigt die auftretenden Kräfte.

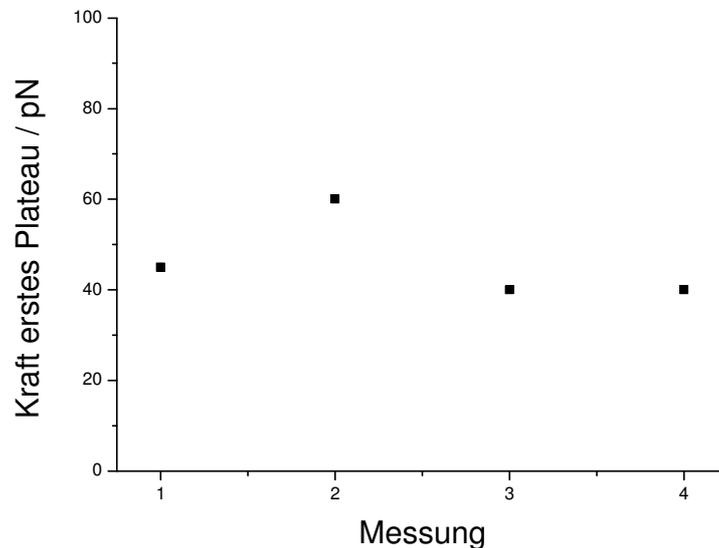


Abb 5.7: Veränderung der Plateaukraft bei mehrfachem aufeinander folgendem Ziehen einer PNIPAM-Bürste bei 40°C.

Da das Durchführen von Fly-Fishing-Experimenten sehr aufwändig ist, ist es nicht möglich genug Daten für eine statistische Auswertung der Plateaukräfte zu sammeln. Außerdem werden beim Fly-Fishing-Experiment automatisch die längsten Moleküle vermessen, was eine Untersuchung hinsichtlich des Einflusses der Konturlänge auf die Messgröße unmöglich macht. Daher soll im Folgenden eine andere Methode verwendet werden um größere Datenmengen aufnehmen zu können.

5.3.3 Force-Mapping-Experimente von PNIPAM-Bürsten in schlechten Lösungsmitteln

Das Force-Mapping-Experiment, in der Literatur auch als Force-Volume-Experiment bekannt, ist eine Methode, in welcher mittels eines Rasterkraftmikroskops in einem zweidimensionalen Scanvorgang eine Übersicht über die mechanischen Eigenschaften einer Probe gewonnen werden kann [15]. Während des Experiments tastet die AFM-Spitze die Probe Stück für Stück ab und erstellt an jeder Stelle des Rasters eine Kraft-Abstands-Kurve.

Diese experimentelle Technik kann auch verwendet werden, um Kraft-Abstands-Kurven von einzelnen Polymermolekülen zu gewinnen. Hierzu wird durch Spincoating einer verdünnten Polymerlösung eine Probe hergestellt, die isolierte Moleküle enthält. Um die Plateaus der zylindrischen Polymerbürsten mit PNIPAM-Seitenketten untersuchen zu können, wurde die wässrige Lösung des Polymakromonomers ($c = 0,001 \text{ g/l}$) bei 38°C auf frisch gespaltenes Mica aufgetragen. Die einzelnen kollabierten Polymere sind in Abbildung 5.8 deutlich zu erkennen.

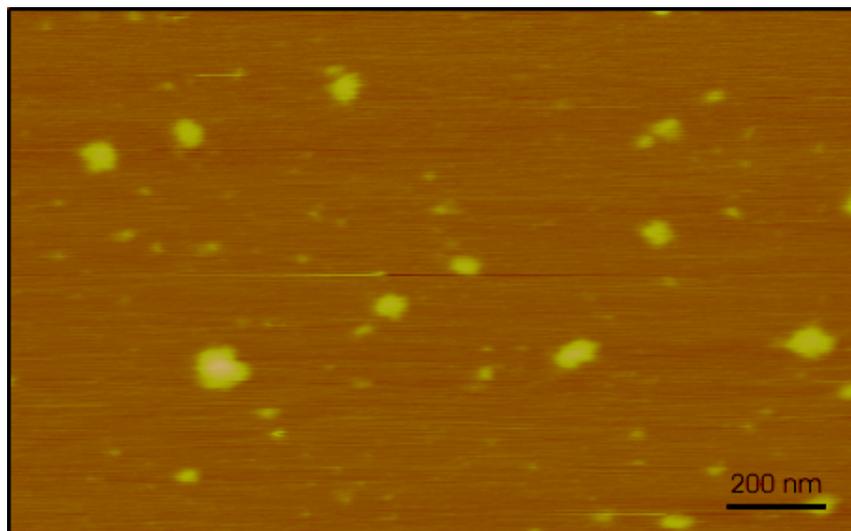


Abb.: 5.8: Beispiel einer für Force-Mapping-Experimente verwendeten Probe. Man erkennt isolierte kollabierte PNIPAM-Bürsten.

Das Force-Mapping-Experiment wurde bei 40°C durchgeführt. Wenn bei dem Scannen der Probe ein Polymermolekül getroffen wird, kann aus den erhaltenen Kraft-Abstands-Kurven die Plateaukraft F_p , die Plateaulänge L_{PI} sowie die Moleküllänge L der PNIPAM-Bürsten abgelesen werden. Anders als im Fly-Fishing-Experiment kann jedoch nicht die Hysterese beobachtet werden.

Abbildung 5.9 zeigt ein Beispiel für eine durch Force-Mapping erhaltene Kurve, sowie die abgelesenen Größen.

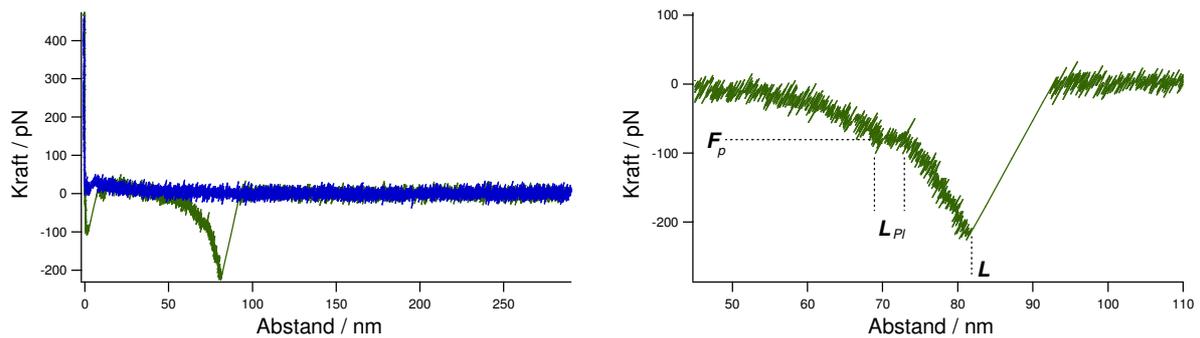


Abb. 5.9: Beispiel einer Force-Mapping-Kraftkurve einer PNIPAM-Bürste bei 40°C. Eingezeichnet sind die Plateaukraft F_p , die Plateaulänge L_{PI} und die Moleküllänge L .

Nach dem in Kapitel 5.1 vorgestellten Modell nach Halperin et al. sollte die Länge des Plateaus von der Moleküllänge abhängen, die Plateaukraft sollte jedoch unabhängig von der Moleküllänge sein. Wie in den Abbildungen 5.10 und 5.11 zu sehen ist, kann man dieses Ergebnis für zylindrische Bürstenpolymere mit PNIPAM-Seitenketten in Wasser bei 40°C nicht beobachten. Über die Plateaulänge kann wegen der großen Streuung der Werte keine genaue Aussage gemacht werden, eine Abhängigkeit von der Moleküllänge kann aber nicht ausgeschlossen werden (Abbildung 5.10). Die Plateaukraft hängt jedoch klar von der Moleküllänge ab, was nach Halperins Modell nicht zu erwarten ist (Abbildung 5.11).

Diese Beobachtung macht eine neue Evaluierung der Fly-Fishing-Ergebnisse aus Kapitel 5.3.2 nötig. Bei einem Fly-Fishing-Experiment werden immer die längsten Moleküle aus dem Polymerfilm selektiert, weshalb die in Abbildung 5.4 oder 5.5 bei verschiedenen Zuggeschwindigkeiten oder Temperaturen verglichenen PNIPAM-Bürsten alle die ungefähr gleiche Konturlänge hatten. Das qualitative Vergleichen der einzelnen Messungen bleibt also möglich, allerdings muss die Längenabhängigkeit der Plateaukraft als zusätzliche Fehlerquelle für quantitative Untersuchungen von Fly-Fishing-Experimenten berücksichtigt werden.

Eine genauere Betrachtung der Abhängigkeit der Plateaukraft von der Zuggeschwindigkeit beziehungsweise der Laderate unter Berücksichtigung des Einflusses der Moleküllänge erfolgt in Kapitel 5.3.7.

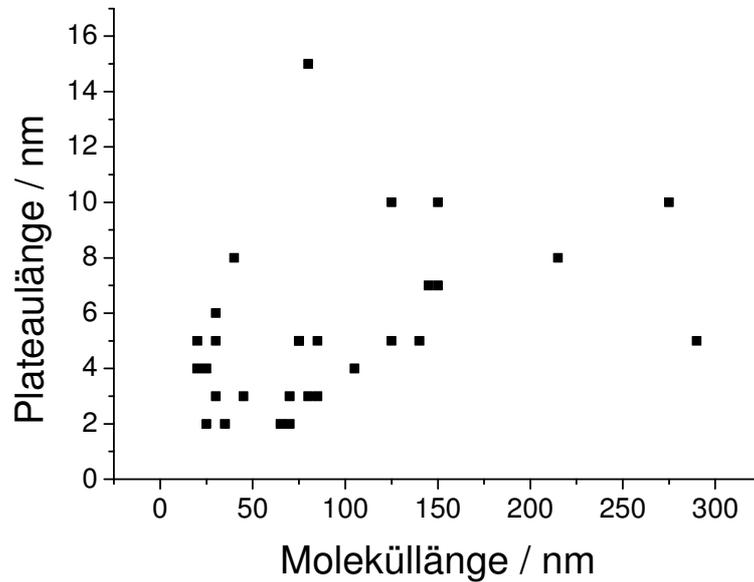


Abb. 5.10: Abhängigkeit der Plateaulänge von der Moleküllänge. Gemessen wurden PNIPAM-Bürsten bei 40°C.

