

Tensid- und Interpolyelektrolytkomplexe semiflexibler Polyelektrolyte

Dissertation zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

dem Fachbereich
Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
Sabrina Duschner

geboren in Marburg

Mainz, im Mai 2007

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 26.06.2007

Zusammenfassung

Hochgeladene semiflexible kationische und anionische Polyelektrolyte wurden mit niedermolekularen Tensiden zu Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen (PETK) umgesetzt und in organischen Lösungsmitteln mit Streumethoden und Rasterkraftmikroskopie charakterisiert. Die synthetisierten PETK wurden anschließend, mit dem Ziel einer strukturkontrollierten Komplexbildung, für die Bildung von Interpolyelektrolytkomplexen (IPEK) in organischen Lösungsmitteln verwendet und anhand ihres Komplexbildungsverhaltens mit wässrigen Systemen verglichen.

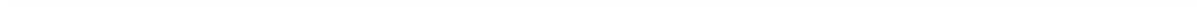
Die Umsetzung von zylindrischen Polymerbürsten mit Poly(styrolsulfonat)-, bzw. Poly(2-vinylpyridinium)-Seitenketten mit entgegengesetzt geladenen Tensiden verlief, trotz einer Graftingdichte von eins, quantitativ. Mit Streumethoden konnte gezeigt werden, dass die gebildeten PETK in Lösung als molekulare Zylinder vorliegen. Die Synthese von pUC19-DNA-Tensidkomplexen (DNA-TK), die sich in Alkoholen gut lösen, ist nur in stark basischer Lösung gelungen. Während der Charakterisierung der DNA-TK mit Streumethoden zeigte sich eine starke Abhängigkeit des Trägheitsradius von dem Verhältnis $DNA^-/Salz^+$. Die Bildung von IPEK aus hochgeladenen Polyelektrolyt-Bürsten bzw. PETK-Bürsten wurde an verschiedenen Beispielen in Wasser und DMF durchgeführt und mit Streumethoden verfolgt. Alle Systeme zeigten ein zu der IPEK-Bildung von linearen Polyelektrolyten analoges Komplexbildungsverhalten. Bei der Komplexierung von Poly(styrolsulfonat)-Bürsten-Tensidkomplexen mit kommerziellen Polyamidoamin-G5-Dendrimeren (PAMAM) oder Poly(ethylenoxid) modifizierten Poly(ethylenimin)-Bürsten hingegen wurden über den gesamten Gewichtsbruchbereich mit Streumethoden und AFM zylindrische Aggregate gefunden, die den Dimensionen der Poly(styrolsulfonat)-Bürsten-Tensidkomplexe entsprechen. Durch statistische Höhenanalyse der AFM-Bilder wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Komplexhöhe und dem Gewichtsbruch an PAMAM, bzw. PEI-PEO gefunden, der auf die Zunahme der Molmasse der Komplexe durch Wachstum entlang des Zylinderdurchmessers hindeutet. Die Bildung von Aggregaten, mit mehr als einem Polyanion, wurde nicht beobachtet.



Abstract

Polyelectrolyte-Surfactant-Complexes (PESC) have been synthesized utilizing highly charged semi flexible anionic and cationic polyelectrolytes. PESC were characterized in organic media by scattering methods and AFM and were used to form Inter-Polyelectrolyte-Complexes (IPEC) in organic solvents. The IPEC formation was studied in comparison to common water-based systems with special interest in structurally well-defined IPEC.

As known for linear PESC dense polyelectrolyte brushes bearing either poly(styrenesulfonate) or poly(2-vinylpyridinium) side chains were found to form stoichiometric PESC. In solution the PESC adopt a cylindrical conformation as could be shown by means of scattering techniques. The synthesis of pUC19-DNA-Surfactant-Complexes (DNA-SC) having good solubility in several alcohols could only be realized from alkaline solution. During light scattering experiments the radius of gyration was found to be strongly dependent on the ratio $DNA^-/salt^+$. IPEC formation of highly charged polyelectrolyte brushes and PESC brushes in water and DMF was studied and found to yield in structurally ill-defined IPEC as known for linear polyelectrolytes in water. In contrast the complexation of poly(styrenesulfonate) surfactant complexes with commercially available poly(amidoamine)-G5 dendrimers (PAMAM-G5) or poly(ethyleneoxide) grafted poly(ethyleneimin) brushes was found to form exclusively IPEC of well-defined cylindrical shape. From statistical height analysis of AFM images a linear dependency of complex height and solution composition could be derived indicating that complex growth predominantly takes place along the cylinders diameter. The absence of complexes containing more than one polyanion confirms this postulate.



Inhaltsverzeichnis

Hintergrund und Zielsetzung	9
1 Grundlagen	13
1.1 Polymerketten - flexibel, semiflexibel oder kettensteif	13
1.2 Polyelektrolyte	15
1.2.1 Kettenmodelle	16
1.2.2 Gegenionen Kondensation	17
1.2.3 Elektrostatische Persistenzlänge	18
1.3 Polyelektrolyttensidkomplexe	19
1.4 Interpolyelektrolytkomplexe	21
2 Methoden	25
2.1 Bürstenpolymere - Synthesestrategie und Eigenschaften	25
2.2 Rasterkraftmikroskopie	28
2.3 Streumethoden	32
2.3.1 Lichtstreuung	32
2.3.2 Statische Lichtstreuung	32
2.3.3 Kleinwinkelneutronenstreuung	35
2.3.4 Dynamische Lichtstreuung	36
3 Zylindrische Polyelektrolyt-Bürsten-Tensidkomplexe	37
3.1 Kationische Bürste und anionisches Tensid	37
3.1.1 Ergebnisse der Streumethoden	38
3.1.2 Raster-Kraft-Mikroskopie	44
3.1.3 Beladungsexperimente	49
3.2 Anionische Bürste und kationisches Tensid	52
3.3 Zusammenfassung	54

4	DNA-Tensidkomplexe in organischen Lösungsmitteln	55
4.1	Synthese	56
4.1.1	Synthese in neutraler Lösung	56
4.1.2	Synthese bei pH13	58
4.2	Strukturcharakterisierung	60
4.3	Salzabhängige Kompaktierung	63
4.4	Zusammenfassung	65
5	Interpolyelektrolytkomplexe von hoch geladenen Bürstenpolymeren	67
5.1	IPEK hochgeladener PE-Bürsten in Wasser	70
5.2	IPEK hochgeladener Polyelektrolyte in DMF - PVP26-C12 und PSS7-C12	76
5.3	Komplexierung von PSS3-C12 mit hochgeladenem PEI-PEO	80
5.4	Zusammenfassung	82
6	IPEK in Alkoholen - PEI und DNA-C16	85
6.1	Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung an den Kom- plexlösungen von DNA-C16 und PEI in Alkoholen	85
6.2	Zusammenfassung	87
7	Kontrollierte Komplexbildung mit niedriggeladenen und ungeladenen Po- lyaminen	89
7.1	Erzeugung einer Homopolymermischung - PVP47 und PSS3-C12 in DMF	90
7.2	Zylindrische IPEK aus zylindrischen Bürsten und Dendrimeren - PAMAM- G5 und PSS7-C12 in DMF	92
7.2.1	Lichtstreuung an in DMF erzeugten Bürsten-Dendrimer-Komplexen	92
7.2.2	AFM-Bilder von in DMF erzeugten Bürsten-Dendrimer-Komplexen	94
7.2.3	Diskussion des Modells	99
7.3	Zylindrische IPEK aus zylindrischen Bürsten - PEI-PEO und PSS3-C12 in DMF	102
7.4	Zusammenfassung	109
8	Zusammenfassung und Ausblick	111
A	Synthesen	115
A.1	Synthese von 2-Vinylpyridin-Makromonomeren	115
A.2	Synthese von Styrol-Makromonomeren	116
A.3	Freie radikalische Polymerisation von Vinyl-Makromonomeren	117
A.4	Quaternisierung von Stickstoffverbindungen	117

A.5	Sulfonierung von Polystyrol-Bürsten mit Acetanhydrid und Schwefelsäure	117
A.5.1	Methode 1	117
A.5.2	Methode 2	119
A.6	Synthese von Poly(2-vinylpyridin)-Tensidkomplexen	119
A.7	Synthese von Poly(styrolsulfonat)-Tensidkomplexen	120
A.8	Synthese von DNA-Tensidkomplexen	120
B	Probenpräparation	123
B.1	AFM	123
B.2	Lichtstreuung	123
B.3	Konzentrationen zu Kap. 3.1.3	124
B.4	Polymer- und Salzkonzentrationen zu Kap. 4	124
B.5	IPEK	126
C	Auswertung der AFM-Bilder der IPEK	127
D	Materialien und Geräte	129
D.1	Materialien	129
D.2	Geräte	130
	Literaturverzeichnis	141

Hintergrund und Zielsetzung

Unser täglicher Kontakt mit synthetischen Polymeren beschränkt sich heutzutage nicht mehr auf altbekannte Massenprodukte wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC) oder das Packmaterial Styropor. In immer mehr Produkten des täglichen Lebens finden sich, wenn auch in geringer Menge, funktionale Polymere, die speziell für die jeweilige Anwendung entwickelt wurden, und nicht selten handelt es sich bei diesen Polymerzusätzen um Bürsten- oder Kammpolymere und Polyelektrolyte. So werden zum Beispiel Beton Polymerkämme mit Poly(methacrylsäure)-Rückgrat und hydrophilen Polyether-Seitenketten als Fließmittel zugesetzt, die die Zementpartikel aufgrund der Abstoßung der Polyether-Seitenketten besser dispergieren als herkömmliche lineare Polymere und zudem in geringeren Mengen zugesetzt werden können. Auch Polyelektrolyte übernehmen, als Flokkulierungsmittel, Wasserenthärter, Waschmittelzusätze oder in Kosmetikprodukten, wichtige alltägliche Funktionen. Das Interesse an Polymeren aus diesen Bereichen ist demnach bei weitem nicht nur akademischer Natur, viel mehr wird ein besseres Verständnis des Zusammenhangs zwischen Polymerarchitektur und -eigenschaften bei der Entwicklung neuer, leistungsfähigerer Polymere von entscheidendem Nutzen sein.

Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Polymeren werden besonders in Bezug auf die Fähigkeit zur Selbstorganisation, einer Eigenschaft, die von Tensidmolekülen bekannt ist, diskutiert (Isr85; Mut97; Stu97; Obe97; Whi02; Ikk02; Reh05). In diesem Rahmen erlangte die Umsetzung von Tensiden, als selbstorganisierender Komponente, mit entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten einige Aufmerksamkeit, da sich die spontan gebildeten Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe (PETK) in geordneten Festkörperstrukturen organisieren (Ant94a; Ant96; Ruo96; Pon96; Obe97; Zho00; Ikk02; Gen02; Thü02; Fau03; Han06). Von geringem Interesse waren bislang die Lösungseigenschaften der PETK, welche in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Es wurde zwar gezeigt, dass sie in polaren organischen Lösungsmitteln ein Polyelektrolyt-ähnliches Verhalten zeigen (Ant95), eine umfangreiche Lösungscharakterisierung bezüglich der molekularen

Struktur der PETK ist jedoch bislang nicht bekannt. Die Kenntnis der molekularen Struktur ist aber, gerade für die Untersuchung einer strukturkontrollierten Komplexierung in Lösung, wie sie im Rahmen dieser Arbeit beabsichtigt wird, von grundlegender Bedeutung. Darüber hinaus ist die Abschätzung des Einflusses der vollständigen Komplexierung mit Tensiden auf die Struktur der Polyelektrolyte rein intuitiv nicht möglich, da die Abschirmung der Polyelektrolytladungen und die Erhöhung des ausgeschlossenen Volumens durch die Alkylketten der Tenside gegenläufige Effekte darstellen.

Im Gegensatz zu der Komplexierung von Polyelektrolyten mit niedermolekularen Tensiden ist die Bildung von Inter-Polyelektrolyt-Komplexen (IPEK) nicht gerade für die Ausbildung hochgeordneter Strukturen bekannt. Viel mehr zeichnet sie sich durch die Bildung strukturell unkontrollierter Aggregate aus (Kab85; Dau00; Thü04). Große Bedeutung haben in jüngster Zeit IPEK mit DNA als anionischer Komponente erlangt, da diesen ein hohes Potential im Bereich der non-viralen Gentherapie zugesprochen wird (Kab95; Kir01; Lan03; Dun03; Haa06). Vermehrt kommen zur IPEK-Bildung aus synthetischen Polykationen und DNA auch strukturell definierte Polykationen wie Dendrimere oder zylindrische Kammpolymere zum Einsatz (Tan96; Bie97; DS00; Kab00; Gös02; Stö03; Zin06; Stö07). Von der Verwendung von Edukten definierter Struktur erhofft man sich, die topologische Struktur der IPEK kontrollieren zu können. Bislang ist jedoch nur in einem einzigen Fall, bei der Verwendung von DNA und dendronisierten zylindrischen Bürsten, die Bildung zylindrischer IPEK beobachtet worden (Gös02). Die Autoren geben aber zu bedenken, dass die zylindrischen Komplex-Strukturen nicht über den gesamten Gewichtsbruchbereich, sondern nur bei einem Überschuss an anionischen Ladungen nachgewiesen werden konnten. Dies legt nahe, dass auch diese IPEK-Bildung nicht thermodynamisch kontrolliert abläuft. Als Gleichgewichtsstrukturen, deren Topologie durch die strukturbildenden Eigenschaften der Edukte bestimmt wird, müssten die zylindrischen IPEK über den gesamten Mischungsbereich zugänglich sein. Die Bedingungen, unter denen derartige Gleichgewichtsstrukturen gebildet werden, sind daher bislang nicht bekannt.

Erstes Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und molekulare Charakterisierung strukturanisotroper, stöchiometrischer PETK aus hochgeladenen, zylindrischen Polyelektrolyten. Darauf aufbauend werden die erhaltenen zylindrischen PETK zur Untersuchung des Komplexbildungsverhaltens von Interpolyelektrolytkomplexen in organischen Lösungsmitteln verwendet. Mit dem Ziel der strukturkontrollierten Bildung von zylindrischen IPEK wird hierbei ein besonderes Augenmerk auf den Einfluss des definierten Zylinder-Charakters der Edukte auf die Topologie der gebildeten IPEK gelegt.

In Kapitel 3 werden zunächst Polyelektrolytbürsten mit Poly(2-vinylpyridinium)-, bzw.