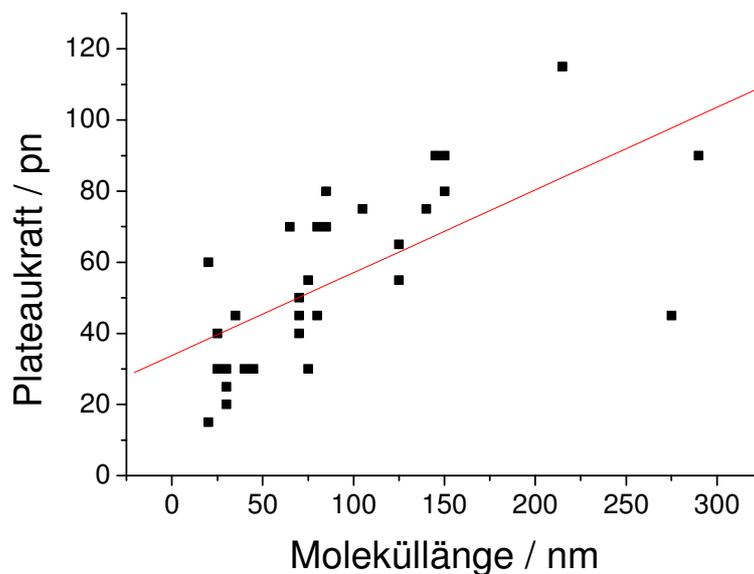


Abb. 5.11: Abhängigkeit der Plateaukraft von der Moleküllänge. Gemessen wurden PNIPAM-Bürsten bei 40°C.

Da das Modell von Halperin offensichtlich nicht ausreicht um die Plateaus in den gemessenen Kraft-Abstands-Kurven zu erklären, sollen im Weiteren Experimente durchgeführt werden, mit deren Hilfe man mehr über den Ursprung der Plateaus erfahren kann.

Hierzu wird untersucht, ob die Plateaus durch ein Verhindern der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst werden (Kapitel 5.3.4), ob auch andere zylindrische Bürstenpolymere Plateaus aufweisen (Kapitel 5.3.5) und ob die bislang beschriebenen Beobachtungen auch für lineare Polymere gültig sind (Kapitel 5.3.6). Im Weiteren wird untersucht, wie sich die Veränderung der Laderate auf die Plateaukraft auswirkt (Kapitel 5.3.7).

5.3.4 Untersuchung des Einflusses von Wasserstoffbrücken

Die Verwendung von Harnstoff als Wasserstoffbrückenbrecher ist in der Literatur vor allem in der Peptidchemie weit verbreitet [16]. Fang et al. zeigten, dass schon die Zugabe relativ kleiner Mengen Harnstoff zu einer verdünnten Lösung von linearem PNIPAM großen Einfluss auf die Konformationsänderungen des Polymers haben [17].

Bei Kraft-Abstands-Experimenten mit Calixarenen entstehen die in den Messkurven auftretenden Plateaus durch das Auflösen von Wasserstoffbrückenbindungen [18]. Um zu untersuchen, ob das Auftreten von Plateaus in den Kraft-Abstands-Kurven der PNIPAM-Bürsten ebenfalls auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist, wurden die in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Experimente in einer 0,45 M Harnstofflösung durchgeführt.

Abbildung 5.12 zeigt die Ergebnisse einer statischen Lichtstreuung der PNIPAM-Bürsten in Wasser und in 0,45 M Harnstoff. Man kann in beiden Lösungsmitteln mit zunehmender Temperatur eine deutliche Abnahme des hydrodynamischen Radius, also einen Kollaps des Polymers, erkennen. Folglich ist eine identische Probenpräparation und Versuchsdurchführung möglich.

Da die PNIPAM-Bürsten in der Harnstofflösung schon bei 34°C aggregieren, wurden die Proben bei 33°C hergestellt und dann bei 34°C vermessen. Abbildung 5.13 zeigt eine typische auf diese Art gewonnene Kraft-Abstands-Kurve.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Plateaus auch bei einer Messung in einer Harnstofflösung auftreten. Das Lösen von Wasserstoffbrücken ist also nicht die Ursache für das Entstehen der Plateaus in den Kraftkurven.

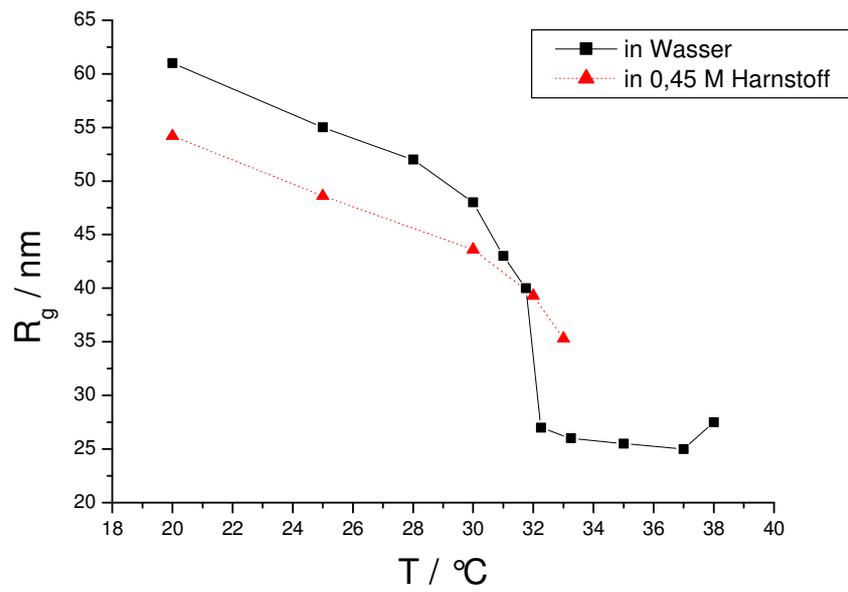


Abb. 5.12: Durch Temperatur induzierter Kollaps von PNIPAM-Bürsten in verschiedenen Lösungsmitteln.

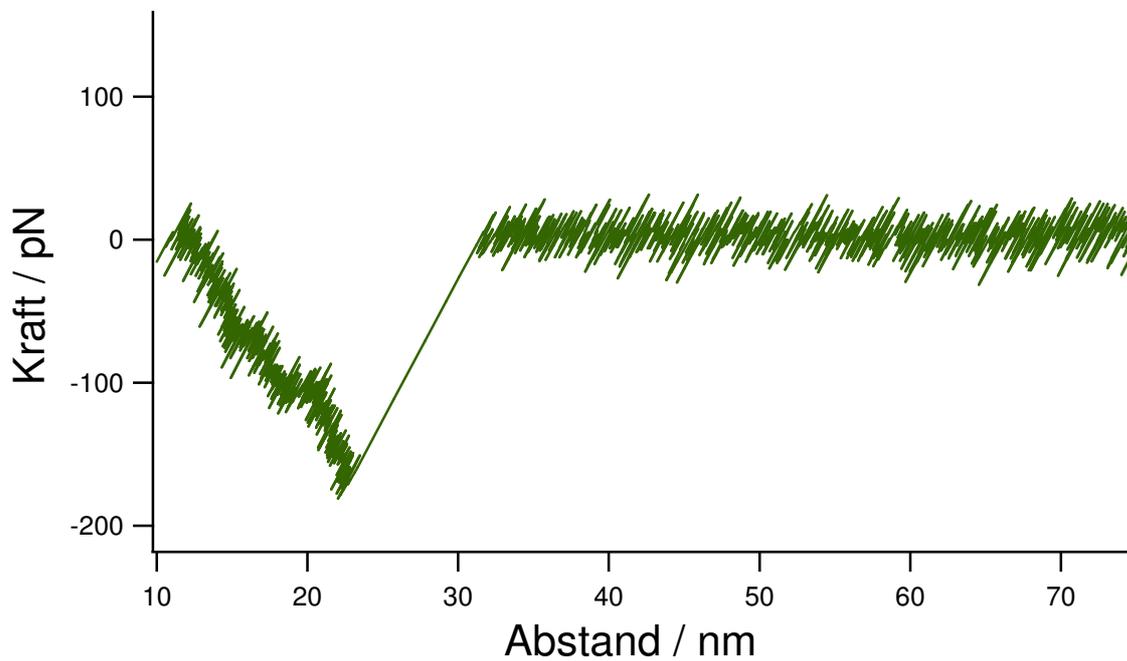


Abb. 5.13: Typische Kraft-Abstands-Kurve einer PNIPAM-Bürste in einer 0,45 M Harnstofflösung

5.3.5 Experimente mit anderen Bürsten-Polymeren

Lineares PEO hat in Wasser eine LCST von 96°C [19]. Durch Zugabe verschiedener Salze kann diese Temperatur in den für AFM-Experimente zugänglichen Bereich gesenkt werden. So weist lineares PEO in einer 0,45 mol/l K_2SO_4 Lösung eine LCST von 34°C auf [12].

Um zu untersuchen, ob die in den vorherigen Kapiteln aufgetretenen Beobachtungen auch für andere Polymakromonomere Gültigkeit besitzen, wurde ein Film von PEO115-Bürsten ($M_w = 31,6 \cdot 10^6$ g/mol, $M_w/M_n = 1,5$) erzeugt und bei 40°C mit Hilfe eines Fly-Fishing-Experiments untersucht. Die Synthese und Charakterisierung der PEO-Bürsten wird in der Literatur ausführlich beschrieben [20].

Wie in Abbildung 5.14 zu erkennen ist, zeigen die erhaltenen Fly-Fishing-Kurven ebenfalls ein Plateau, eine Hysterese und ein Plateau in der Rückfaltung. Die auftretende Plateaukraft liegt in derselben Größenordnung wie bei den verwendeten PNIPAM-Bürsten.

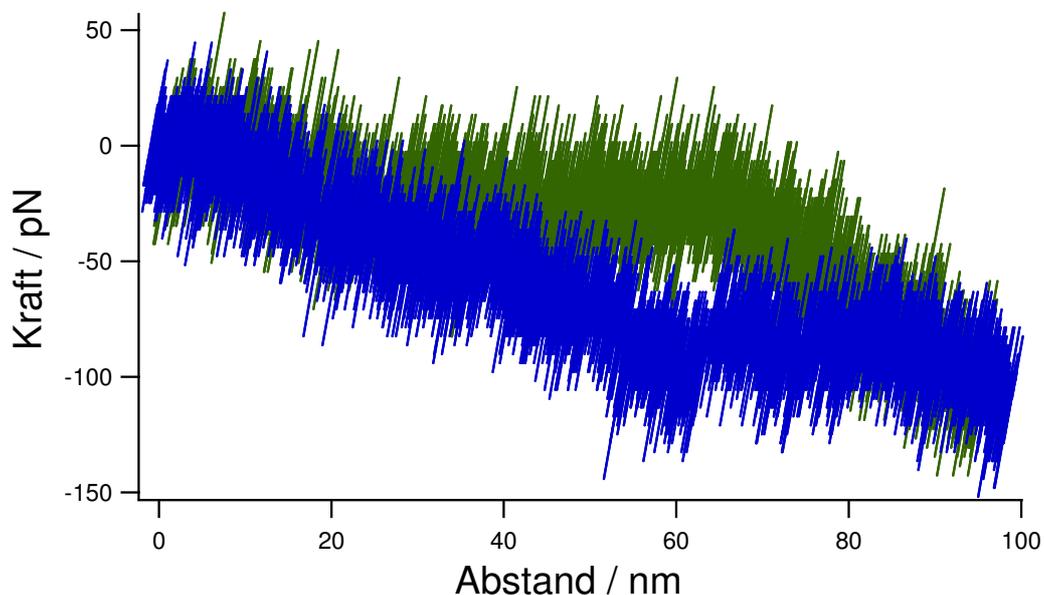


Abb. 5.14: Typische Fly-Fishing-Kurve einer PEO-Bürste in 0,45 M K_2SO_4 bei 40°C.

Diese Beobachtungen zeigen, dass die bislang gemachten Experimente auch auf andere Bürstenpolymere in schlechten Lösungsmitteln übertragbar sind. Im Weiteren soll untersucht werden, ob sich die Ergebnisse für lineare Polymere unterscheiden. Um einen möglichst engen Bezug zu den bisherigen Experimenten herzustellen, wird hierzu lineares PNIPAM verwendet.

5.3.6 Experimente mit linearem PNIPAM

Kommerziell erhältliches lineares PNIPAM weist zu geringe Molmassen für AFM-Untersuchungen auf. Daher wurde PNIPAM nach der von E. N. Savariar und S. Thayumanavan beschriebenen Methode mittels RAFT polymerisiert [21]. Das Polymer ($M_w = 180000$ g/mol, $M_w/M_n = 1.60$) zeigt in AFM-Experimenten aus Filmen keine Ereignisse, was an einer zu geringen Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Cantilever liegt.

Um die Wechselwirkung zwischen dem Polymer und der Spitze zu steigern und somit Ereignisse in Kraft-Abstands-Experimenten zu erzeugen, wurde ein weiteres Polymer durch RAFT mit 2-(2-Cyanopropyl)Dithiobenzoat (CPDB) als RAFT-Agens polymerisiert. Das resultierende PNIPAM weist eine Dithiobenzoat-Endgruppe auf, die mit im Experiment verwendeten Goldspitzen Sulfidbrücken ausbilden kann. Tatsächlich zeigen die Kraft-Abstands-Experimente dieses Polymers deutliche Zugereignisse (Abbildung 5.15). Die Moleküle reißen aber ab, bevor sie den für die Untersuchung von Plateaus relevanten Kraftbereich erreichen. Daher muss nach der Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Cantilever auch die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Polymer gesteigert werden.

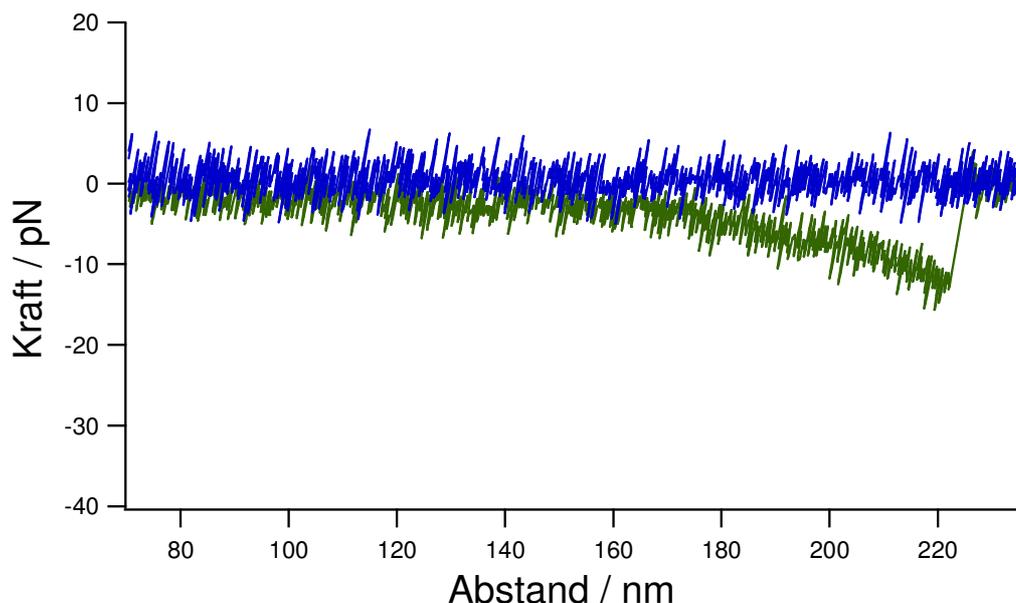


Abb. 5.15: Typische Kraftkurve von linearem PNIPAM mit Dithiobenzoat-Endgruppe.

RAFT-Polymerisation von PNIPAM mit einem 2-(2-cyano-pentansäure-hydroxysuccinimid-ester)Dithiobenzoat (Abbildung 5.16) als RAFT-Agens führt zu einem Polymer mit einer Dithiobenzoat-Endgruppe auf der einen und einem aktivierten Ester auf der anderen Seite (Abbildung 5.17).

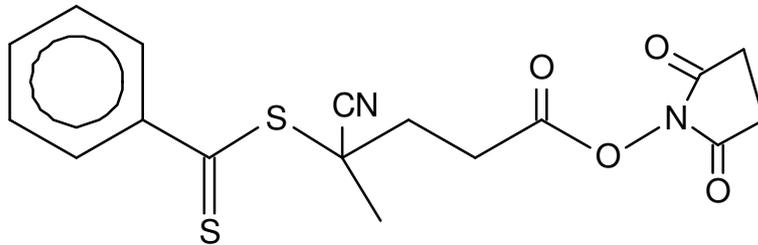


Abb. 5.16: Zur RAFT-Polymerisation von PNIPAM verwendetes Agens.

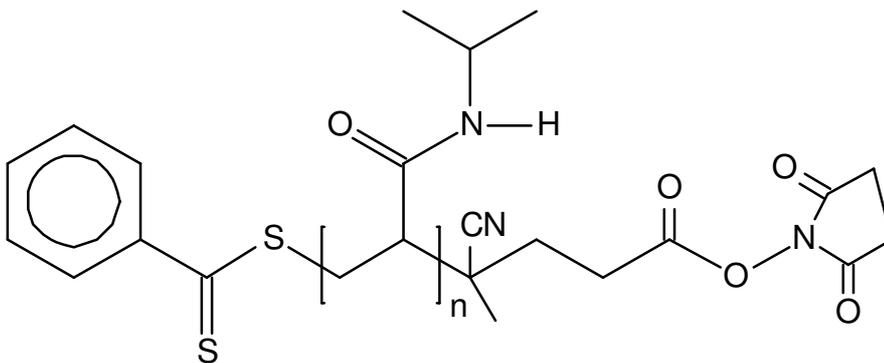


Abb. 5.17: Durch RAFT polymerisiertes PNIPAM.

Der aktivierte Ester kann mit Aminen ein Amid bilden. Daher wurde eine frisch präparierte Goldoberfläche (vergleiche Kapitel 5.5.2) mit verschiedenen Mischungen aus Undecanthiol (UT) und Aminoundecanthiol (AUT) funktionalisiert. Anschließend wurde auf dem Substrat ein Film des alpha-omega-funktionalisierten PNIPAM erzeugt und dann ein Kraft-Abstands-Experiment mit einem Goldcantilever durchgeführt. Auf einem nur mit Undecanthiol (UT) modifizierten Substrat kann man keine Ereignisse in den Kraft-Abstands-Kurven erkennen. Auf einem mit reinem Aminoundecanthiol (AUT) modifizierten Wafer zeigt nahezu jedes Experiment ein Ereignis in den relevanten Kraftbereichen > 100 pn. Abbildung 5.18 zeigt eine typische Kraftkurve aus einem solchen Experiment, die ein deutliches Plateau aufweist. Die auftretende Plateaukraft liegt im selben Kräftebereich wie bei linearem PNIPAM, was auf denselben Ursprung der Beobachtung schließen lässt.