Poly(styrolsulfonat)-Seitenketten mit Tensiden komplexiert und mit Hilfe von Streumethoden in Lösung und mittels AFM auf Mica-Substraten charakterisiert. Die so gewonnenen Erkenntnisse werden in Kapitel 4 auf die Synthese und Charakterisierung von PETK aus DNA und Tensiden übertragen. Kapitel 5 behandelt die IEPK-Bildung hochgeladener Polyelektrolyt- und PETK-Bürsten in Wasser und DMF. Die IPEK-Bildung von DNA-Tensidkomplexen mit Poly(ethylenimin)-Bürsten in verschiedenen Alkoholen wird in Kapitel 6 diskutiert. Die IPEK-Bildung aus ungeladenen, bzw. niedriggeladenen Polyaminen und Poly(styrolsulfonat)-Tensidkomplexen in DMF ist Gegenstand von Kapitel 7 und zeigt letztlich, neben der Herstellung einer Homopolymermischung und anschließender Bildung von IPEK durch Ansäuern, die erfolgreiche Bildung von zylindrischen IPEK mit PAMAM-Dendrimeren oder Poly(ethylenoxid) ge-grafteten Poly(ethylenimin)-Bürsten, welche die Struktur der Poly(styrolsulfonat)-Tensidkomplexe vollständig adaptieren.

1 Grundlagen

1.1 Polymerketten - flexibel, semiflexibel oder kettensteif

Um von semiflexiblen Polymeren sprechen zu können, soll am Anfang eine Definition dieses Begriffs gegeben werden. Ausgehend von einer idealen Kette (*freely jointed chain*, FJC (Eli97)), die das einfachste Modell zur Beschreibung eines Polymers darstellt, indem N Segmente einer bestimmten Länge l_k (*Kuhnlänge*) nach dem Modell des statistischen Irrflugs miteinander verbunden sind und, wie ein ideales Gas, kein Eigenvolumen besitzen, kann folgender Ausdruck für den mittleren quadratischen Fadenendenabstand hergeleitet werden:

$$\langle R^2 \rangle_{FJC} = Nl_k^2 \quad (1.1)$$

$\langle R^2 \rangle_{FJC}$ hat zwar für reale Einzelmoleküle keine Bedeutung, vermittelt aber dennoch die Vorstellung, dass die Ausdehnung eines Polymers rein auf Grund statistischer Überlegungen viel kleiner sein muss als seine Konturlänge Nl_k . In der Realität liegen Polymere natürlich nicht total flexibel vor, sondern weisen eine innere Steifigkeit auf. Die Beschreibung der Steifigkeit eines Polymers durch die *Persistenzlänge* l_p ist Grundlage des *worm-like chain*-Modells (WLC (Eli97; Kra49)), das im Gegensatz zu FJC nicht von Segmenten ausgeht, sondern von einer kontinuierlich gebogenen Kurve mit einer bestimmten Persistenzlänge. Eine Definition der Persistenzlänge ist der Abfall der Orientierungskorrelation der Tangenten entlang der Polymerkette auf einen Wert von e^{-1} .

$$\langle \vec{t}_l \vec{t}_0 \rangle_{or} = \langle \cos \theta(l) \rangle = \exp\left(-\frac{l}{l_p}\right) \quad (1.2)$$

Eine andere Möglichkeit ist die Definition als Resistenz gegenüber Verbiegungen (auch intrinsische Persistenzlänge genannt) durch den Quotienten aus innerer Steifheit und

der thermischen Energie.

$$l_p = \frac{k_{bieg}}{k_b T} \quad (1.3)$$

Die in Gleichung 1.3 angegebene Definition ist für die vorliegende Arbeit von geringerer Bedeutung, da die verwendeten Methoden zur Bestimmung der Persistenzlänge nicht auf der Messung von Kräften beruhen, sondern die Persistenzlänge aus der Konformation der Makromoleküle erhalten wird. Für den mittleren quadratischen Trägheitsradius ist nach dem WLC-Modell neben der Konturlänge nun auch die Persistenzlänge zu berücksichtigen.

$$\langle R_{3D}^2 \rangle_{WLC} = 2l_p l_c \left(1 - \frac{l_p}{l_c} \left(1 - e^{-\frac{l_c}{l_p}} \right) \right) \quad (1.4)$$

Für Konturlängen deutlich größer als l_p liefert Gleichung 1.4 $\langle R_{3D}^2 \rangle_{WLC} = 2l_p l_c$, wodurch sich durch Gleichsetzen mit Gleichung 1.1 ein Zusammenhang zwischen Kuhn- und Persistenzlänge herstellen lässt:

$$\langle R^2 \rangle_{FLC} = N l_k^2 = l_k l_c = 2l_p l_c = \langle R_{3D}^2 \rangle_{WLC} \quad (1.5)$$

$$l_k = 2l_p \quad (1.6)$$

Als *kettensteif* oder starre Stäbchen, werden Polymere bezeichnet, deren Konturlänge kleiner als die Kuhnlänge ist.

1.2 Polyelektrolyte

Polyelektrolyte (PE) sind Polymere mit ionisierbaren Gruppen, die in stark polaren Lösungsmitteln, meist Wasser, löslich sind. Verglichen mit ungeladenen Polymeren sind sie aufgrund der Freisetzung der Gegenionen in der Regel besser löslich und zeigen, bedingt durch elektrostatische Wechselwirkungen der geladenen Gruppen, Eigenschaften, die bei ungeladenen Polymeren nicht zu finden sind (Dob05; Bar96; Dau94):

- Der Verlauf der Streuintensität in Abhängigkeit des Streuvektors q zeigt ein deutliches Maximum, das sich mit der Polymerkonzentration gemäß

$$q_{max} \propto \sqrt{c} \quad (1.7)$$

verschiebt.

- Polyelektrolyte zeigen einen weitaus höheren osmotischen Druck als normale Polymere, der in einem weiten Konzentrationsbereich keine Abhängigkeit von der Molmasse zeigt. Auf den Zusatz von Fremdsalz reagiert er hingegen sehr empfindlich, wodurch der große Beitrag der Gegenionen zum osmotischen Druck von Polyelektrolytlösungen deutlich wird.
- Die Viskosität von Polymerlösungen verhält sich proportional der Konzentration, die von Polyelektrolyten hingegen ist proportional zur Quadratwurzel der Konzentration (Fouss'sches Gesetz).

$$\eta \propto \sqrt{c} \quad (1.8)$$

Besondere Eigenschaften zeigen Polyelektrolyte auch an Grenzflächen und bei der Adsorption auf geladenen Oberflächen. So wird, beispielsweise mit steigender Ladungsdichte der Oberfläche, der Übergang von einzelnen adsorbierten Ketten zu einer halbverdünnten 2-dimensionalen Lösung und schließlich, durch die Ausbildung von Schlingen (Loops), zu einer konzentrierten Polyelektrolytschicht beobachtet, durch die die Ladungen der Oberfläche überkompensiert werden (Dob05). Im letztgenannten Regime kann die Schichtdicke durch die Ionenstärke der Lösung kontrolliert werden, wodurch der kontrollierte Aufbau von Polyelektrolyt-Multilayern durch Layer-by-Layer Techniken möglich wird.

Auch in der Natur werden wichtige Funktionen durch Polyelektrolyte (DNA, RNA, Proteine) übernommen, wodurch dieser Gruppe der Polymere ein besonders hohes wissenschaftliches Interesse zukommt.

1.2.1 Kettenmodelle

Die im Folgendem nur kurz vorgestellten theoretischen Beschreibungen von Polyelektrolyten setzen den Fall der verdünnten Lösung voraus und berücksichtigen daher nur intramolekulare Effekte (Dob05). Die potentielle Energie einer Polyelektrolytkette wird in der Regel durch drei additive Beiträge beschrieben: einem statistischen Beitrag, der die Entropieelastizität beschreibt, einem, der die langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen der Ladungen beschreibt und einem Term, der die kurzreichweitigen Wechselwirkungen beschreibt (hier durch ein Lennard-Jones Potential ausgedrückt).

$$\frac{U(r)}{k_b T} = \frac{3}{2b^2} \sum_{i=1}^{N-1} (r_{i+1} - r_i)^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} \frac{l_B q_i q_j}{|r_i - r_j|} \exp(-\kappa |r_i - r_j|) + \frac{U_{LJ}(|r_i - r_j|)}{k_b T} \quad (1.9)$$

b	Bindungslänge
k_B	Boltzmann Konstante
q_i	Valenz der geladenen Monomere $i = 1 - N$ am Punkt r_i
l_B	Bjerrum-Länge (Gleichung 1.12)
$\kappa = 1/r_D$	inverse Debye-Abschirmlänge (Gleichung 1.10)
U_{LJ}	Lennard-Jones-Potential (Gleichung 1.11)
ε	Dielektrizitätskonstante der Umgebung
c_s	Konzentration der Ionensorte s mit der Valenz q_s
ε_{LJ}	Wechselwirkungsparameter

$$\kappa = \sqrt{4\pi l_B \sum_s c_s q_s^2} \quad (1.10)$$

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon_{LJ} \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (1.11)$$

Die Bjerrum-Länge gibt den Abstand zwischen zwei Elementarladungen e an, bei dem die Wechselwirkung zwischen diesen Ladungen e gleich der thermischen Energie ist.

$$l_B = \frac{e^2}{\varepsilon k_b T} \quad (1.12)$$

Die endgültige Beschreibung einer Polyelektrolytkette erfolgt dann durch theoretische Modelle, wie

- das *Flory-Modell*, wo kurzreichweitige Wechselwirkungen vernachlässigt werden.

Die Polymerkette wird als Kuhn-Kette beschrieben und die Ladungen werden zur Beschreibung des elektrostatischen Anteils gleichmäßig auf das Volumen der Kette (gegeben durch den Fadenendenabstand und den Durchmesser $b\sqrt{N}$) verteilt (Dob05).

- das *scaling-Modell* beschreibt die Polyelektrolytkette als eine Aneinanderreihung von sogenannten *elektrostatischen Blob's*. Die Blob's enthalten eine bestimmte Anzahl von Monomeren N_{blob} , die dadurch definiert ist, dass alle elektrostatischen Wechselwirkungen innerhalb eines Blob's nicht größer als $k_B T$ sein dürfen. Innerhalb dieser Blob's werden die Kettensegmente unabhängig von elektrostatischen Wechselwirkungen angeordnet. Demnach haben die Blob's einen Durchmesser von $b\sqrt{N_{blob}}$. Der Fadenendenabstand der Blobkette entspricht dann dem Produkt aus Anzahl und Durchmesser der Blob's (Dob05).

In modernen theoretischen Modellen für Polyelektrolytketten werden noch weitere Parameter, wie zum Beispiel Nachbargruppeneffekte und Lösungsmittelbedingungen (*Perlenketten-Modell*) berücksichtigt, wodurch eine immer realistischere Beschreibung von experimentellen Ergebnissen möglich wird (Dob05).

1.2.2 Gegenionenkondensation

In Polyelektrolytlösungen hochgeladener Polyelektrolyte wird beobachtet, dass sich die Gegenionen nicht statistisch in der Lösung verteilen, sondern in der Nähe der Polyelektrolytkette höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeiten besitzen. Dieses enthalpische Phänomen wird als *Gegenionenkondensation* bezeichnet und setzt die effektive (nach aussen wirksame) Ladung der Polyelektrolyte herab. Eine Abschätzung des Anteils kondensierter Gegenionen kann über Modelle vorgenommen werden. Ein solches Modell ist das von Manning und Oosawa (Man69; Oos71), nach dem der Polyelektrolyt als idealer Zylinder betrachtet wird und für die Gegenionen genau zwei Zustände erlaubt sind: frei in Lösung oder direkt an der Polymerkette. Zur Unterscheidung zwischen starken und schwachen Polyelektrolyten wird der *Manning-Parameter* $\xi = l_B/l_e$ als Quotient aus Bjerrum-Länge (Gl.1.12) und Länge pro Elementarladung definiert. Bei schwachen Polyelektrolyten ist der Abstand zwischen den Ladungen größer als l_B , daraus folgt $\xi < 1$ und es tritt keine Gegenionenkondensation auf. Ist hingegen $\xi > 1$, tritt der Effekt der Gegenionenkondensation auf und der Anteil der kondensierten Gegenionen f_M bei unendlicher Verdünnung berechnet sich nach Gleichung 1.13 zu

$$f_M = 1 - 1/\xi \quad (1.13)$$

Nach Manning kann man nun zum Beispiel für Natrium-Polystyrolsulfonat in Wasser den Anteil der kondensierten Gegenionen zu ca. 70% abschätzen. Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polyelektrolytbürsten ergeben sich nahezu 100% kondensierte Gegenionen. Vergleicht man nun die beiden Polyelektrolyte bezüglich des Anteils dissoziierter Ladungen pro Konturlänge, so ist dieser nahezu identisch. Diese Abschätzung ist für die in den Kapiteln 5-7 untersuchten Interpolyelektrolytkomplexe von Bedeutung, da der Einfluss der chemischen Ladungsdichte auf das Komplexierungsverhalten untersucht wird. Würde in diesem Zusammenhang die Anzahl dissoziierter Ladungen eine entscheidende Rolle spielen, so sollten sich lineare Ketten und Bürsten hochgeladener PE nicht wesentlich unterscheiden.

1.2.3 Elektrostatische Persistenzlänge

Ein Teil der Persistenzlänge von Polyelektrolyten in Lösung wird durch elektrostatische Wechselwirkungen hervorgerufen. Da diese von den dielektrischen Eigenschaften der Lösung abhängen, kann es bei der Betrachtung von Polyelektrolyten sinnvoll sein, eine effektive Persistenzlänge als Summe aus einem intrinsischen Anteil, der einer Beschreibung des neutralen Polymers gleichkommt, und einem elektrostatischen Anteil zu definieren (Sko77).

$$l_{p,eff} = l_{p,int} + l_{p,el} \quad (1.14)$$

Eine Abschätzung des elektrostatischen Anteils kann durch die von Odjik, Sklonick und Fixmann hergeleitete elektrostatische Persistenzlänge l_{OSF} wie folgt vorgenommen werden:

$$l_{OSF} = \frac{l_B r_D^2}{4b^2} \quad (1.15)$$

mit

- l_B Bjerrum-Länge (Gleichung 1.12)
- r_D Debye-Abschirmlänge ($= \kappa^{-1}$ Gleichung 1.10)
- b Bindungslänge

1.3 Polyelektrolyttensidkomplexe

Polyelektrolyttensidkomplexe (PETK) entstehen spontan beim Zusammengeben von amphipolaren niedermolekularen Tensiden und entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten (God86; Ant94a; Thü02; Fau03). Tenside sind dafür bekannt, sich an Grenzflächen zu akkumulieren und oberhalb der kritischen Mizellkonzentration (*cmc*) Mizellen auszubilden, deren Form durch die Balance aus Kopfgruppenabstoßung, hydrophober Attraktion der Alkylketten und deren Volumen bestimmt wird. Bei der Bildung von PETK macht die hydrophobe Attraktion der Alkylketten den entscheidenden Unterschied zu einer einfachen salzhaltigen Polyelektrolytlösung aus. Diese Attraktion führt zu einem als *hoch kooperativ* bezeichneten Bindungsprozess (Hay83), der schon deutlich unterhalb der *cmc* des Tensids einsetzt. Bei weiterer Tensidzugabe lagern sich immer mehr Tensidmoleküle an den Polyelektrolyten an, bis dieser bei einem Gegenionenaustausch von 100% aus der Lösung ausfällt. In Wasser lösliche PETK weisen in der Regel eine unterstöchiometrische Zusammensetzung auf, bei der der Umsatz je nach Tensid maximal 30-50% beträgt. Werden höhere Zusammensetzungen eingestellt, führt dies zur Disproportionierung in einen unstöchiometrischen gelösten und einen stöchiometrischen Anteil, der aus der Lösung ausfällt (siehe Abbildung 1.1).