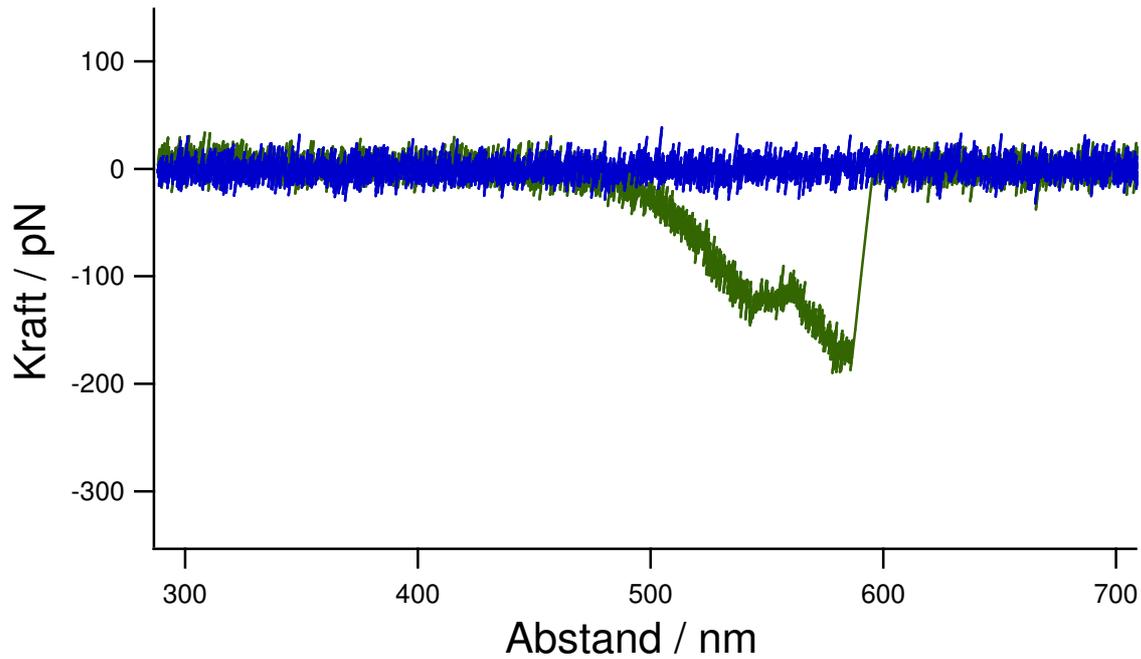


Abb. 5.18: Typische Kraftkurve des polymerisierten PNIPAM auf einem AUT-Wafer.

Durch die Funktionalisierung von Goldwafern mit Mischungen von UT und AUT kann die Zahl der Kraftkurven, welche ein Ereignis aufweisen, gesteuert werden. In Tabelle 5.1 ist die Zahl der Ereignisse für verschiedene Substrate zusammengefasst.

UT : AUT	Ereignisse
1:0	keine
1:2	< 0.1%
1:20	~ 1-2%
1:35	~ 5%
0:1	fast 100%

Tabelle 5.1: Häufigkeit von beobachtbaren Ereignissen auf verschiedenen Substraten.

Alle folgenden Kraft-Abstands-Experimente des Polymers wurden aus einem Polymerfilm auf einem UT:AUT 1:20 Wafer durchgeführt. Durch die kleine Zahl von Ereignissen kann davon ausgegangen werden, dass die Zugexperimente ausschließlich an einem einzelnen Molekül

vorgenommen wurden. Die erhaltenen Kraftkurven wurden hinsichtlich der Konturlänge und der Plateaukraft ausgewertet. Wie in Abbildung 5.19 für zwei Beispielmessungen bei verschiedenen Zuggeschwindigkeiten gezeigt, weist die Plateaukraft der linearen Polymere keine klare Abhängigkeit von der Moleküllänge auf. Wie aus den Histogrammen deutlich wird, sind die auftretenden Kräfte annähernd normal verteilt. Diese Beobachtung unterscheidet sich von den Beobachtungen bei den PNIPAM-Bürsten.

Der Einfluss der Laderate auf das Experiment wird in Kapitel 5.3.7 genauer untersucht.

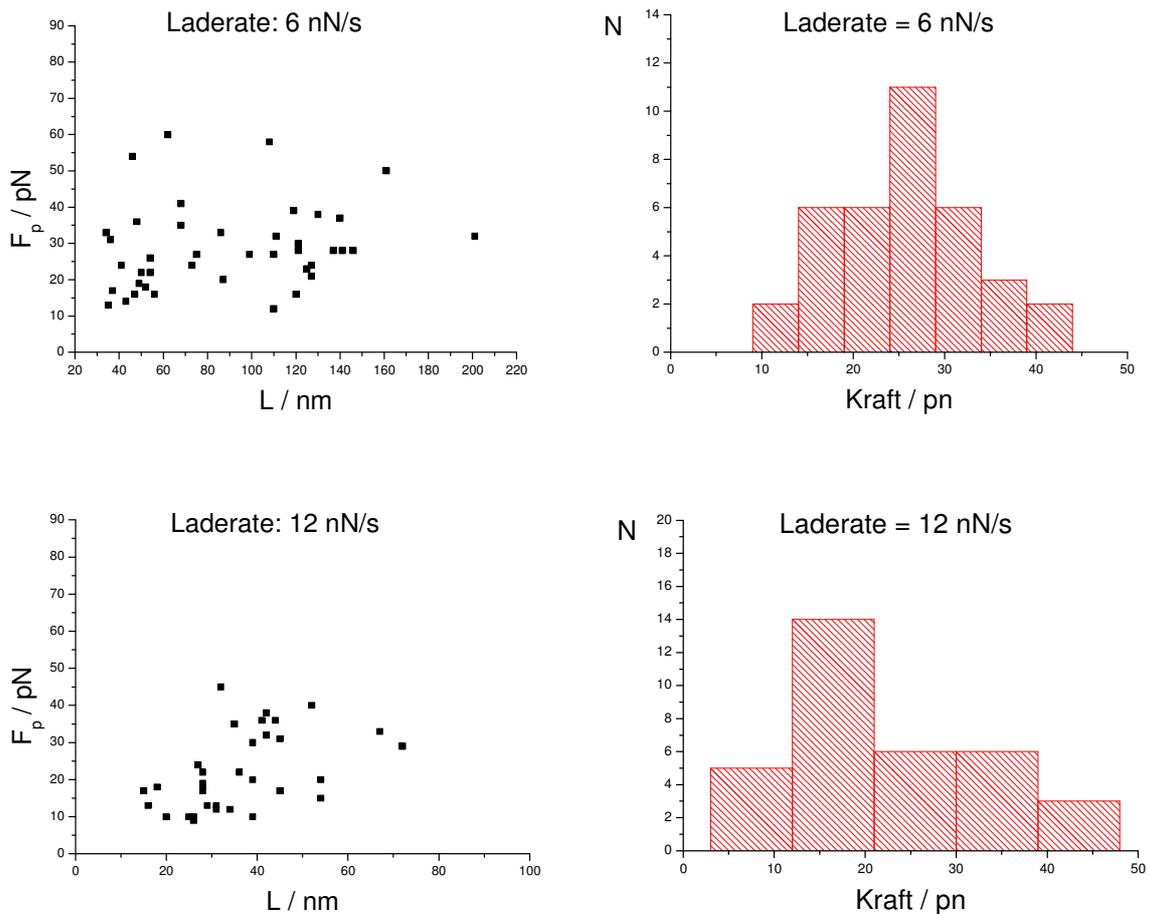


Abb. 5.19: Längenabhängigkeit der Plateaukraft bei linearem PNIPAM. Gezeigt werden zwei Beispiele bei verschiedenen Laderaten.

Auch das Durchführen von Fly-Fishing-Experimenten ist mit den linearen Polymeren möglich. Abbildung 5.20 zeigt eine typische Kurve, die ein Plateau in Trace und Retrace sowie eine Hysterese aufweist. Wie in Abbildung 5.21 gezeigt, wird die auftretende Hysterese auch bei linearem PNIPAM mit jedem folgenden Zug kleiner.

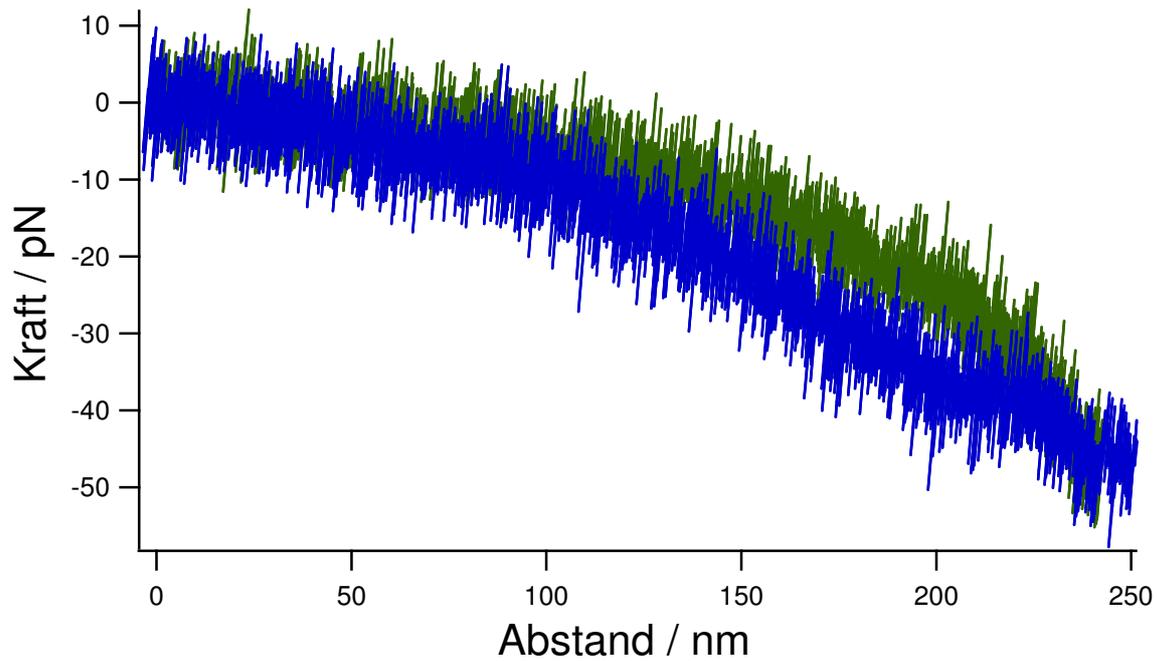


Abb. 5.20: Typische Fly-Fishing-Kurve von linearem PNIPAM oberhalb der LCST.

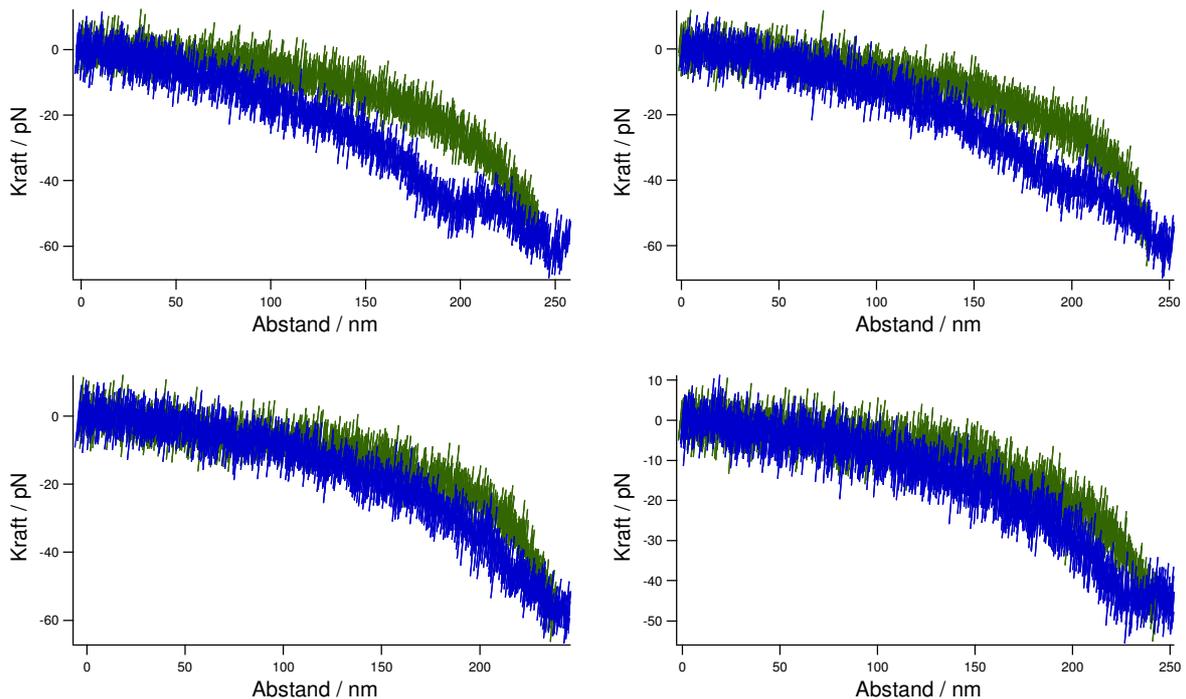


Abb. 5.21: Typische Kraft-Abstands-Kurven, entstanden durch mehrfaches Ziehen an linearem PNIPAM bei 40°C.

Das mehrfache Ziehen an einem einzelnen Molekül ist trotz der Verankerung des Polymers an der Spitze und am Substrat sehr schwierig. Grund hierfür ist nicht der Verlust des Kontakts durch das Brechen einer chemischen Bindung, sondern eine Zerstörung der Struktur des

Goldes auf der Spitze oder dem Substrat [22]. Dies erklärt die in den Experimenten beobachteten Abrisse in einem Kraftbereich von 200 pN, welcher für Bindungsbrüche zu klein ist.

Betrachtet man den Verlauf der Plateaukraft in einem solchen Mehrfach-Zugexperiment, so kann man die in Kapitel 5.3.2 für Polymakromomere gemachte Beobachtung bestätigen. Wie in Abbildung 5.22 zu erkennen ist, ist die Kraft bei jedem aufeinander folgenden Zyklus desselben Polymers in etwa gleich. Die bei den vier exemplarischen Experimenten detektierten Kräfte liegen im zu erwartenden Bereich (vergleiche Abbildung 5.19).

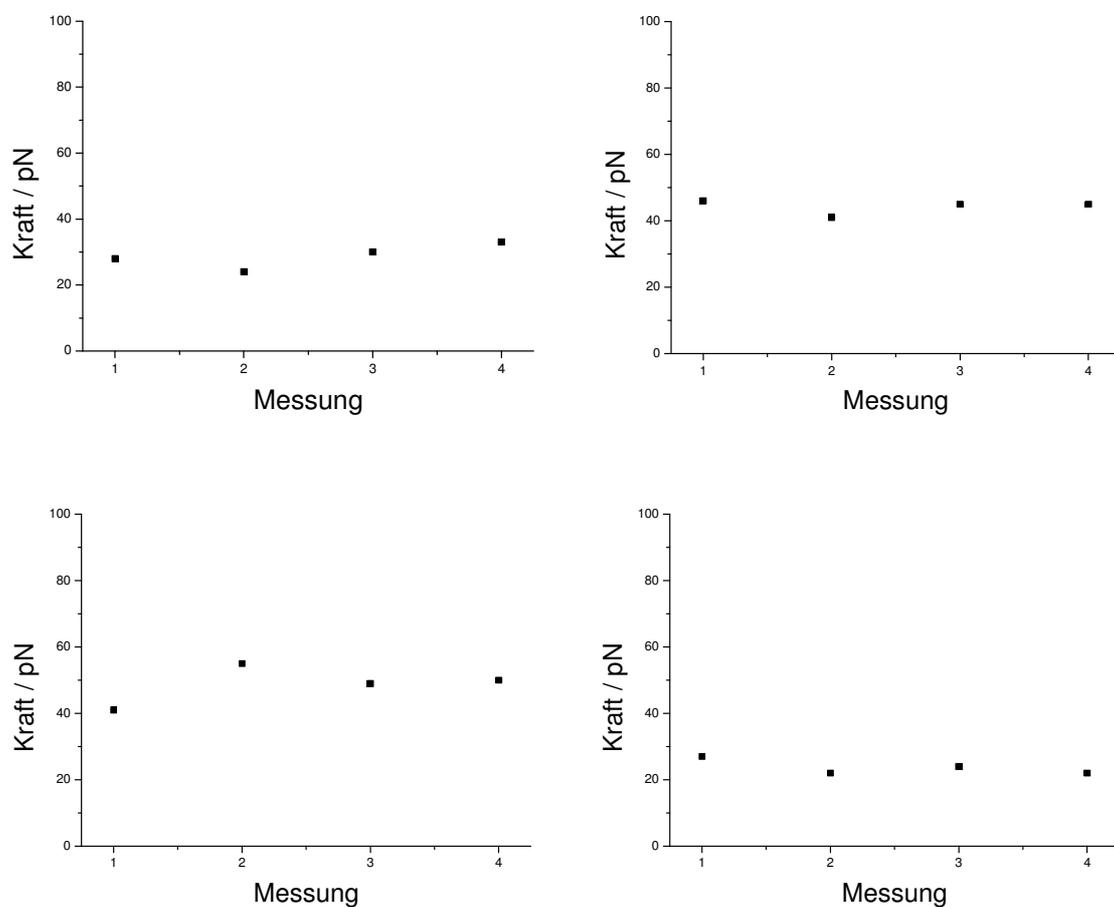


Abb 5.22: Veränderung der Plateaukraft bei mehrfachem aufeinander folgendem Ziehen an linearem PNIPAM bei 40°C.

5.3.7 Variation der Laderate

Die Laderate σ quantifiziert die im Rahmen eines Kraft-Abstands-Experiments an das Molekül übertragene Last. Die Laderate wird durch die Multiplikation der Federkonstante des Systems κ_s und der Zuggeschwindigkeit v errechnet (Gleichung 5.1). Die Federkonstante des Systems kann nach Gleichung 5.2 mit Hilfe der Federkonstante des Polymers κ_p und der Federkonstante des Cantilevers κ_c berechnet werden.

Gleichung 5.1 $\sigma = \kappa_s v$

Mit σ = Laderate
 κ_s = Federkonstante des Systems
 v = Zuggeschwindigkeit

Gleichung 5.2 $\kappa_s = \left(\frac{1}{\kappa_p} + \frac{1}{\kappa_c} \right)^{-1}$

Mit κ_p = Federkonstante des Polymers
 κ_c = Federkonstante des Cantilevers

Ist das Molekül deutlich steifer als der Cantilever ($\kappa_p \ll \kappa_c$), kann die apparente Laderate σ_{app} über Gleichung 5.3 abgeschätzt werden.

Gleichung 5.3 $\sigma_{app} = \kappa_c v$

Mit σ_{app} = apparente Laderate

Tritt während einem Kraft-Abstands-Experiment ein molekularer Übergang auf, so kann der Kraftbereich dieses Übergangs von der Laderate abhängen, wie in der Literatur für die Entfaltung eines Proteins [23] oder die Dissoziation eines molekularen Komplexes [24] gezeigt wurde.

Betrachtet man zum Beispiel die Entfaltung eines Moleküls, so kann man den Übergang zwischen dem gefalteten und dem entfalteten Polymer mit Hilfe eines Zwei-Zustands-Modells beschreiben [25]. Die Entfaltung in einem Kraft-Abstands-Experiment wird durch eine externe Last bewirkt, welche die Übergangsbarriere zwischen diesen beiden Zuständen verringert und das Gleichgewicht zwischen den beiden Zuständen verschiebt. Daher hängen die im Experiment auftretenden Kräfte von der Laderate ab.