Stöchiometrische PETK sind in unpolaren organischen Lösungsmitteln mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon = 2 - 10$), aber auch in polaren organischen Lösungsmitteln (DMF) löslich, wobei sie in letzterem zu einem Teil dissoziieren (Ant95; Bak96; Mac98). Von besonderem Interesse sind jedoch die Festkörpereigenschaften dieser Materialien (Zho00; Ant94a; Obe97; Ikk02; Thü02), die durch die ausgeprägten strukturbildenden Eigenschaften der enthaltenen Tenside eine hohe Tendenz zur Selbstorganisation aufweisen, wobei sie, aus Gesichtspunkten der Stabilität, den selbstorganisierten Strukturen einfacher Tenside weit überlegen sind. Auch die elektrostatische Anbindung der phasenseparierbaren hydrophoben und hydrophilen Einheiten bringt, gegenüber der kovalenten Verknüpfung von Polymerblöcken, entscheidende Vorteile mit sich: neben einer relativ einfachen und schnellen Syntheseroute eignen sich Systeme aus Polyelektrolyten und Tensiden auch zum Aufbau von Multischichten auf Trägersystemen (Ant94a). Letztere können in einigen Anwendungen Vorteile gegenüber klassischen Polyelektrolyt-Multilayern mit sich bringen, da stöchiometrische Polyelektrolyttensidkomplexe zwar eine relativ hohe Stabilität gegenüber Wasser zeigen, aber mit ausreichend konzentrierten Tensidlösungen nahezu abwaschbar sind.

Im Hinblick auf drug-delivery-devices spricht man wasserunlöslichen Systemen, verglichen mit wasserlöslichen, eine eher untergeordnete Rolle zu. Dennoch sind sie für ver-

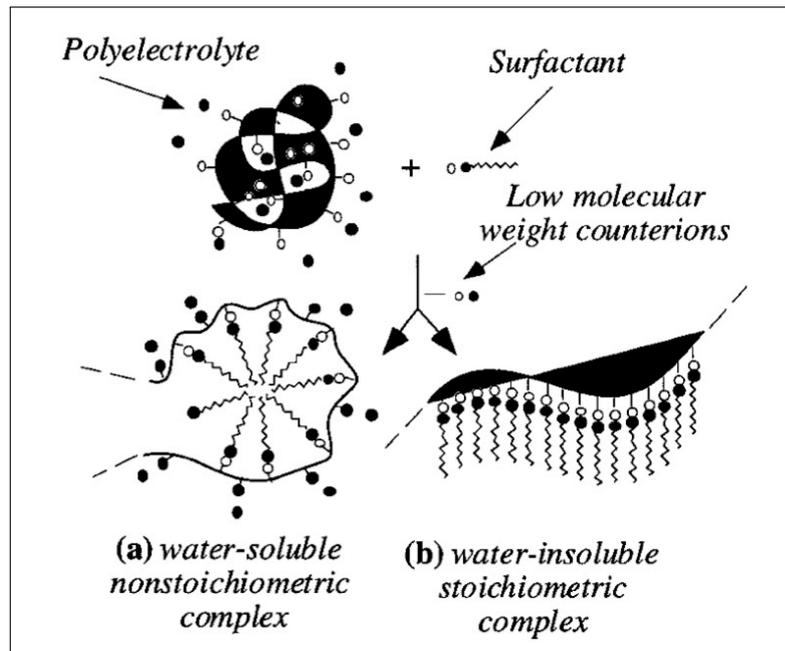


Abbildung 1.1: Bildung stöchiometrischer und unstöchiometrischer Polyelektrolyttensidkomplexe in wässriger Lösung (aus (Mac98))

schiedene Anwendungen von großem Interesse: denn gerade dann, wenn Wirkstoffe über längere Zeiträume genau lokalisiert freigesetzt werden sollen, werden wasserunlösliche Trägersysteme interessant. Ein Beispiel ist die Nachbehandlung in der Implantologie, wo in der postoperativen Phase eine dünne Schicht, die entzündungshemmende Wirkstoffe direkt am Ort der Verletzung freisetzt, eine enorme Verbesserung des Einwachsprozesses mit sich bringen kann (Len99; Dun03; Ani05; Hil06).

Von eher akademischem Interesse ist hingegen die Charakterisierung von PETK in organischen Lösungsmitteln. Spielen bei klassischen Polyelektrolyten elektrostatische Wechselwirkungen eine übergeordnete Rolle für die von den Polymeren eingenommene Konformation, so ähneln die Konformationen der PETK mehr ungeladenen Polymeren. Durch die Umsetzung mit Tensiden hat man demnach, bei vergleichbaren Löslichkeiten, die Möglichkeit, Polyelektrolyte in nahezu ungeladenem Zustand zu untersuchen (Bak96). Da bislang derartige Untersuchungen nur für lineare PETK bekannt sind (Ant95), werden im Rahmen dieser Arbeit Polyelektrolytbürsten mit Tensiden komplexiert und in organischer Lösung bezüglich ihrer molekularen Konformation im Vergleich zu den reinen Polyelektrolytbürsten untersucht.

1.4 Interpolyelektrolytkomplexe

Interpolyelektrolytkomplexe bilden sich spontan beim Mischen von wässrigen Lösungen entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte (Kab85; Dau00; Thü04). Treibende Kräfte für dieses ausgeprägte Aggregationsverhalten sind zum einen die stark attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den entgegengesetzt geladenen Polyionen und der Entropiegewinn durch die plötzliche Freisetzung einer großen Zahl an Gegenionen (Dau00; Ou06). Insgesamt ist die Bildung der IPEK ein kinetisch dominierter Prozess und führt zu polydispersen, eingefrorenen Nicht-Gleichgewichtsstrukturen (Kab85). Die Zusammensetzung der IPEK ist von verschiedenen Faktoren, wie der gesamten Polymerkonzentration, dem Mischungs-Verhältnis und dem Fremdsalzgehalt abhängig (Dau00; Dau04; Thü04). Gemeinsam haben sie jedoch, dass alle Ladungen der im Unterschuss vorliegenden Komponente von der im Überschuss vorliegenden Komponente durch den Aufbau einer Kern-Schale-Struktur überkompensiert werden. In den Komplexlösungen werden, neben den IPEK, auch freie Moleküle der überschüssigen Komponente gefunden (Kar97; Cla03; Boe04; Stö07). In Titrationsexperimenten wird beobachtet, dass die Molmasse der gebildeten IPEK bei Zugabe eines Polyions zu einer Lösung eines entgegengesetzt geladenen Polyions bis zu einem kritischen Gewichtsbruch als konstant betrachtet werden kann (Phase der Komplexneubildung). Oberhalb dieser Zusammensetzung steigt die Molmasse durch die Aggregation bereits gebildeter IPEK exponentiell an.

Besondere Aufmerksamkeit haben IPEK aus synthetischen Polykationen und DNA als polyanionischer Komponente als potenzielle Verkapselungssysteme zur non-viralen Gentransfektion erlangt (Kab95; Kir01; Dun03). Auch DNA-Polykation-Komplexe bilden aufgrund der starken Coulomb-Wechselwirkungen Kern-Schale Strukturen. Man unterscheidet daher die DNA-Kondensation (DNA Moleküle werden im Kern des Komplexes dicht gepackt und bilden gleichzeitig die anionische Schale der Komplexe (Wag91; Blo96; Gol99; Vij01)) und die DNA-Verkapselung (die kompaktierte DNA im Komplexkern ist von einer kationischen Schale umgeben (Luo00; God01; Vij02; Dun03; Luo03; Par06; Haa06)).

Die Komplexierung von Polykationen mit DNA als kettensteifer Komponente wirft die Frage auf, welchen Einfluss die Topologie der Edukte auf die gebildeten IPEK hat. Bei Verwendung gut definierter Edukte wäre so eine Kontrolle über die Topologie der IPEK denkbar. So bestünde die Möglichkeit, die Transfektionseffizienz stark strukturanisotroper mit sphärischen DNA-IPEK gleichen chemischen Aufbaus zu vergleichen. Neuesten Erkenntnissen zufolge werden jedoch selbst bei der Verwendung strukturell gut definierter Polyelektrolyte (stäbchenförmig oder sphärisch), aufgrund der starken

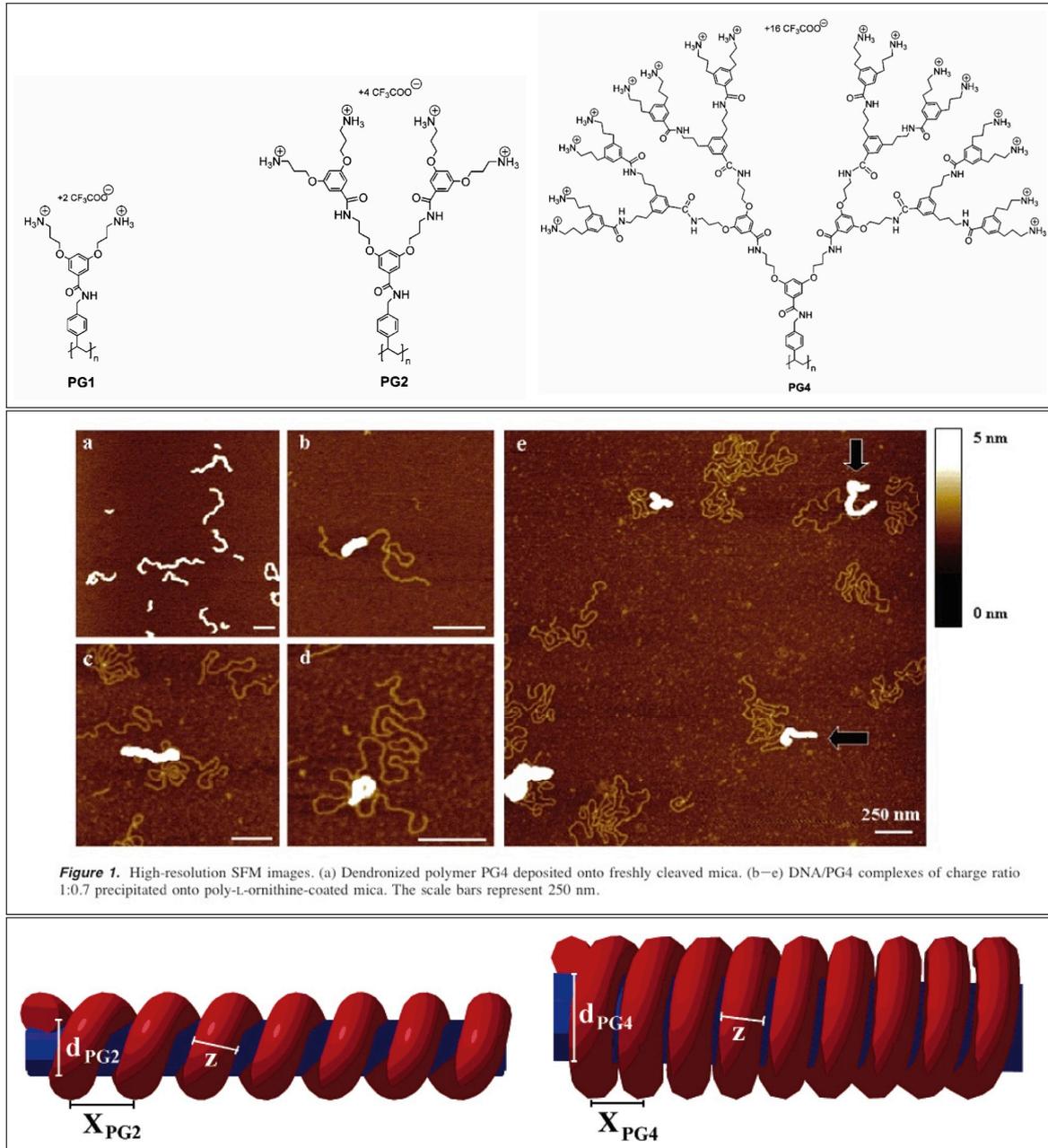


Abbildung 1.2: Mitte: AFM-Bilder zylindrischen IPEK aus dendronisierten Polymerbürsten (Struktur siehe oben) und DNA. Unten: Modell der helical um die Bürsten gewickelten DNA. Entommen aus (Gös02).

elektrostatischen Wechselwirkungen, undefinierte sog. „scrambled egg“-Strukturen gebildet (Zin06; Stö07). Die von Gössl et al. mittels AFM beobachteten zylindrischen IPEK aus dendronisierten polykationischen Bürsten und DNA stellen bislang eine einzigartige Ausnahme dar (Gös02, siehe auch Abbildung 1.2).

Die verwendeten dendronisierten Bürsten tragen kationische Ammoniumgruppen in der Peripherie (Abb. 1.2) und liegen als molekulare Zylinder vor (Sch00). Durch Kontrurlängenanalyse der aus den Komplexen herausstehenden DNA-Reste wurde ein Modell entwickelt, nachdem sich die DNA helical um die verwendeten Polymer-Bürsten wickelt und für die verschiedenen Generationen von dendritischen Seitenketten unterschiedliche Windungszahlen pro nm erhalten werden.

Aufbauend auf den Ergebnissen von I. Gössel et al. wird in der vorliegenden Arbeit die Komplexierung von kettensteifen entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln im Hinblick auf den Einfluss der Edukttopologie auf die Struktur der gebildeten IPEK untersucht.