In der Literatur beschreibt Bell die Kraft als lineare Funktion des Logarithmus der Laderate [26]. Ein Abweichen von dieser Linearität kann zwei Ursachen haben. Hummer und Szabo entwickelten ein einfaches Modell, das die irreversible Trennung einer Bindung beschreibt unter Berücksichtigung der thermischen Fluktuation der Messfeder [27]. Dabei nimmt wie in Abbildung 5.23 gezeigt die mittlere Abrisskraft nichtlinear mit der Laderate zu. Die Steilheit der Kurve wächst mit der Laderate. Es zeigte sich außerdem, dass die Breite der Verteilung der Abrisskräfte mit größeren Laderaten breiter wird.

Eine andere Erklärung für das Auftreten eines nichtlinearen Verlaufs von $\langle F \rangle$ gegen σ liefert die Annäherung des Systems an das Gleichgewicht bei niedrigen Laderaten. Durch die Rückbindung wird die Kraft, die für den Bindungsbruch notwendig ist, zu höheren Kräften verschoben und im Gleichgewicht hängt diese Kraft nicht mehr von der Zuggeschwindigkeit ab [28].

Abbildung 5.23 zeigt den zu erwartenden Verlauf der Kraft bei steigender Laderate. Während man bei niedrigen Laderaten nur kleine Änderungen der Kraft feststellen kann, ändert sich die Kraft bei hohen Laderaten um mehrere Größenordnungen. Da ein molekulares Modell für die kraftinduzierte Faltung des Kollapszustandes fehlt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, welche der beiden Ursachen für das nichtlineare Verhalten der Entfaltungskraft vom Logarithmus der Laderate verantwortlich ist.

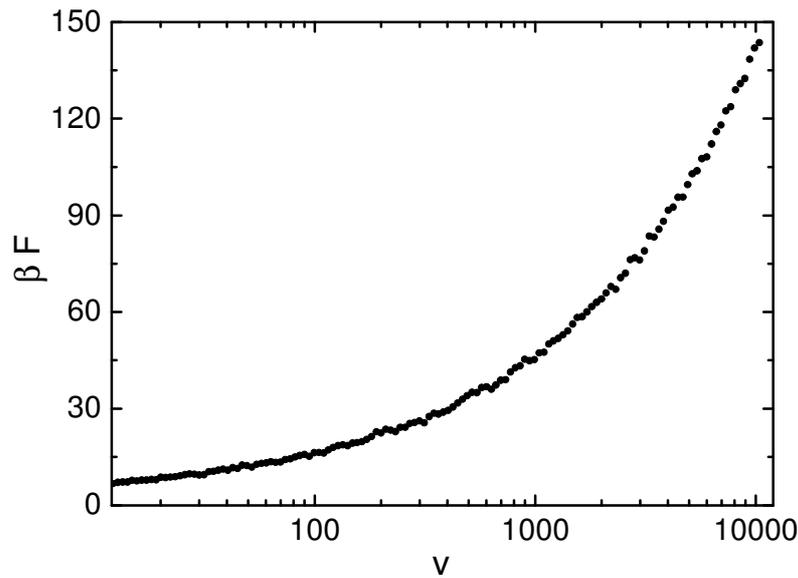


Abb 5.23: Theoretisch zu erwartende Abhängigkeit der Kraft von der Laderate.

Eine Übertragung dieses Experiments auf die beobachteten Plateaus in Polymakromonomeren ist schwierig, da die gemessenen Plateaukräfte, wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben, von der Moleküllänge abhängen. Es ist also nicht möglich, die Untersuchung durch den Vergleich von Histogrammen durchzuführen. Stattdessen wurde in Abbildung 5.24 für zwei verschiedene apparente Laderaten die Plateaukraft als Funktion der Moleküllänge aufgetragen. Die Messdaten wurden in einem Forcemapping-Experiment an Einzelmolekülen durchgeführt. Um die Übersichtlichkeit der Abbildung zu erhöhen, wurden jeweils vier bis zehn Datenpunkte jeder Moleküllänge gemittelt und als Mittelwert aufgetragen. Man erkennt, dass bei jeder aufgetragenen Moleküllänge die Plateaukraft bei dem bei höherer Laderate durchgeführten Experiment größer ist. Dies bestätigt den theoretisch zu erwartenden Trend. Allerdings ist die Veränderung der mittleren Kraft um ca. 50% relativ klein, so dass man sich vermutlich noch am Anfang des Verlaufs der Kraft nach Abbildung 5.23 befindet. Höhere Laderaten sind experimentell nicht zugänglich, da bei Geschwindigkeiten größer 2000 nm/s hydrostatische Effekte die Messungen beeinflussen und das Experiment zudem nur mit relativ weichen goldbeschichteten Cantilevern der Firma Olympus durchgeführt werden kann, da nur diese eine ausreichende Wechselwirkung mit dem Polymer zeigen.

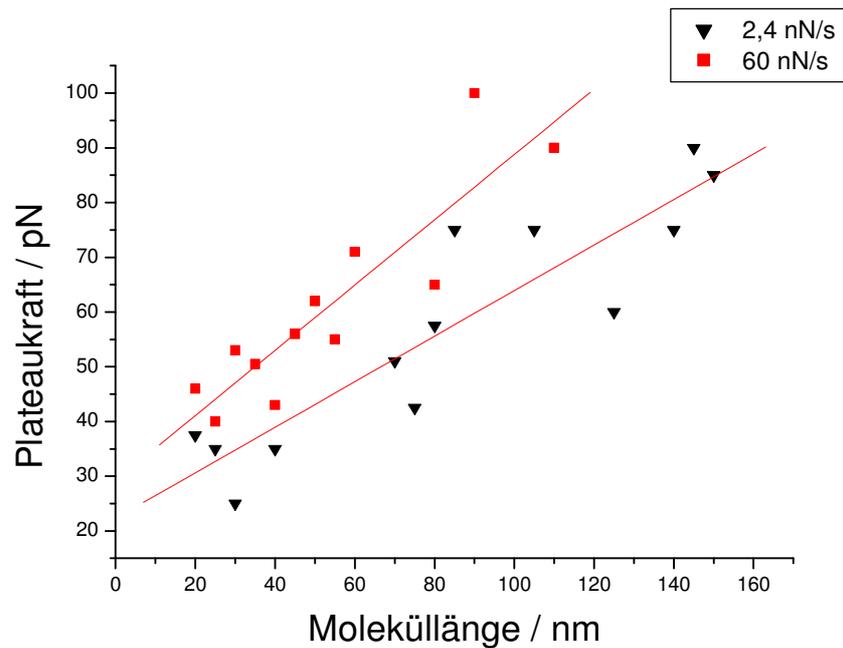


Abb. 5.24: Auftragung der Plateaukraft von PNIPAM-Bürsten bei verschiedenen Laderaten.

Ein klareres Bild ergibt sich beim Laderaten-abhängigen Betrachten der Plateaus in Messungen mit linearem PNIPAM. Da die linearen Polymere besser mit härteren Siliziumnitrid-Spitzen wechselwirken, ist eine größere Breite an Laderaten zwischen 1,2 nN/s und 120 nN/s zugänglich. In Abbildung 5.25 ist ein starker Anstieg der Plateaukraft oberhalb von 12 nN/s zu erkennen. Die Plateaus des linearen PNIPAM wurden für diese Auswertung als unabhängig von der Moleküllänge behandelt (vergleiche Kapitel 5.3.6). Abbildung 5.26 zeigt beispielhaft drei Histogramme für drei unterschiedliche Laderaten. Wie erwartet ändert sich neben dem Maximum auch die Breite der Verteilung.

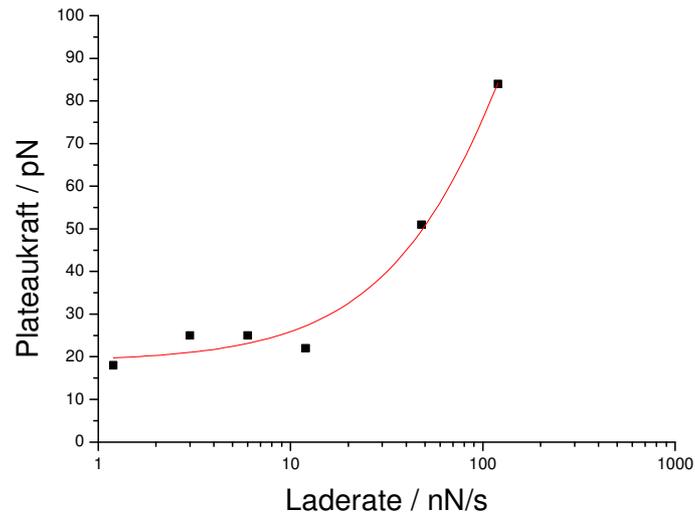


Abb. 5.25: Experimentell bestimmte Plateaukraft von linearem PNIPAM bei verschiedenen Laderaten.

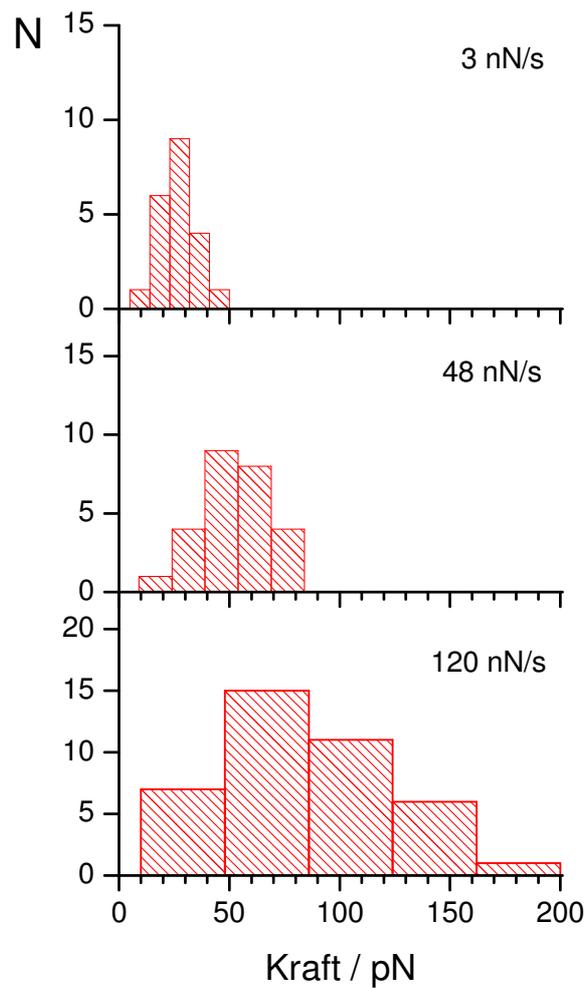


Abb. 5.26: Beispielhafte Histogramme der Plateaukraft von linearem PNIPAM bei verschiedenen Laderaten.

5.4 Zusammenfassung

Die von Gunari gemachte Beobachtung vom Auftreten von Plateaus in Kraft-Abstands-Kurven von PNIPAM-Bürsten in schlechten Lösungsmitteln konnte reproduziert werden. Die auftretenden Kraft-Plateaus wurden systematisch untersucht. Das von Halperin et al. vorgestellte Modell über das Dehnen von Polymerbürsten in schlechten Lösungsmitteln reicht nicht zum Beschreiben des Effekts aus, da die Plateaukraft anders als erwartet von der Moleküllänge abhängt.

Fly-Fishing-Experimente zeigten ebenfalls ein Plateau in der Retrace sowie eine Hysterese zwischen den Messkurven. Durch mehrfaches Ziehen an einem Molekül verschwindet diese Hysterese schrittweise, während das Plateau weiterhin bei derselben Kraft auftritt.

Experimente mit linearem PNIPAM unter identischen Bedingungen führten ebenfalls zu Kraft-Abstands-Kurven mit Bereichen konstanter Kraft. Wie bei den zylindrischen Bürstenpolymeren zeigen Fly-Fishing-Experimente des linearen Polymers Plateaus in Trace und Retrace sowie eine Hysterese, welche bei mehrfachem Ziehen an einem Molekül kleiner wird. Die dabei auftretende Plateaukraft ist ebenfalls konstant.

Das Messen in Harnstofflösung bewirkt keine qualitative Veränderung dieser Ergebnisse. Das bedeutet, dass Wasserstoffbrückenbindungen nicht ursächlich an den Plateaus beteiligt sind.

Da PEO-Bürsten in einer Kaliumsulfatlösung dasselbe Verhalten zeigen, ist davon auszugehen, dass die Beobachtungen in schlechten Lösungsmitteln generell gültig sind.

Anders als bei Bürstenpolymeren sind die auftretenden Plateaus bei linearem PNIPAM allerdings nicht von der Moleküllänge abhängig. Eine Untersuchung zeigte jedoch eine Abhängigkeit von der Laderate, die qualitativ gut mit den theoretisch zu erwartenden Beobachtungen übereinstimmt.

5.5 Experimenteller Teil

5.5.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Folgende Lösungsmittel wurden verwendet: Ethanol p.a. von der Firma Merck KGaA.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Wasser wurde mit einem Purelab Plus Ionentauscher der Firma Elga Labwater entionisiert.

Folgende kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden verwendet: 1-Undecanethiol 98% und Harnstoff p.a. von Sigma-Aldrich, 11-Amino-1-undecanethiol hydrochloride 96% von Dojindo Laboratories, Kumamoto, Japan und Kaliumsulfat ACS von Acros Organics.

PEO-Bürsten wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Koichi Ito, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Japan, bereitgestellt. Die verwendeten PNIPAM-Bürsten wurden von Dr. C. Li in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Schmidt, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, mit Hilfe von ATR-Polymerisation synthetisiert. Das verwendete lineare PNIPAM wurde von Dr. J. Kadam in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Schmidt, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, durch RAFT mit verschiedenen RAFT-Agentien synthetisiert.

5.5.2 Substrate für AFM-Experimente

Für Messungen auf Mica wurde ausschließlich „Glimmer Hi-Grade-Qualität“ der Firma Plano GmbH, Wetzlar verwendet.

Für Messungen auf einem Goldsubstrat wurde Mica mit einem 100 nm Goldfilm bedampft. Die Goldseite wurde mit dem Zwei-Komponenten-Klebstoff „Epoxonic EX2287“ der Firma Epoxonic GmbH, Landsham, auf ein Stück eines Siliziumwafers der Firma Wacker Siltronic geklebt. Das Mica wurde durch mehrfaches Abziehen mit einem Klebeband entfernt, wobei nach jedem Abziehen durch Leitfähigkeitsmessungen kontrolliert wurde, ob noch Mica auf der Goldoberfläche vorhanden war.

Zur Funktionalisierung wurden die Goldsubstrate über Nacht in einer 1 mM ethanolischen Thiollösung inkubiert. Bei einer Funktionalisierung mit Thiolmischungen betrug die gesamte Thiolkonzentration 1 mM.

5.5.3 Probenpräparation für AFM-Experimente

Polymerfilme wurden durch das Plazieren eines Tropfens der verdünnten wässrigen Polymerlösung ($c = 0,1 \text{ g/l}$) auf frisch gespaltenes Mica hergestellt. Nach einer einstündigen Inkubation wurde die Probe vorsichtig mit Wasser gespült.

Proben mit isolierten Polymeren wurden durch Schleuderbeschichtung („spincoating“) einer verdünnten wässrigen Polymerlösung bei 4000-6000 U/min auf frisch gespaltenes Mica hergestellt. Die Konzentration betrug 0,005 g/l für jede Art von Polymerbürsten.

Proben mit kollabierten Polymeren wurden in einer temperierbaren Spincoatingbox oberhalb der LCST hergestellt.

5.5.4 Durchführung der AFM-Experimente

Die AFM-Aufnahmen wurden mit einem Dimension 3100 Scanning Probe Microscope der Firma Digital Instruments im Contact Mode aufgenommen. Als Cantilever wurde ein Veeco TR400PSA mit einer Federkonstante von 10 pN/nm verwendet.

Die Kraft-Abstands-Experimente wurden mit einem MFP 3D Mikroskop der Firma Asylum Research durchgeführt. Als Cantilever wurden ein goldbeschichteter BL-RC150-VB-C1 mit einer Federkonstante von 6 pN/nm oder eine Siliziumnitridspitze des Typs OMCL-TR400PSA mit einer Federkonstante von 20 pN/nm, beide von Olympus, verwendet.

Alle Experimente wurden in einer selbstgebauten temperierbaren PTFE-Flüssigkeitszelle durchgeführt.

5.5.5 Statische Lichtstreu-Experimente

Die statischen Lichtstremessungen wurden an einer Vielwinkellichtstreuanlage durchgeführt. Diese besteht aus einem Stabilite 2017 Argonionenlaser ($\lambda = 514 \text{ nm}$) von Spectra Physics und einem Vielwinkel-Lichtstreu-photometer ALV-1800 von ALV. Der als Index-Matching-Bad verwendete Aluminiumtopf weist 20 Schlitze auf, die jeweils einen Streuwinkel definieren (25° bis 154°). An ihren Enden sind Glasfenster in den Topf eingelassen, die das Streulicht an Photodioden in der Auswerteelektronik weiterleiten.

Zur Messung wurden Polymerlösungen ($c = 0,5 \text{ g/l}$) durch einen Millex LG-Filter ($0,2 \text{ }\mu\text{m}$) in eine zylindrische Helma Quarzglasküvette filtriert. Das Lösungsmittel war Wasser oder eine wässrige $0,45 \text{ M}$ Harnstofflösung.

5.6 Literatur

- [1] Williams, C., F. Brochard and H. L. Frisch, 1981, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 32, 433-451.
- [2] Xu, J., S. Zhu, S. Luo, C. Wu and S. Liu, 2006, *Phys. Rev. Lett.* 96, 027802 1-5.
- [3] Wu, C. and S. Q. Zhou, 1995, *Macromolecules* 28, 5388-5390.
- [4] Li, C., N. Gunari, K. Fischer, A. Janshoff and M. Schmidt, 2004, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 1101-1104.
- [5] Halperin, A. and E. B. Zhulina, 1991, *Macromolecules* 24, 5393-5397.
- [6] Gunari, N. A., 2005, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physikalische Chemie.
- [7] Zhang, W. K., Q. B. Xu, S. Zou, H. B. Li, W. Q. Wu, X. Zhang, Z. Z. Shao, M. Kudera and H. E. Gaub, 2000, *Langmuir* 16, 4305-4308.
- [8] Shi, W., Z. Wang, S. Cui and X. Zhang, 2005, *Macromolecules* 38, 861-866.
- [9] Collin, D., F. Ritort, C. Jarzynski, S. B. Smith and I. Tinoco Jr, 2005, *Nature* 437, 231-234.
- [10] Rief, M., F. Oesterhelt, B. Heymann and H. E. Gaub, 1997, *Science* 275, 1295-1297.
- [11] Li, H., M. Rief, F. Oesterhelt and H. E. Gaub, 1998, *Adv. Mater.* 10, 316-319.
- [12] Haupt, B. J., T. J. Senden and E. M. Sevic, 2002, *Langmuir*(18), 2174-2182.
- [13] Gunari, N., A. C. Balazs and G. C. Walker, 2007, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 10046-10047.
- [14] Song, J. M., A. Asthana and D. P. Kim, 2006, *Talanta* 68(3), 949-944.
- [15] Laney, D. E., R. A. Garcia, S. M. Parsons and H. G. Hansma, 1997, *Biophysical Journal* 72, 806-813.
- [16] Caballero-Herrera, A., K. Nordstrand, K. D. Berndt and L. Nilsson, 2005, *Biophysical Journal* 89, 842-857.
- [17] Fang, Y., J.-C. Qiang, D.-D. Hu, M.-Z. Wang and Y.-L. Cui, 2001, *Colloid Polym Sci* 279, 14-21.
- [18] Janke, M., 2008, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Physikalische Chemie.
- [19] Brandrup, J. and E. H. Immergut, 1989, *Polymer Handbook*, Wiley.