2 Methoden

2.1 Bürstenpolymere - Synthesestrategie und Eigenschaften

Unter *Bürstenpolymeren* versteht man Polymere, die aus einer Hauptkette und, verglichen mit dieser Hauptkette, kurzen Seitenkettenpolymeren aufgebaut sind. Es ist bekannt, dass solche Bürstenpolymere bei ausreichender Pfropfdichte (Win94; Dzi95; Lec02; Rüh04; Wah05) nicht mehr als statistische Knäuel vorliegen, sondern die Konformation einer Wurmchette einnehmen. Ebenfalls von Bedeutung für die Konformation der Bürsten ist die Länge der Seitenketten. So konnte B. Zhang für Bürstenpolymere mit Polystyrol Seitenketten zeigen, dass die Kuhnlänge bei einer Erhöhung der Seitenkettenlänge von 6 Wiederholungseinheiten auf 33 Wiederholungseinheiten von $l_k = 9.4nm$ auf $l_k = 35.6nm$ ansteigt (Zha06). Vergleicht man generell lineare Polymere mit zylindrischen Polymerbürsten hoher Pfropfdichte, so ist eine deutliche Streckung der Bürsten entlang der Hauptkette zu beobachten (Win94; Dzi95). Diese Streckung wird der hohen Segmentdichte und der damit einhergehenden sterischen Überladung in unmittelbarer Nähe der Hauptkette zugeschrieben, die eine Erhöhung des ausgeschlossenen Volumens bedeutet. Die Polymerhauptkette kann dadurch statistisch weniger Konformationen einnehmen, was die Erhöhung des mittleren Fadenendenabstandes bewirkt (s. Abb. 2.1). Die Erhöhung der Pfropfdichte einer Polymerbürste ist also ein möglicher Weg, ein statistisches Polymerknäuel in eine Zylindergeometrie zu zwingen. Die maximale Streckung des Polymers wird nach diesem Modell also bei einer Pfropfdichte von 1 und möglichst voluminösen Seitenketten erzielt. Zur Herstellung von Bürstenpolymeren finden drei Syntheserouten Anwendung (siehe auch Tabelle 2.1):

- Die Synthese eines Makroinitiators, von dem aus die Polymerisation der Seitenketten gestartet wird. Diese als *grafting-from* bekannte Methode dient in der Regel zur Herstellung von Kammpolymeren, bei denen auf einen gleichmäßigen Seitenket-

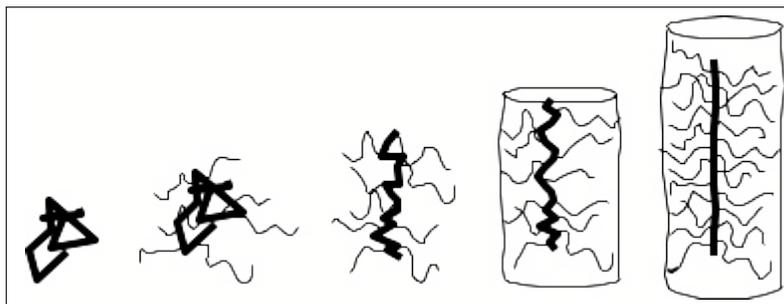


Abbildung 2.1: Eine Erhöhung der Pfropfdichte bewirkt eine Streckung des Polymerrückgrats

tenpolymerisationsgrad zugunsten hoher Hauptkettenpolymerisationsgrade, oder geringer Längenpolydispersitäten, verzichtet wird (Pyu01; Bör01; Zha03; Pyu03).

- Makromonomere und Polymerrückgrat werden einzeln synthetisiert und über funktionale Gruppen miteinander gekoppelt (*grafting-onto*). Diese Methode bietet als einzige die Möglichkeit, die Polymerisationsgrade von Rückgrat und Seitenkette gleichzeitig zu kontrollieren. Eine Kontrolle über die grafting-Dichte ist bei dieser Methode jedoch nicht gegeben (Def99; Muc01; Lec02).
- Bei der *grafting-through* Methode werden zunächst Makromonomere mit polymerisierbaren Endgruppen synthetisiert, die dann in einem zweiten Schritt zum gewünschten Kammpolymer polymerisiert werden können. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, neben der Kontrolle der Seitenkettenpolydispersität, die Pfropfdichte zu kontrollieren. Nachteilig bei den bekannten Techniken, die zur Polymerisation von Makromonomeren verwendet werden, ist jedoch, dass die Polydispersität der Hauptkette nicht kontrollierbar ist (Win94; Tsu90; Tsu89).

Die im Folgenden verwendeten Polymerbürsten wurden durch Homopolymerisation von Makromonomeren hergestellt, also durch die oben beschriebene *grafting-through* Methode, d.h. jede Wiederholungseinheit trägt genau eine Seitenkette. Hierdurch werden zwei Dinge erreicht: Entlang der Hauptkette wird das maximale Ausschlussvolumen und somit eine maximal mögliche Streckung erzeugt. Außerdem kann man so, durch

Tabelle 2.1: Vor- und Nachteile der einzelnen Routen zur Synthese von Kammpolymeren

	Seitenkette	Hauptkette	Pfropfdichte
<i>grafting-from</i>	–	+	±
<i>grafting-onto</i>	+	+	–
<i>grafting-through</i>	+	–	+

Verwendung eng verteilter Makromonomere, den Durchmesser des Zylinders sehr exakt einstellen.

Neben der reinen sterischen Abstoßung der Seitenketten ist das Einführen von Ladungen eine Möglichkeit, das ausgeschlossene Volumen der Seitenketten zu erhöhen, was zu einer weiteren Streckung des Moleküls entlang der Hauptkette führt. Nebeneffekt der Erhöhung der Ladungen ist jedoch, dass der resultierende Polyelektrolyt, ab einem bestimmten Ladungsgrad, in der Regel ausschließlich in Wasser löslich ist. Wie zuvor erwähnt, bringt sowohl die Untersuchung von hochgeladenen Polymeren in Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstanten, als auch die Umsetzung zu Interpolyelektrolytkomplexen in organischen Lösungsmitteln, wissenschaftlich interessante Aspekte und Fragestellungen mit sich, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit näher beleuchtet werden sollen. Um nun kettensteife, hochgeladene Polyelektrolyte in organischen Lösungsmitteln zu solubilisieren, ist die Hydrophobisierung durch chemische Modifikation notwendig. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, dies für hochgeladene Polyelektrolytbürsten durch die Umsetzung mit Tensidmolekülen zu realisieren.

2.2 Rasterkraftmikroskopie

Der Grundstein für die Entwicklung der Rastersondentechniken wurde Anfang der 80er Jahre von Binnig et. al. durch die Erfindung der Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM) gelegt (Bin82b; Bin82a). Für die Entwicklung des STM wurden Binnig und Rohrer 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Ihren eigentlichen Durchbruch feierte die Rastersondentechnik jedoch durch die Vorstellung des Rasterkraftmikroskops (AFM) durch Binnig, Quate und Gerber (Bin86). Im Gegensatz zum STM hat das AFM den Vorteil, dass die untersuchten Proben nicht leitfähig sein müssen, wodurch sich ein breites Anwendungsspektrum, vor allem auf Gebieten, die sich mit der Analyse von Bio- und Makromolekülen beschäftigen, eröffnet wird. Einen Überblick über weitere Rastersondentechniken und deren Anwendung kann man sich in (Col98; Bot98; Lil00; Pog02) verschaffen. Im Folgenden wird nun kurz das Arbeitsprinzip des AFM mit seinen unterschiedlichen Betriebsmodi vorgestellt, wobei das Hauptaugenmerk auf den Betrieb im *intermittant contact mode*, auch *tappingTM mode* gelegt werden soll. Bringt man die Spitze des Cantilevers in die Nähe der Oberfläche, so können die Wechselwirkungen der Spitze des Cantilevers mit der Oberfläche der Probe, je nach Abstand, attraktiver als auch repulsiver Art sein. Diese Abstandsabhängigkeit kann in Näherung durch das Lennard-Jones-Potential (siehe Gleichung 1.11 und Abbildung 2.2) beschrieben werden. Der $1/r^6$ Term beschreibt definitionsgemäß die attraktiven (van-der-Waals-Attraktion) und der $1/r^{12}$ Term den repulsiven Anteil (Pauli-Repulsion) des Wechselwirkungspotentials. Aus dem Lennard-Jones-Potential sind durch Ableiten die auftretenden Wechselwirkungskräfte $F(r)$ zugänglich. Die repulsiven Elektronenwechselwirkungen treten aufgrund des Pauli-Verbots beim gegenseitigen Durchdringen der Elektronenwolken auf und sind hierbei zwar von kürzester Reichweite, jedoch von größter Stärke. Kapillar- und elektrostatische Kräfte sind in ihrer Stärke ähnlich, die der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und van-der-Waals Kräfte ist am geringsten. Eine signifikante Abhängigkeit vom Messmedium zeigen nur die Kapillarkräfte und die elektrostatischen Wechselwirkungen. Bei letzteren ist nach der Coulomb-Gleichung für elektrostatische Wechselwirkungen die Dielektrizitätskonstante des Messmediums maßgebend. Kapillarkräfte entstehen beim Messen an Luft und werden durch die Kondensation von Wasserdampf im Bereich des Probe-Spitze Kontakts hervorgerufen. Im Allgemeinen überlagern sie die allgegenwärtigen van-der-Waals Kräfte. Dieser Effekt lässt sich bei Messungen in Flüssigkeiten (wässrige oder organische Lösungsmittel) oder im Vakuum minimieren. Das Grundkonzept der Rasterkraftmikroskopie beruht auf der Messung der Wechselwirkungen zwischen einer möglichst dünnen Spitze, die in einem kleinen Abstand über die Oberfläche der zu untersuchenden Probe gefahren wird (rastern) und der Probenoberfläche selbst. Je

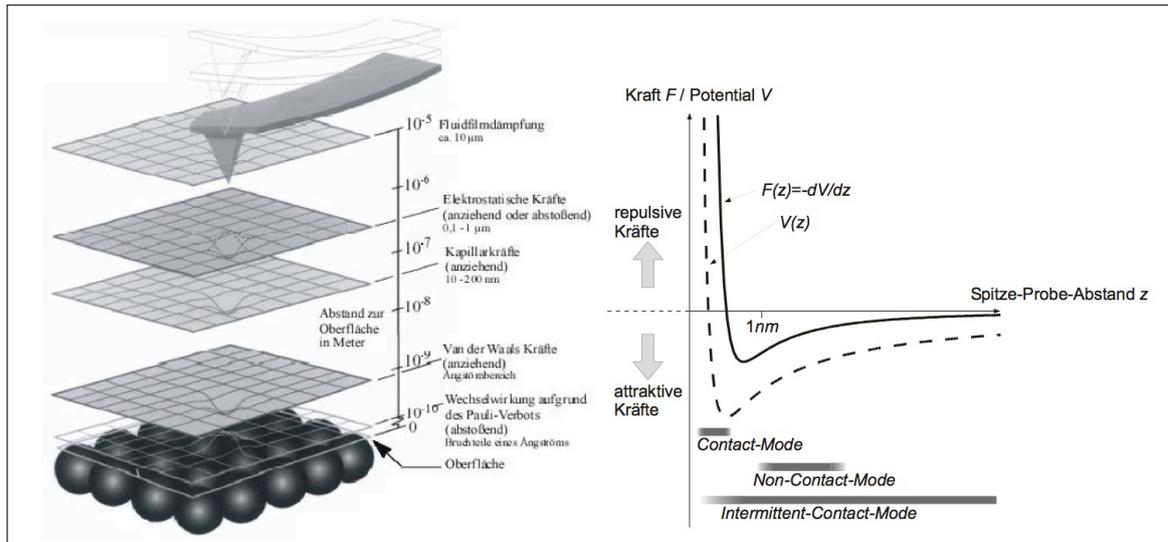


Abbildung 2.2: Links: Wirkungsbereiche einzelner Spitze-Probe-Wechselwirkungen, Rechts: Kraft-Abstandskurve bei Annäherung der Spitze an die Probe mit den Bereichen der einzelnen Messmodi

nachdem wie weit Spitze und Probe voneinander entfernt sind, wirken unterschiedliche Kräfte (veranschaulicht in Abbildung 2.2 dargestellt). In Abbildung 2.3 sind die wesentlichen Elemente eines AFM mit Lichtzeiger-Detektion im dynamischen Modus dargestellt. Der x-y-z-Scanner bewegt die Probe in alle drei Raumrichtungen. Der von einem Frequenzgenerator über ein Piezoelement zu Schwingungen angeregte Cantilever (Federbalken mit Spitze) tritt über die Spitze des Cantilevers in Wechselwirkung mit der Oberfläche der Probe. Zur Detektion der Auslenkung wird der Strahl einer Laserdiode auf den Cantilever fokussiert und der gespiegelte Strahl über eine Quadranten-Photodiode detektiert (Lichtzeiger-Detektion). Bei der Rasterkraftmikroskopie gibt es drei verschiedene Betriebsmodi:

- Beim Contact-Mode wird im repulsiven Bereich mit einem Abstand von nur wenigen Angström zwischen Spitze und Probe gemessen, was bei weicheren Proben auch zu Deformationen führen kann. Man erhält aufgrund der Überlappung der Elektronenwolken (Pauli-Verbot) der Atome ein starkes Messsignal mit extrem kurzen Reichweiten, wobei die Auflösung aufgrund lateral wirkender Scherkräfte beeinträchtigt wird.
- Im Non-Contact-Mode wird im attraktiven Bereich über der Probe gemessen, d.h. bei Abständen im nm-Bereich. In diesem zerstörungsfreien Modus wird die Spitze somit nur stark angenähert, was die Möglichkeit eröffnet, auch weiche Materialien wie bsp. biologische Proben zu untersuchen. Der Piezo regt dabei den Cantilever zu vertikalen Schwingungen nahe der Resonanzfrequenz an. Bei Annäherung

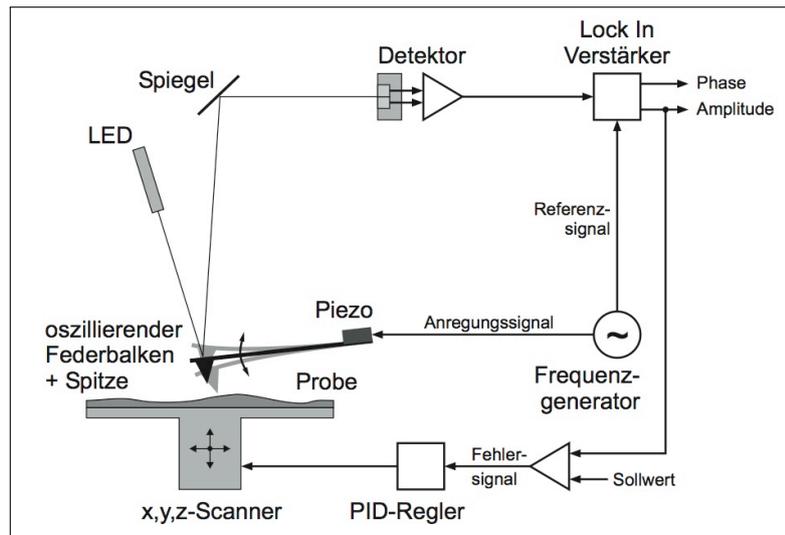


Abbildung 2.3: Prinzipielle Funktionsweise eines AFM mit Lichtzeiger Detektion (im *tappingTM mode*)

der oszillierenden Spitze an die Probenoberfläche wirken schwache Anziehungskräfte, die sog. van-der-Waals Kräfte, mit sehr geringer Reichweite. Diese Kräfte bewirken eine Verringerung der Resonanzfrequenz und der Amplitude der Schwingung des Cantilevers. Wird die Schwingungsamplitude konstant gehalten, was einer Abstands- und Kraftkonstanz entspricht, kann somit ein Höhenprofil der Probe aufgenommen werden. Die Intensität des Messsignals ist hierbei geringer, die Auflösung jedoch theoretisch besser als im Contact-Mode, wobei es schwierig ist, die Kräfte bei diesen Abständen genau zu regulieren.

- Der Tapping-Mode stellt einen Kompromiss zwischen den beiden schon genannten dar, wobei in diesem Fall die Probe immer wieder kurz berührt wird. Wie im Non-Contact-Mode regt der Piezo den Cantilever zu vertikalen Resonanzschwingungen an, deren Amplitude jedoch größer ist. In der Nähe der Probenoberfläche wird die Oszillation infolge der dort wirkenden Kräfte gedämpft, wobei die Amplitude dementsprechend verkleinert wird. Die Spitze berührt die Probenoberfläche dabei nur leicht, so dass der Energieübertrag deutlich geringer als beim Contact-Mode ist und auch empfindliche Proben untersucht werden können. Die aufgrund der Dämpfung erniedrigte Schwingungsamplitude wird durch eine Rückkopplungstechnik konstant gehalten, so dass der mittlere Spitze-Probe-Abstand der Probentopographie folgt. Durch die stärkeren Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe lässt sich diese Betriebsart leichter regulieren als der Non-Contact-Mode.

Alle in dieser Arbeit gezeigten AFM-Bilder wurden im Tapping-Mode aufgenommen. Drei verschiedene Messinformationen können zur Bildgebung herangezogen werden. Im Höhenbild wird die Änderung der Piezoauslenkung in z-Richtung, die notwendig ist, um die Schwingungsamplitude des Cantilevers konstant zu halten, verwendet. Das Amplitudenbild zeigt direkt die Änderungen der Schwingungsamplitude (mul96). Wird die Phasenverschiebung zwischen Anregungsamplitude und eigentlicher Schwingungsamplitude des Cantilevers zur Bildgebung herangezogen, so wird das Phasenbild erhalten (mul96). Diese Phasenverschiebung wird durch Dämpfung beim Kontakt mit der Probe hervorgerufen. Je weicher die Probe, desto größer ist dieser Effekt und kann daher zur Visualisierung von Materialkontrasten herangezogen werden.

2.3 Streumethoden

2.3.1 Lichtstreuung

Licht ist eine elektromagnetische Welle und in der Lage, mit Elektronen in der Atomhülle wechselzuwirken. Trifft es auf Atome oder Moleküle, so werden die Elektronen zu Schwingungen angeregt, wodurch ein oszillierendes Dipolmoment induziert wird. Ein oszillierender Dipol ist selbst Zentrum einer Streuwelle, die in Phase und Frequenz mit der anregenden Welle übereinstimmt.

2.3.2 Statische Lichtstreuung

Eine grundlegende Gleichung der Lichtstreuung ist auf Lord Rayleigh zurückzuführen und beschreibt verdünnte Gase. Smoluchowski und Einstein erweiterten den Gültigkeitsbereich dieser Gleichung durch Anwenden der von ihnen hergeleiteten Fluktuationstheorie auf Flüssigkeiten und Lösungen kleiner Moleküle, für die gilt $\varnothing \leq \frac{\lambda}{20}$. Dieser Theorie zufolge tragen nur Volumenelemente zum Streulicht bei, deren Brechungsindizes sich von dem der Umgebung unterscheiden. Unterschiedliche Brechungsindizes innerhalb kleiner Volumenelemente treten in einer isotropen Lösung durch Konzentrations- und Dichteschwankungen auf. Für eine Lösung kleiner Teilchen ergibt sich das Rayleigh-Verhältnis zu:

$$R(\theta) = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_L} \left[\rho n_0^2 \left(\frac{dn}{d\rho} \right)^2 RT\beta + \left(n_0 \frac{dn}{dc} \right)^2 RT \frac{M_0 c}{\rho_0 \left(\frac{-d\Delta\mu}{dc} \right)} \right] \quad (2.1)$$

λ_0	Wellenlänge des anregenden Lichts
N_L	Loschmidtsche Zahl
ρ_0, ρ	Dichte des Lösungsmittels und der Lösung
n_0, n	Brechungsindex von Lösungsmittel und Lösung
R	Gaskonstante
T	absolute Temperatur in Kelvin
β	isotherme Kompressibilität
M_0	Molmasse Lösungsmittel
c	Massenkonzentration gelöste Substanz
$\Delta\mu$	Differenz der chemischen Potentiale von Lösung und Lösungsmittel
dn/dc	Brechungsindexinkrement nach der Konzentration
$dn/d\rho$	Brechungsindexinkrement nach der Dichte

Der erste Summand der Gleichung beschreibt den Anteil der Dichtefluktuationen des

Lösungsmittels, der zweite den Anteil der Konzentrationsschwankungen in der Lösung an der Gesamtstreuintensität. Nimmt man an, dass die Dichtefluktuationen des Lösungsmittels unabhängig von der gelösten Substanz sind, was bedeutet, dass das Lösungsmittel in der Lösung den gleichen Beitrag zur Gesamtstreuintensität liefert wie das reine Lösungsmittel, so erhält man Gleichung 2.2 für den Teil der Gesamtstreuintensität, der allein auf die gelöste Substanz zurückzuführen ist.

$$R(\theta) = R(\theta)_{\text{Lösung}} - R(\theta)_{\text{Lösungsmittel}} = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_L} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 RT \frac{M_0 c}{\rho_0 \left(-\frac{d\Delta\mu}{dc} \right)} \quad (2.2)$$

Mit Hilfe der chemischen Thermodynamik kann man die Änderung des chemischen Potentials mit der Konzentration durch die Änderung des osmotischen Drucks Π mit der Konzentration ausdrücken:

$$-\left(\frac{d\Delta\mu}{dc} \right) = \frac{M_0}{\rho_0} \left(\frac{d\Pi}{dc} \right) \quad (2.3)$$

Entwickelt man den osmotischen Druck in einer Taylorreihe um $c = 0$ und bricht nach dem zweiten Glied ab, so erhält man durch Einsetzen in Gleichung 2.2 einen Ausdruck, der die Streuintensität mit der Molmasse der Teilchen M und dem zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks A_2 in Beziehung setzt.

$$\frac{Kc}{R(\theta)} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 = \frac{1}{M} + 2A_2c \quad (2.4)$$

mit der optischen Konstante $K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_L}$ und der Molmasse der streuenden Substanz M . Nach Extrapolation auf $c = 0$ erhält man:

$$R(\theta) = K \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 cM \quad (2.5)$$

Betrachtet man synthetische Polymere, so befindet sich in den Proben nicht nur Teilchen mit einer Molmasse, sondern Teilchen verschiedener Molmassen. Unter der Annahme, dass alle Moleküle das gleiche Brechungsindexinkrement haben, folgt:

$$R(\theta) = K \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 cM_w \quad (2.6)$$

mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts einer Polymerprobe mit N Molekülen

$$M_w = \sum_i c_i M_i \text{ und } i = 0, 1, \dots, N \quad (2.7)$$

Betrachtet man Teilchen mit $\phi > \frac{\lambda}{20}$ wird die Streuintensität winkelabhängig, da ein Teilchen mehrere Streuzentren besitzt, die ihrerseits Ausgangspunkte interferenzfähiger Streuwellen sind. Diese Winkelabhängigkeit wird durch Einführung des Partikelformfaktors $P(q)$ berücksichtigt:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 = \frac{1}{MP(q)} + 2A_2c \quad (2.8)$$

$$\text{mit } P(q) = 1/Z^2 \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \langle \exp(iq\vec{r}_{ij}) \rangle \quad (2.9)$$

mit dem Betrag des Streuvektors $q = |\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin(\theta/2)$, \vec{r}_{ij} dem Abstandsvektor der Streuzentren i und j und der Zahl der intramolekularen Streuzentren Z .

Intermolekulare Interferenz zwischen Streuzentren ist nur in konzentrierter Lösung zu beobachten. In diesen Fällen muss zusätzlich noch der Strukturfaktor $S(q)$ eingeführt werden. In verdünnter Lösung kann $S(q)$ vernachlässigt werden. Für kleine $q\vec{r}_{ij}$ kann $P(q)$ in eine Reihe um $q = 0$ entwickelt werden und man erhält, mit der Definition des quadratischen Trägheitsradius

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{2Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \langle r_{ij}^2 \rangle \quad (2.10)$$

und unter der Bedingung $q^2 \langle R_g^2 \rangle \ll 1$, durch Abbruch nach dem zweiten Glied die *Zimm-Gleichung*:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + 1/3 \langle R_g^2 \rangle_z q^2 \right) + 2A_2c \quad (2.11)$$

Neben dem bereits definierten Gewichtsmittel der Molmasse können aus Gleichung 2.11 durch Extrapolation auf $c = 0$ und $q = 0$ das z-Mittel des quadratischen Trägheitsradius

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum_i N_i M_i^2 \langle R_{g,i}^2 \rangle}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (2.12)$$

und der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks bestimmt werden.

2.3.3 Kleinwinkelneutronenstreuung

Im Gegensatz zu Licht der sichtbaren Wellenlängen ($\lambda = 400 - 800nm$) werden Neutronen an den Atomkernen der untersuchten Probe gestreut, wodurch sich ein anderer Ursprung des Streukontrastes ergibt. Für die Durchführung von Neutronenstreuexperimenten sind sehr hohe Intensitäten an thermischen, oder sogar kalten Neutronen notwendig ($\lambda = 0.4 - 1.2nm$). Die kleineren Wellenlängen eines Neutronenstreuexperimentes ermöglichen so, verglichen mit der statischen Lichtstreuung, die Auflösung kleiner Längenskalen. Bezogen auf Polymere bedeutet das, dass man intramolekulare Größen bestimmen kann.

Verwendete Gleichungen Im Bereich der fraktalen Dimension kann eine Streukurve in doppellogarithmischer Auftragung linear angenähert werden und man erhält aus der Steigung die *fraktale Dimension* (Fei87).

$$\log(I(q)) = -d_f \cdot \log(q) + b \quad (2.13)$$

Beispiele für Werte von d_f sind 1 für ein Stäbchen oder 2 für eine Gauss-Kette. Da die in dieser Arbeit untersuchten Polymerbürsten einen Durchmesser haben der nicht vernachlässigt werden kann, muss für weitere Analysen die Streuintensität des Querschnitts von der Gesamtstreuintensität abgezogen werden. Für die Streuintensität eines langen Stäbchens der Länge L gilt:

$$I(q) = L \frac{\pi}{q} I_c(q) \quad (2.14)$$

$I_c(q)$ ist die Streufunktion des Querschnitts und gegeben durch:

$$\ln(I_c(q)) = \ln(I_{c,0}) - \frac{q^2 R_{g,c}^2}{2} \quad (2.15)$$

Der Querschnitts-Guinier-Plot zur Ermittlung des quadratischen Querschnittsträgheitsradius $R_{g,c}^2$ basiert somit auf

$$\ln(I(q) \cdot q) = \ln(I_{c,0}) - \frac{R_{g,c}^2}{2} q^2 \quad (2.16)$$

Bei Kenntnis der absoluten Streuintensität $I(q)_{abs}$ erhält man durch Holtzer-Auftragung (Hol55) für Stäbchen ein Plateau nach Gleichung 2.17, aus dessen Wert man die Masse pro Länge M_L bestimmen kann.

$$I(q)_{abs} \cdot q = \pi M_L \cdot q^0 \quad (2.17)$$

Bei bekannter Masse pro Wiederholungseinheit kann so die Länge pro Monomer l_{MM} bestimmt werden. Bei den untersuchten Polymerbürsten erhält man das Plateau erst nach Separation der Querschnittsstreuintensität.

2.3.4 Dynamische Lichtstreuung

In der statischen Lichtstreuung werden zeitlich gemittelte Streuintensitäten winkelabhängig gemessen. Im Unterschied dazu wird in der dynamischen Lichtstreuung die zeitliche Fluktuation der Streuintensität ausgewertet. Diese Fluktuation rührt daher, dass die Teilchen, bedingt durch ihre thermische Energie, eine Brownsche Molekular-Bewegung durchlaufen und sich mit wechselnden Geschwindigkeiten in Bezug auf den Detektor bewegen. Dies resultiert in einer Frequenzverbreiterung des detektierten Lichts. Die Bewegung der Teilchen ist jedoch zu langsam, um diese Linienverbreiterung im Frequenzraum experimentell aufzulösen. Nachdem Frequenz und Zeit Fourier-Paare sind, ist es möglich die Diffusion der Teilchen als Funktion der Zeit zu betrachten (diese Aussage entspricht dem Wiener-Khintchine-Theorem). Im Experiment wird die Intensitätenkorrelation des Streulichts $g_2(t)$ gemessen, welche mit der Amplitudenkorrelation $g_1(t)$ über die Siegert-Relation zusammenhängt:

$$g_1(t) \equiv \frac{S(q, t)}{S(q)} = \sqrt{\frac{g_2(t) - A}{A}} \quad (2.18)$$

mit A der im Experiment bestimmten Basislinie, $S(q, t)$ dem dynamischen Strukturfaktor und dem statischen Strukturfaktor $S(q)$. Aus $g_1(t)$ kann das z-Mittel des Selbstdiffusionskoeffizienten

$$D_{s,z} = \frac{\sum_i w_i M_{w,i} D_{s,i}}{\sum_i w_i M_{w,i}} \quad (2.19)$$

erhalten werden. $D_{s,z}$ kann über die Stokes-Einstein-Beziehung

$$\left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_{s,z}} \equiv R_{h,z^{-1}} \quad (2.20)$$

bei bekannter Lösungsmittelviskosität η_0 in das inverse z-Mittel des hydrodynamischen Radius umgerechnet werden.