- [20] Kawaguchi, S., M. Maniruzzaman, K. Katsuragi, H. Matsumoto, K. Ito, N. Hugenberg and M. Schmidt, 2002, *Polymer Journal* 34, 253-260.
- [21] Savariar, E. N. and S. Thayumanavan, 2004, *J. Polym. Sci. A* 42, 6340-6345.
- [22] Krüger, D., H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx and M. Parrinello, 2002, *Phys. Rev. Lett.* 89, 186402 1-4.
- [23] Rief, M., M. Gautel, F. Oesterhelt, J. M. Fernandez and H. E. Gaub, 1997, *Science* 276, 1109-1112.
- [24] Merkel, R., P. Nassoy, A. Leung, K. Ritchie and E. Evans, 1999, *Nature* 397, 50-53.
- [25] Tinoco Jr, I. and C. Bustamante, 2002, *Biophysical Chemistry* 101-102, 513-533.
- [26] Bell, G. I., 1978, *Science* 200, 618-627.
- [27] Hummer, G. and A. Szabo, 2003, *Biophysical Journal* 85, 5-15.
- [28] Diezemann, G. and A. Janshoff, 2008, arXiv.org, e-Print Archive, *Condensed Matter* 1-32, arXiv:0805.1126v1.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Erkenntnisse über die Eigenschaften und die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von thermoresponsiven Bürstenmolekülen gewonnen.

Zum ersten Mal wurden thermische Konformationsübergänge von zylindrischen Bürstenmolekülen in situ beobachtet. Hierbei ist es auf einigen Substraten möglich die responsiven Polymakromonomere zu kollabieren, während andere Substrate einen Dekollaps erlauben. Bei einer kleinen Gruppe von Oberflächen ist ein reversibles Schalten der Polymere möglich. Es konnte gezeigt werden, dass das Verhalten der Polymere auf Oberflächen über Kontaktwinkelmessungen vorhergesagt werden kann.

Es ist möglich, einzelne Moleküle vor und nach den Konformationsübergängen abzubilden, wodurch der reversible thermische Kollaps einzelner Moleküle beobachtet werden konnte. Dies stellt eine Möglichkeit der Aufklärung des Mechanismus des Übergangs und der Adsorption dar.

Für eine Anwendung als molekulare Schalter sind die Übergangszeiten der Polymere zu hoch. Auf Substraten, auf welche ein ausreichend schnelles Schalten der Polymere möglich ist, sind die Polymerbürsten für potentielle Applikationen zu schwach gebunden und damit zu beweglich.

Um die mechanischen Eigenschaften der semiflexiblen Polymermoleküle zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit erstmals mittels Rasterkraftmikroskopie der systematische Einfluss der Probenpräparation, der Seitenkettenlänge und der Lösemittelqualität auf die Persistenzlänge

solcher Moleküle untersucht. Hierfür sind deutlich kleinere Probenmengen als bei anderen Messverfahren wie zum Beispiel Streumethoden nötig.

Es wurde gezeigt, dass die Kraft-Abstands-Experimente aus Filmen gegenüber den Experimenten mit einzelnen Molekülen einen signifikanten Unterschied in der Persistenzlängenbestimmung aufweisen. Dieser Unterschied wurde an zwei unterschiedlichen zylindrischen Bürstenpolymeren beobachtet, tritt jedoch nicht bei linearen Polymeren auf.

Die aus Filmen erhaltenen Daten für Polymerbürsten mit langen Seitenketten (50 oder mehr Wiederholungseinheiten) zeigen für den Polymerisationsgrad zu große Konturlängen. Dies kann für Polymere mit kürzeren Seitenketten nicht beobachtet werden.

Es gelang zu zeigen, dass Polymakromonomere mit längeren Seitenketten erwartungsgemäß auch größere Persistenzlängen aufweisen.

Außerdem wurde der Einfluss des Quaternisierungsgrades und damit der Löslichkeit von PVP-Bürsten auf die Persistenzlänge untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass das beschriebene Experiment mit schlecht löslichen Polymeren zu unerwartet hohen Kontur- und Persistenzlängen führt.

Die Experimente mit Bürsten mit sehr langen Seitenketten (250 oder mehr Wiederholungseinheiten) eigneten sich nicht zur Bestimmung der Persistenzlänge der Bürsten, da man bei diesen Polymeren nur die Dehnung der Seitenkette beobachtete.

Bei Kraft-Abstands-Experimenten in schlechten Lösungsmitteln zeigen responsive Bürstenpolymere Plateaus in den erhaltenen Kraftkurven. In Fly-Fishing-Kurven der Polymere erkennt man weiterhin ein Plateau in der Retrace sowie eine Hysterese zwischen den beiden Messkurven. Diese Hysterese verschwindet bei Mehrfach-Zugexperimenten schrittweise, während das Plateau weiterhin bei derselben Kraft auftritt. Dies deutet auf das Falten in einer Gleichgewichtsstruktur hin.

Überraschenderweise hängt die Plateaukraft, anders als nach einfachen und bekannten Modellen zu erwarten, von der Moleküllänge ab.

Das Messen in Harnstofflösung bringt keine qualitative Veränderung dieser Ergebnisse, was zeigt, dass Wasserstoffbrückenbindungen nicht ursächlich an den Plateaus beteiligt sind.

Experimente mit linearen Polymeren unter identischen Bedingungen führten ebenfalls zu Kraft-Abstands-Kurven mit Bereichen konstanter Kraft. Wie bei den zylindrischen Bürstenpolymeren zeigen Fly-Fishing-Experimente des linearen Polymers Plateaus in Trace und Retrace sowie eine Hysterese, welche bei mehrfachem Ziehen an einem Molekül kleiner werden. Die dabei auftretende Plateaukraft ist ebenfalls konstant.

Anders als bei Bürstenpolymeren sind die auftretenden Plateaus bei linearem PNIPAM allerdings nicht von der Moleküllänge abhängig. Eine Untersuchung zeigte jedoch eine Abhängigkeit von der Laderate, die gut mit den theoretisch zu erwartenden Beobachtungen übereinstimmt.

Kapitel 7

Anhang

7.1 Liste der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ACS	analytischer Cytometriestandard
AFM	Rasterkraftmikroskop Atomic Force Microscope
AUT	Aminoundecanthiol
CPDB	2-(2-Cyanopropyl)Dithiobenzoat
DPPC	1,2-Dipalmitoyl-sn-Glycero-3-Phosphocholin
DNA	Desoxy-Ribonuklein-Säure
et al.	und andere (et alteri)
GIMP	GNU Image Manipulation Program
HOPG	Highly ordered pyrolytic graphite
LCST	untere kritische Lösungstemperatur (lower critical solution temperature)
ME	2-Mercaptoethanol
ODT	Octadecanthiol
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEG	Polyethylenglykol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PNIPAM	Poly-N-Isopropylacrylsäureamid
PEO	Polyethylenoxid
PS	Polystyrol

PTES	Phenyl-Triethoxysilane
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVP	Poly(2-vinylpyridin)
Raft	Reversible addition–fragmentation chain transfer Polymerisation
RNA	Ribonuklein-Säure
Tab.	Tabelle
TFET	2,2,2-Trifluorethanthiol
UCST	obere kritische Lösungstemperatur (upper critical solution temperature)
UT	Undecanthiol
WLC	“Worm-like-chain”

7.2 Liste der verwendeten Symbole

A	Adsorption
A_2	zweiter Virialkoeffizient des osmotischen Druckes
b	Bindungslängenabstand
C	Konzentration
c	Molekül-Architektur abhängige Konstante
°C	Grad Celsius
D	Fadenendenabstand
F	Kraft
F_p	Plateaukraft
g	Gramm
I	Streuintensität
$I(0)$	Intensität des Primärlichts
$I(\Theta)$	Intensität des unter dem Winkel Θ gestreuten Lichts
IR	Infrarot
k	Federkonstante
K	Optische Konstante
K_0	Elastizitätsmodul
$k_B T$	thermische Energie
L	Konturlänge
l	Abstand zwischen zwei Bindungsvektoren

l	Liter
L_1	Konturlänge der Hauptkette
L_2	Konturlänge der Seitenkette
L_{app}	apparente Persistenzlänge
l_p	Persistenzlänge
l_{p1}	Persistenzlänge der Hauptkette
l_{p2}	Persistenzlänge der Seitenkette
L_{p1}	Plateaulänge
m	Meter
M	Mol
M_N	als Zahlenmittel bestimmtes Molgewicht
M_w	Molmasse
N	Newton
n_0	Brechungsindex
N_L	Loschmidt'sche Zahl
Q	Streuvektor
R	Abstand Detektor zu Streuvolumen
$R(\Theta)$	Rayleigh-Verhältnis
R_G	Trägheitsradius
U/min	Umdrehungen pro Minute
v	Zuggeschwindigkeit
y	Achsenabschnitt
z_F	Federauslenkung
β	Übergangs-Parameter
γ	Grenzflächenenergie
δ	Winkel zwischen Bindungsvektoren
θ	Kontaktwinkel
Θ	Streuwinkel
κ_c	Federkonstante des Cantilevers
κ_p	Federkonstante des Polymers
κ_s	Federkonstante des Gesamtsystems
λ	Wellenlänge
σ	Laderate
σ_{app}	apparente Laderate

7.3 Liste der verwendeten Summenformeln

$C_{18}H_{36}O_2$	Stearinsäure
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Selenit
NaOH	Natriumhydroxid
HCl	Salzsäure
MeOH	Methanol
THF	Tetrahydrofuran
NaBr	Natriumbromid
K_2SO_4	Kaliumsulfat