3 Zylindrische Polyelektrolyt-Bürsten-Tensidkomplexe

Im Gegensatz zu den bereits gut beschriebenen Festkörpereigenschaften der PETK liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der strukturellen Untersuchung der molekularen Parameter der gebildeten Komplexe, denn im Gegensatz zu der festen Phase ist über das Verhalten dieser Polymere in verdünnter Lösung nur wenig bekannt. Hierin begründet sich auch die Verwendung von Zylindermolekülen, die durch eine stark vorgegebene Geometrie (definierter Durchmesser, Stäbchengeometrie) die Interpretation von Streudaten und die Visualisierung mit mikroskopischen Methoden (wie AFM oder TEM) wesentlich erleichtern. Von erstem Interesse ist, ob sich bei Verwendung einer Polyelektrolytbürste, wie bei den bereits bekannten linearen Polyelektrolyttensidkomplexen, alle Gegenionen durch Tensidmoleküle ersetzen lassen, obwohl dies auf den ersten Blick aus sterischen Gründen als unwahrscheinlich anzusehen ist. Zudem soll gezeigt werden, ob der gebildete PETK in seiner molekularen Struktur den verwendeten Polyelektrolytzylindern entspricht oder nicht. In diesem Zusammenhang wird auch untersucht, welchen Einfluss die Umsetzung mit dem Tensid auf die Struktur der Polyelektrolytbürste in Lösung und auf Oberflächen hat. Bei einer hohen Austauschrate und der damit verbundenen starken Massenzunahme wäre zum Beispiel eine weitere Streckung entlang der Hauptkette der Polymerbürste denkbar. Zu einer strukturellen Charakterisierung kommen statische und dynamische Lichtstreuung, Kleinwinkel-Neutronenstreuung und AFM zum Einsatz.

3.1 Kationische Bürste und anionisches Tensid

Die kationische zylindrische Polyelektrolytbürste wurde durch Makromonomerpolymerisation von Methacrylsäurechlorid terminierten Poly(2-Vinylpyridin)Makromonomeren

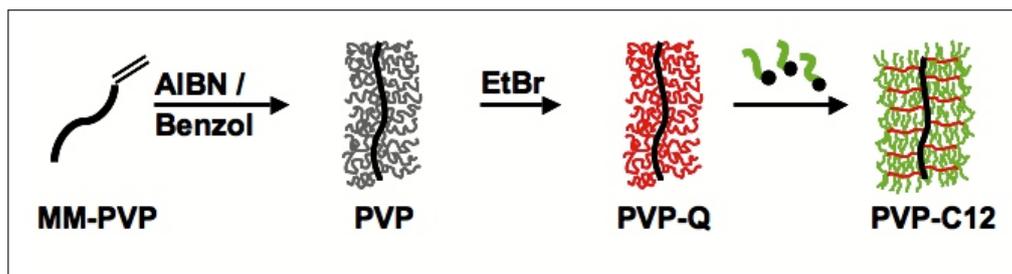


Abbildung 3.1: Schematische Synthese der Poly(2-Vinylpyridinium)bürsten-Tensidkomplexe.

und anschließender Quaternisierung des Pyridinstickstoffs synthetisiert, wobei ein Quaternisierungsgrad von 50% erreicht wird (PVP26-Q). Die Umsetzung erfolgte anhand eines Titrationsexperimentes. Hierbei wird eine verdünnte Lösung des kationischen Polyelektrolyten in Wasser tropfenweise mit Natriumdodecylsulfat (SDS) versetzt, bis der Tensidkomplex schließlich aus der Lösung ausfällt (Abb. 3.1). Für den Tensidkomplex wurde ein Umsatz von 100% festgestellt (Elementaranalyse). Die Komplexierung läuft demnach, wie bei den meisten linearen Polyelektrolyten, vollständig ab, obwohl das ausgeschlossene Volumen schon vor der Komplexierung hoch ist.¹

3.1.1 Ergebnisse der Streumethoden

Statische und dynamische Lichtstreuung

Vorab ist zu bemerken, dass der Tensidkomplex (PVP26-C12) in Chloroform ein Maximum in R_{θ}/Kc der statischen Lichtstreuung aufweist. Dies scheint auch der Grund zu sein, warum bislang auf die Charakterisierung ähnlicher Polymere mit Streumethoden verzichtet wurde (Ant94b). In Vorarbeiten konnte gezeigt werden, dass der Strukturpeak nur in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante ϵ deutlich ausgeprägt ist, mit der Zugabe von Screening-Salz unterdrückt werden kann und so linear nach Zimm extrapolierbare Kurven erhalten werden (siehe Abb. 3.2 und (Dus03)). Das Auftreten dieses Maximums zeigt auch, dass elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, ähnlich wie bei klassischen Polyelektrolyten in Wasser, bestehen. Die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Der Trägheitsradius nimmt bei dem Übergang von der ungeladenen PVP-Bürste zur kationisch geladenen signifikant zu, sinkt jedoch überraschend für den Tensidkomplex wieder ab. Da in dem betrachteten Fall eine Fraktionierung durch die Umsetzung mit

¹Kapitel basiert auf (Dus06)

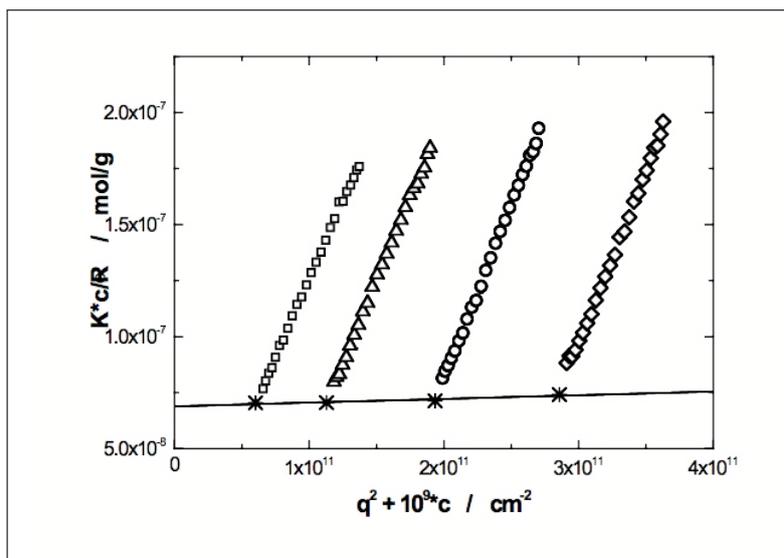


Abbildung 3.2: Statischer Zimplot für PVP26-C12 in Chloroform unter Zusatz von $5e-5g/mol$ t-BuABr ($dn/dc=0.086mL/g$).

SDS aus synthetischen Gründen ausgeschlossen werden kann und die Polyelektrolyte eine vergleichbare Löslichkeit besitzen, legt die Änderung in R_g nahe, dass die starke Erhöhung des Molekulargewichts der Seitenketten, verglichen mit dem Polyelektrolyten, nicht zur weiteren Streckung entlang der Hauptkette führt. Erste Aufschlüsse über die Form eines Moleküls in Lösung gibt das ρ -Verhältnis, das sich aus dem Quotienten aus Trägheitsradius und hydrodynamischem Radius errechnet. Auch hier ist ein Ansteigen beim Übergang vom neutralen PVP26 zum quaternisierten zu beobachten, aber zu dem Tensidkomplex hin fällt das ρ -Verhältnis wieder auf den Wert des reinen PVP ab. Zunächst zeigen die Werte, dass alle Proben in den Bereich der semi-flexiblen Ketten fallen, der Polyelektrolyt aber die grösste Kettensteifigkeit zu besitzen scheint.

Tabelle 3.1: Übersicht über die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung an PVP26 (DMF/LiBr), PVP26-Q ($H_2O/NaBr$) und PVP26-C12 ($CHCl_3/t-BuABr$). Die Molmassen von PVP26-Q und PVP26-C12 wurden aus der von T. Stephan bestimmten Molmasse berechnet (Ste02).

	PVP26 (Ste02)	PVP26-Q	PVP26-C12
M_w / $1e6 g/mol$	5.4	8.1 (ber.)	14.5 (ber.)
$R_{g,z,app}$ / nm	68	88	78
$R_{h,1/z,app}$ / nm	45	51	51
ρ -Verhältnis	1.5	1.7	1.5
A_2 / $1e5 mL * mol/g^2$	1.4	1.0	1.8
M_{MM} / g/mol	2848 (MALDI)	4310 (ber.)	6350 (ber.)

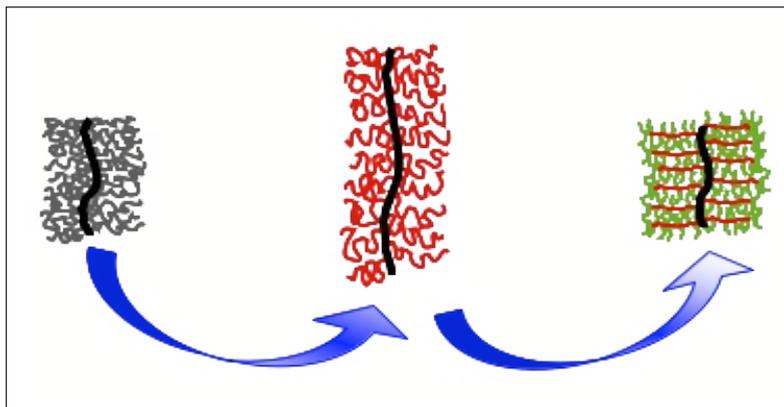


Abbildung 3.3: Veranschaulichung der Lichtstreuungsergebnisse. Im Gegensatz zu dem Polyelektrolyten liegen das reine PVP26 und der Tensidkomplex entlang der Hauptkette eher gestaucht vor.

Diese Beobachtung lässt sich durch den elektrostatischen Anteil der Persistenzlänge im Fall des Polyelektrolyten erklären (elektrostatische Persistenzlänge, s. Kap. 1.2.3). Es wäre denkbar, dass eine Veränderung der Form durch die Qualität des Lösungsmittels hervorgerufen wird. Dies lässt sich aber auf Basis der gemessenen Daten weitgehend ausschließen, da die 2. Virialkoeffizienten, als Maß für die Qualität des Lösungsmittels, für alle drei Proben in der gleichen Größenordnung liegen, und im Rahmen des Fehlers als Null anzunehmen sind. Der Tensidkomplex liegt demnach, genauso wie das neutrale PVP, verglichen mit dem Polyelektrolyten eher gestaucht entlang der Hauptkette vor, was in Abbildung 3.3 veranschaulicht wird.

Kleinwinkelneutronenstreuung

Neben der Charakterisierung des gesamten Moleküls bietet die Kleinwinkelneutronenstreuung die Möglichkeit, kleinere Längenskalen aufzulösen und „in das Molekül hineinzuschauen“. Auch ist es möglich, statische Lichtstreuung und Kleinwinkelneutronenstreuung miteinander zu kombinieren und so einen sehr großen q -Bereich zugänglich zu machen. In Bezug auf den Tensidkomplex ist im Besonderen der Vergleich mit dem Polyelektrolyten interessant. Da der PETK, verglichen mit dem Polyelektrolyten, entlang der Hauptkette eher gestaucht vorliegt, wird vermutet, dass er zumindest einen größeren Durchmesser aufweist. Aus den in Abbildung 3.4 gezeigten Kurven erhält man nach Gleichung 2.13 für den Polyelektrolyten eine fraktale Dimension von $d_f = 1.2$ und für den Tensidkomplex von $d_f = 1.5$. Beide Werte weichen von dem theoretischen Wert von $d_f = 1$ für ein Stäbchen ab. Der Grund hierfür ist, dass im Fall der Bürstenmoleküle ein nicht zu vernachlässigender Teil der Streuintensität von dem endlichen Durchmesser

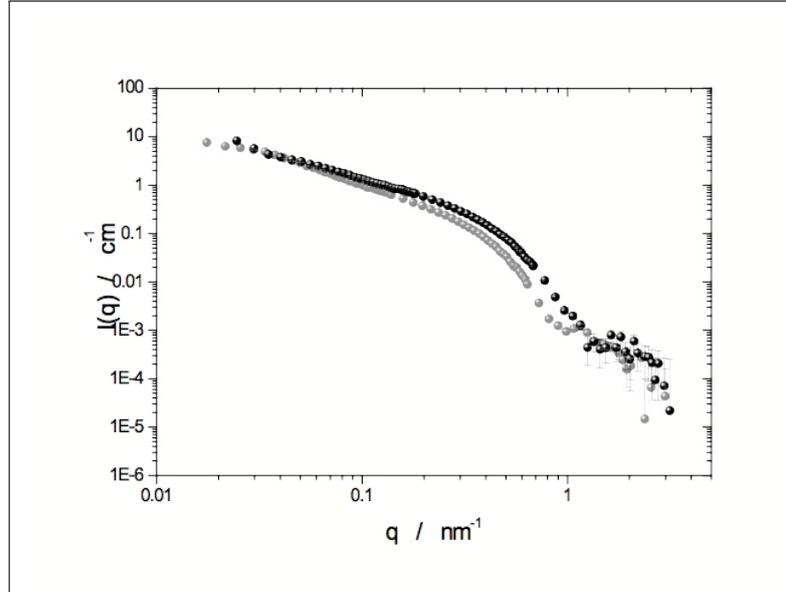


Abbildung 3.4: Daten der Kleinwinkel-Neutronenstreuung für PVP26-Q (schwarz) und PVP26-C12 (grau) in D_2O , bzw. $CDCl_3$ in doppellogarithmischer Auftragung der Intensität gegen den Streuvektor.

der Moleküle herrührt und somit den Abfall in dem für die fraktale Dimension ausgewerteten q -Bereich beeinflusst. Die Gesamtstreuintensität $I(q)$ ist für Zylindermoleküle mathematisch gesehen ein Produkt der Intensität, die von dem Querschnitt des Zylinders herrührt ($I_c(q)$) und der Intensität, die der Zylinderlänge zu zuschreiben ist ($I_l(q)$).

$$I(q) = I_c(q) \cdot I_l(q) \quad (3.1)$$

Den Streubeitrag des Querschnitts kann man aus einem Querschnitts-Guinier-Plot (Gleichung 2.16) durch Auftragung von $\ln(I(q) \cdot q)$ gegen q^2 ermitteln. Aus dieser Auftragung lässt sich auch der Querschnitts-Trägheitsradius des Zylinders bestimmen. Dieser ergibt sich für den Polyelektrolyten zu $R_{g,c} = 3.1 \pm 0.5 \text{ nm}$ und für den Tensidkomplex zu $R_{g,c} = 3.9 \pm 0.5 \text{ nm}$. Im Vergleich ist also der Tensidkomplex dicker als der Polyelektrolyt. Die Umsetzung mit dem Tensid führte demnach zwar zu einer Stauchung entlang der Hauptkette, aber auch zu einer Erhöhung des Durchmessers, die als eine Streckung entlang der Seitenketten interpretiert werden kann (s. Abb. 3.5). Unbeantwortet war bis jetzt die Frage, ob die Tenside gleichmäßig über den Querschnitt des Moleküls verteilt sind, oder ob schon während der Quaternisierung wesentlich mehr Ladungen auf den äußeren Enden der Seitenketten aufgebracht wurden und so, durch die Komplexbildung mit dem Tensid, ein Kern-Schale-Zylinder gebildet wurde. Aus den Daten der Neutronenstreuung kann ein Dichteprofil der Streuzentren entlang des Querschnitts erstellt werden, das Aufschluss über eine derartige Kern-Schale-Struktur geben kann. Dieses Dich-

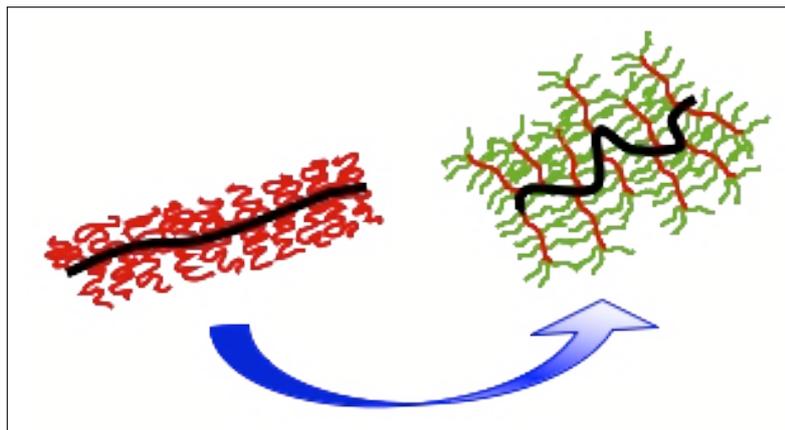


Abbildung 3.5: Modell für PVP26-Q im Vergleich mit PVP26-C12, die Umsetzung mit dem Tensid führt zu einer Streckung entlang der Seitenketten, aber auch zu einer leicht erhöhten Flexibilität entlang des Rückgrats.

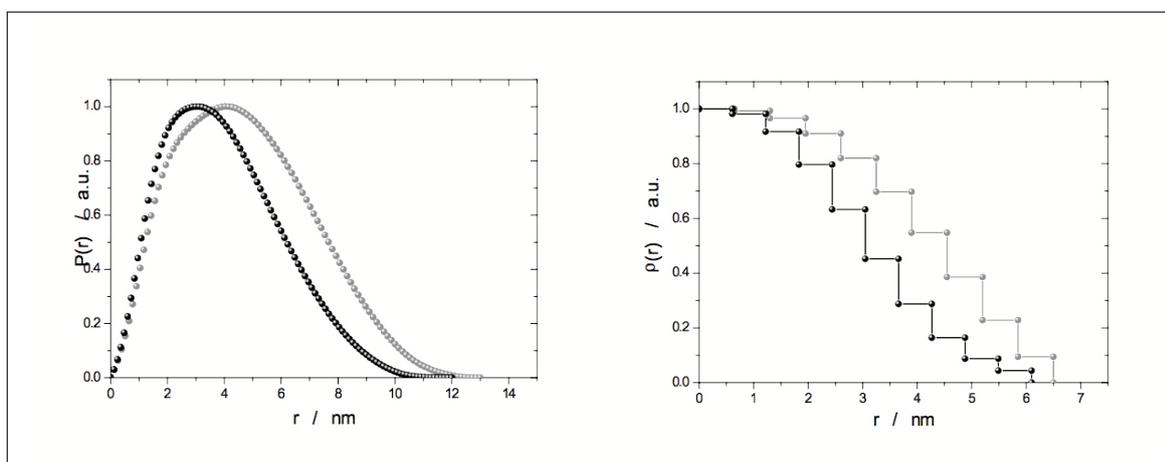


Abbildung 3.6: Links: Radiale Paarverteilungsfunktion und rechts: Daraus errechnetes Dichteprofil für PVP26-Q (schwarz) und PVP26-C12 (grau).

teprofil ist zusammen mit der korrespondierenden Querschnitts-Paarverteilungsfunktion in Abbildung 3.6 für den Polyelektrolyten und den Tensidkomplex dargestellt. In beiden Auftragungen ist die Zunahme des Durchmessers für den Tensidkomplex verglichen mit dem Polyelektrolyten zu sehen. Hinzu kommt, dass der gleichmäßige Abfall des Dichteprofiles beider Proben zeigt, dass sowohl die Ladungen als auch die Tensidmoleküle relativ gleichmäßig verteilt sind.

Abbildung 3.7 zeigt den Gesamtverlauf der Streuintensität aus statischer Lichtstreuung und Kleinwinkel-Neutronenstreuung für PVP26-DS. Um eine absolute y-Skala zu erhalten, wurden die Datensätze aus der Neutronenstreuung an die dn/dc -korrigierten Daten der Lichtstreuung angehängt. Durch Holtzer-Auftragung (Hol55) ergibt sich für Stäbchen ein Plateau nach Gleichung 2.17. Diese Auftragung eignet sich, neben der

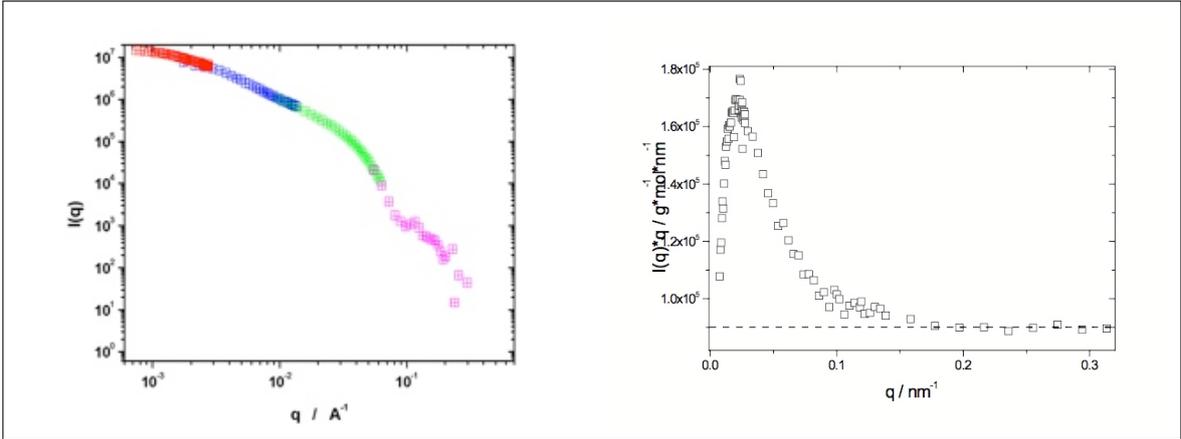


Abbildung 3.7: Links: Kombination der statischen Lichtstreuung (rot, $dn/dc=0.081\text{mL/g}$) und der Kleinwinkelneutronenstreuung für PVP26-C12, $C = 2\text{g/L}$. Rechts: Holtzer-Auftragung zur Ermittlung der Masse pro Länge

Feststellung der Stäbchengeometrie, zur Ermittlung der Masse pro Länge b , die sich aus dem Schnittpunkt der Horizontalen, die das Plateau beschreibt, und der y -Achse ergibt. Aus dem erhaltenen Wert errechnet sich, unter Kenntnis der theoretischen Masse pro Makromonomer M_{MM} , die Länge pro Makromonomer l_{MM} nach Gleichung 3.2.

$$l_{MM} = M_{MM}(\pi/b) \quad (3.2)$$

Hieraus ergibt sich für den Tensidkomplex $l_{MM} = 0.23\text{nm}$. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem theoretischen Wert für eine all-trans-Kette von $l_{MM} = 0.25\text{nm}$, ist jedoch allein wegen eines Fehlers in dn/dc von ca. 10% nicht sehr genau.

Neben den oben beschriebenen Analysen wurden die kombinierten Daten der Licht- und Neutronenstreuung mit dem von Pedersen und Schurtenberger für Wurmketten entwickelten Formfaktor angepasst (Ped96a; Ped96b). Für den Tensidkomplex wurde so $R_{g,c} = (3.7 \pm 0.5)\text{nm}$ ermittelt und für den Polyelektrolyten ergibt sich aus der Analyse der Daten der Neutronenstreuung $R_{g,c} = (3.2 \pm 0.5)\text{nm}$. Beide Werte stimmen auffallend gut mit den durch Querschnitts-Giunier-Plot bestimmten überein, und zeigen abermals, dass der Tensidkomplex verglichen mit dem Polyelektrolyten an Dicke zunimmt.

Aus den Formfaktor-Fits kann auch die Kuhnlänge der beiden Polymere bestimmt werden, die ein Maß für die Flexibilität einer Polymerkette darstellt. Diese ergibt sich für den Komplex zu $l_k = (42.6 \pm 0.5)\text{nm}$ und den Polyelektrolyten zu $l_k = (48.8 \pm 1.0)\text{nm}$. Eine Extrapolation auf $c = 0\text{g/L}$ war nicht möglich, da geringere Konzentrationen nicht mehr genügend Intensität lieferten, um den gesamten q -Bereich zu messen. Auch berücksichtigt das Model den Einfluss der Längenspolydispersität der Polymerzylinder

nicht. B. Zhang konnte jedoch zeigen, dass weder die Extrapolation auf $c = 0$, noch die Polydispersität die Kuhnlänge oder den Querschnittsträgheitsradius stark beeinflussen (Zha06). Die Ergebnisse für die Kuhnlängen der Moleküle sind eine Bestätigung des schon aus den Ergebnissen der Lichtstreuung aufgestellten molekularen Modells, dass der Tensidkomplex, verglichen mit dem Polyelektrolyten, an Flexibilität zunimmt.

3.1.2 Raster-Kraft-Mikroskopie

Um die Polymerbürsten mit dem AFM abzubilden, wurden sie aus verdünnter Lösung auf frisch gespaltenen Mica-Oberflächen aufgetragen. Die erhaltenen Bilder sind beispielhaft in Abbildung 3.8 gezeigt. Im Gegensatz zu der durch die Streuexperimente erhaltenen Vorstellung liegen die Moleküle des Polyelektrolyten, verglichen mit dem Tensidkomplex, auf der Mica Oberfläche stark geknäuelt vor. Da die Konformation eines Moleküls auf einer Oberfläche von verschiedenen Faktoren abhängt, müssen sich die Befunde aus Lichtstreuung und AFM nicht unbedingt widersprechen. Typische Faktoren, die die Konformation einzelner Moleküle auf Oberflächen beeinflussen, sind beispielsweise:

- Die Löslichkeit der Polymere in dem Lösungsmittel, aus dem die Adsorption erfolgt. So adsorbieren Moleküle aus schlechteren Lösungsmitteln besser auf einer Oberfläche.
- Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Probe. Sind diese sehr stark, wird die Adsorption beschleunigt und die Reorganisation der Moleküle auf der Oberfläche behindert.
- Die innere Steifigkeit (Persistenzlänge) eines Polymers, da die Anordnungsmöglichkeiten einer Polymerkette sinken je höher die Persistenzlänge ist.

Nachdem aus den Ergebnissen der Streumethoden bekannt ist, dass die Persistenzlänge des quaternisierten PVP größer ist als die des Tensidkomplexes, liegt die Vermutung nahe, dass das stark gestreckte Vorliegen des Tensidkomplexes durch den Adsorptionsprozess verursacht wird. Aus AFM-Bildern kann man durch Bildanalyse molekulare Parameter von Polymeren ermitteln. Die Analyse der Bilder ist eine sehr gute Methode um die Häufigkeitsverteilung der Konturlängen oder den mittleren Fadenendenabstand zu bestimmen. Abbildung 3.9 zeigt die aus 400 (PVP-Q) bzw. 700 (PVP-DS) Molekülen ermittelten Häufigkeitsverteilungen der Konturlängen. Auf den ersten Blick ist deutlich zu erkennen, dass sich die Häufigkeitsverteilungen der beiden Proben nicht signifikant voneinander unterscheiden. Dies belegt experimentell, dass bei der Synthese nicht frak-

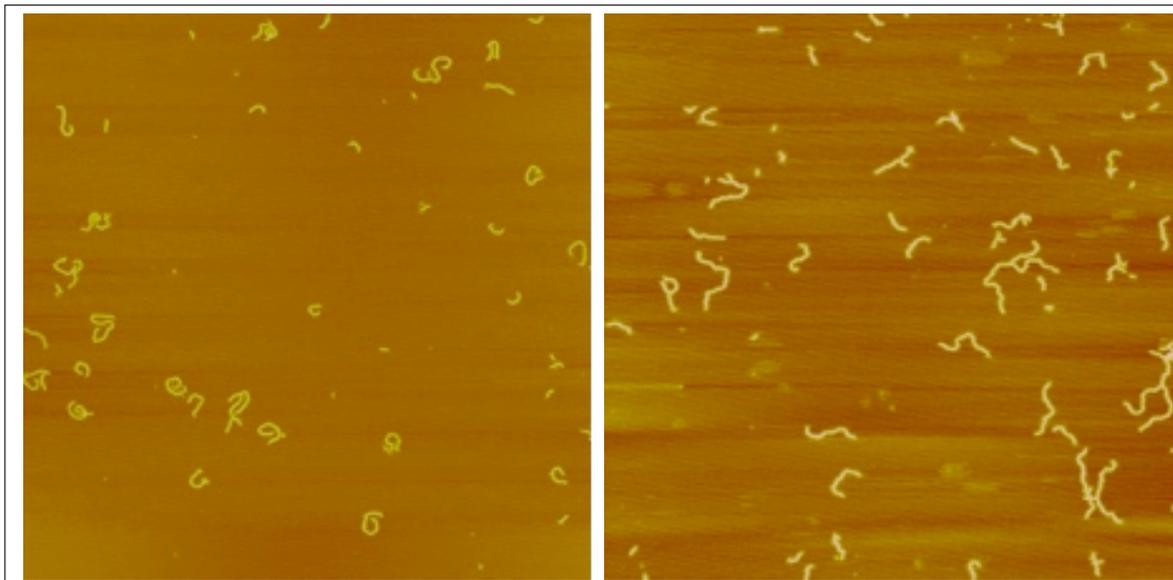


Abbildung 3.8: AFM Aufnahmen nach spincasting auf Mica, Größe: $2\mu\text{m}$. Links: PVP26-Q aus Wasser Rechts: PVP26-C12 aus 2-Butanol

tioniert wurde. Diese Erkenntnis ist zum einen für die im Folgenden durchgeführten Bildanalysen wichtig, wurde aber auch für die in Kapitel 3.1.1 diskutierten Ergebnisse der Streumethoden vorausgesetzt. Das Zahlenmittel der Konturlänge und der jeweilige mittlere Fadenendenabstand der Proben sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die Werte für l_n mit 135nm für das quatrenisierte PVP und mit 130nm für den Tensidkomplex stimmen im Rahmen des Fehlers gut überein. Eine Abweichung von 5nm ist, unter Berücksichtigung der Auflösung der verwendeten Bilder von ca. $4\text{nm}/\text{pix}$, relativ gering.

Die Werte für den Fadenendenabstand spiegeln den direkten optischen Eindruck gut wider, dass der Polyelektrolyt stärker geknäuelte auf der Oberfläche liegt. Zur Klärung der Ursache der unterschiedlichen Konformationen auf der Oberfläche, die zunächst im Widerspruch zu den Streuergebnissen zu stehen scheinen, soll der Adsorptionsprozess näher beleuchtet werden. Theoretisch sind bei einem Adsorptionsprozess zwei Grenzfälle denkbar (Riv96):

Tabelle 3.2: Durch statistische Bildanalyse erhaltenen Werte für l_n , R_{AFM} für PVP-Q und PVP-DS.

	PVP-Q	PVP-DS
l_n / nm	135	130
R_{AFM} / nm	56	89

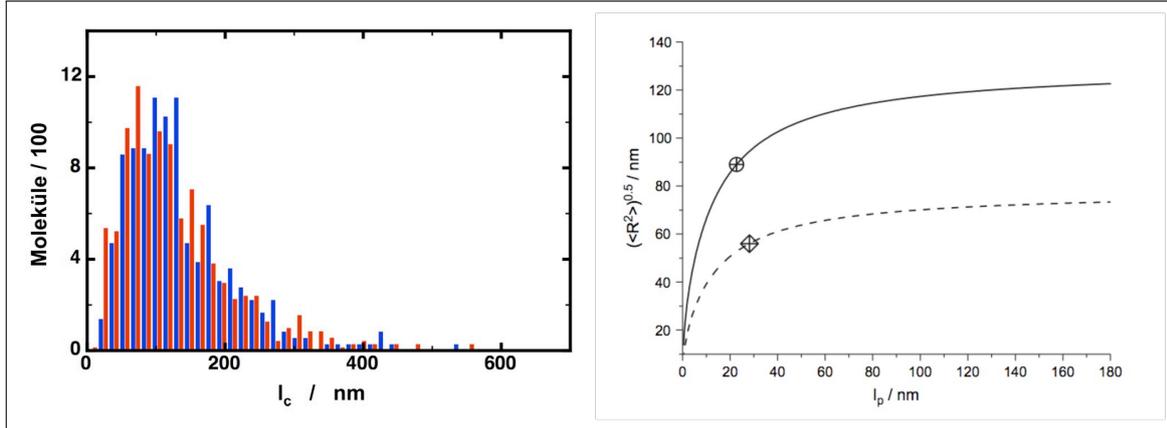


Abbildung 3.9: Links: Häufigkeitsverteilung der Konturlängen von PVP26-Q (blau) und PVP26-C12 (rot). Rechts: Mittlerer Fadenendenabstand in Abhängigkeit von der Persistenzlänge für auf die Oberfläche projizierte Moleküle ($\langle R_{proj} \rangle$, gestrichelte Linie) und eine ideale 2-dimensionale Lösung ($\langle R_{2D} \rangle$, durchgezogene Linie). Raute: $\langle R_{AFM} \rangle$ für PVP26-Q; Kreis: $\langle R_{AFM} \rangle$ für PVP26-C12.

- Im Fall des *kinetic trapping* sind die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Probe so stark, dass es zu einer schnellen Adsorption auf der Oberfläche kommt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der Projektion der Konformation in drei Dimensionen auf eine zweidimensionale Oberfläche.
- Der zweite Grenzfall ist die *equilibrium adsorption*, wonach die Konformation nach der Adsorption am Ende einen Gleichgewichtszustand in zwei Dimensionen darstellt, also das Bild einer zweidimensionalen Lösung.

Unter Annahme des *wormlike-chain*-Model (s. Kap. 1.1) kann man für den Fadenendenabstand in Lösung $\langle R_{3D} \rangle$ in Abhängigkeit von der Persistenzlänge l_p und der Konturlänge l_c den in Gleichung 1.4 angegebenen mathematischen Zusammenhang formulieren. In Gleichung 3.3 ist die daraus resultierende Gleichung für die Projektion der 3-dimensionalen Lösung auf die Oberfläche angegeben.

$$\langle R_{proj}^2 \rangle = \frac{4}{3} \langle R_{3D}^2 \rangle_{WLC} \quad (3.3)$$

Für eine Polymerkette in 2 Dimensionen gilt nach dem wormlike-chain Model Gleichung 3.4.

$$\langle R_{2D}^2 \rangle_{WLC} = 4l_p \cdot l_c \left(1 - 2\frac{l_p}{l_c} \left(1 - e^{-\frac{l_c}{2l_p}} \right) \right) \quad (3.4)$$

Für eine bekannte Konturlänge kann man den Fadenendenabstand in Abhängigkeit der Persistenzlänge auftragen und erhält die in Abbildung 3.9 gezeigten Kurven. Nachdem

die Fadenendenabstände beider Proben auf der Oberfläche bekannt sind (siehe Tabelle 3.2), kann man die zugehörigen Persistenzlängen auf der x -Achse dieser Auftragung ablesen. Beide sind in Abbildung 3.9 eingetragen. Für den Tensidkomplex gibt es nur einen Schnittpunkt, der auf der Kurve für $\langle R_{2D} \rangle$ liegt. Im Fall des PVP-Q wäre theoretisch ein Schnittpunkt mit jeder der beiden Kurven möglich. Physikalisch sinnvoll ist nur der Schnittpunkt auf der Kurve für $\langle R_{proj} \rangle$, da der Schnittpunkt mit der $\langle R_{2D} \rangle$ -Kurve mit einer Persistenzlänge von unter $10nm$ verbunden wäre und in der Neutronenstreuung ein mehr als doppelt so hoher Wert bestimmt wurde. Die erhaltenen Werte sind Tabelle 3.3 aufgeführt. Die so bestimmten Persistenzlängen stimmen gut mit den aus der Neutronenstreuung erhaltenen Werten überein. Das zeigt, dass die Modelle die Daten gut wiedergeben und davon ausgegangen werden kann, dass für das stark unterschiedliche Erscheinungsbild der Moleküle auf Mica ein unterschiedlicher Adsorptionsmechanismus verantwortlich ist. Gleiches wurde für ein ähnliches System aus linearem Polyvinylpyridin, das kovalent mit langkettigen Alkylhalogeniden quaternisiert und mit Tensiden umgesetzt wurde, gefunden (Gal06; Gal07). Für das Aussehen der Moleküle auf der Oberfläche ist demnach im betrachteten Fall die Stärke der Wechselwirkungen mit der Oberfläche entscheidender als die innere Steifigkeit der Moleküle.

Für einen kationisch geladenen Polyelektrolyten bietet sich, durch die Reduktion der Wechselwirkung mit der anionisch geladenen Mica-Oberfläche, eine Möglichkeit an, das aus den Datenanalysen erhaltene Bild auch experimentell zu überprüfen. Hierzu wurde das verwendete Mica vor der Adsorption des PVP-Q mit Magnesiumchlorid-Lösung behandelt. Das Bild der so hergestellten AFM-Probe ist in Abbildung 3.10 neben dem der unbehandelten Probe gezeigt. Es ist gut erkennbar, dass das quaternisierte PVP auf der behandelten Oberfläche eine gestrecktere Konformation einnimmt als auf der unbehandelten.

Durch die Anwendung der Modelle aus Gleichung 3.4 und 3.3 ergibt sich zudem die Möglichkeit, die Persistenzlänge direkt aus den AFM-Daten zu ermitteln. Zu diesem Zweck sind in Abbildung 3.11 die gemessenen Fadenendenabstände der einzelnen Moleküle gegen deren Konturlänge aufgetragen. Durch einen Fit gemäß Gleichung 3.3 für

Tabelle 3.3: Aus Abbildung 3.9 erhaltene Persistenzlängen ($l_{p,AFM}$) für den Polyelektrolyten und den Tensidkomplex im Vergleich mit den aus der Neutronenstreuung bestimmten ($l_{p,SANS}$).

	PVP-Q	PVP-DS
$l_{p,AFM} / nm$	28 ± 4	23 ± 4
$l_{p,SANS} / nm$	24.4 ± 0.5	21.3 ± 0.25

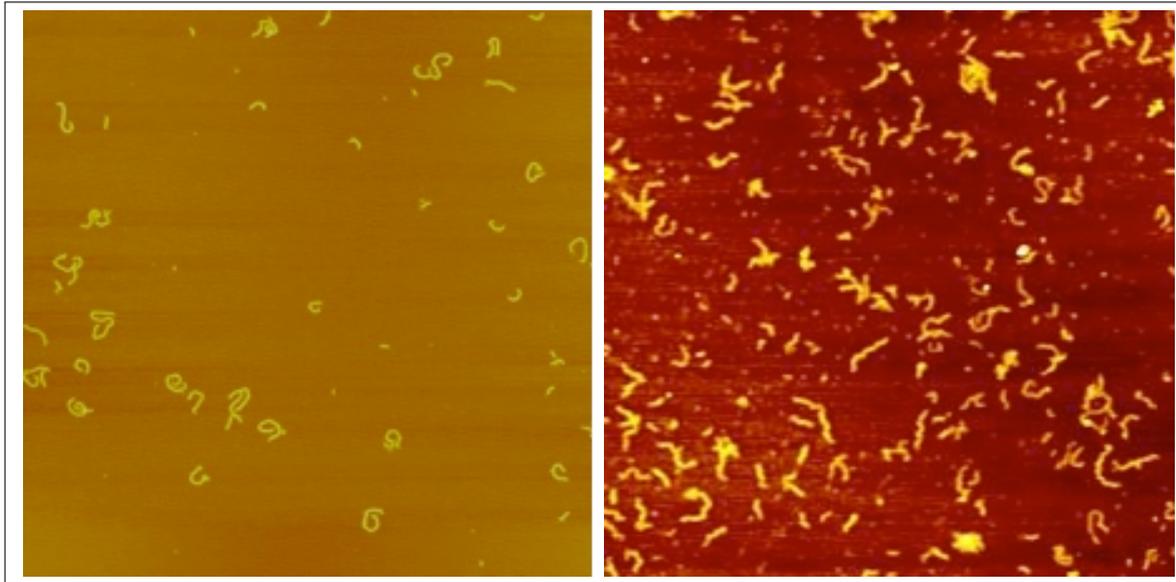


Abbildung 3.10: Links: AFM-Abbildung von PVP26-Q auf unbehandeltem Mica. Rechts: PVP26-Q auf einer Mica Oberfläche die vor der Adsorption mit Magnesiumchlorid-Lösung behandelt wurde.

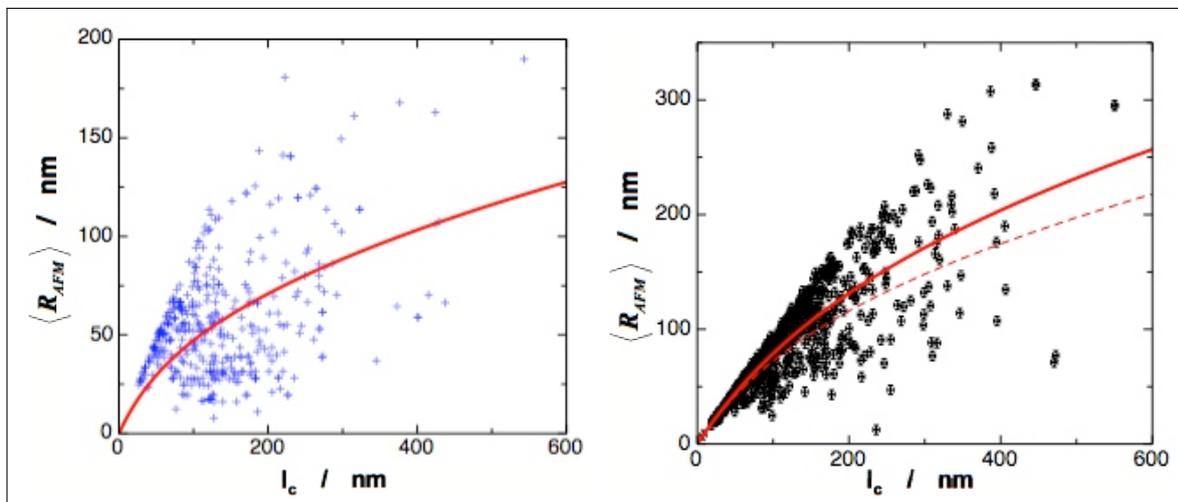


Abbildung 3.11: Auftragung des Fadenendenabstandes einzelner Moleküle gegen deren Konturlänge, rot ist der Fit für die Persistenzlänge nach dem wormlike-chain Model. Links: PVP26-Q, $l_{p,AFM,fit} = 21.1nm$, rechts: PVP26-C12 $l_{p,AFM,fit} = 30.2nm$, die gestrichelte Linie zeigt den hypothetischen Fit mit der aus der Neutronenstreuung erhaltenen Persistenzlänge.

das quaternisierte Polyvinylpyridin und gemäß Gleichung 3.4 für den Tensidkomplex erhält man die in Abbildung 3.11 als rote durchgezogene Linien eingezeichneten Kurven mit einer Persistenzlänge von $l_{p,AFM,fit} = 21.1nm$ für den Polyelektrolyten und von $l_{p,AFM,fit} = 30.2nm$ für den Tensidkomplex. Für das quaternisierte PVP ist die Übereinstimmung mit dem aus der Auswertung der Neutronenstreuung erhaltenen Wert von $l_{p,SANS} = 24.4nm$ auffallend gut. Im Fall des PVP26-C12 ist die Übereinstimmung mit den aus der Neutronenstreuung erhaltenen Daten etwas schlechter. Hier ist zum Vergleich als gestrichelte Kurve der hypothetische Verlauf des Fits mit einer Persistenzlänge von $l_{p,SANS} = 21.3nm$ eingezeichnet, welcher die Daten hinreichend gut widerspiegelt. Dass die Werte nicht gut übereinstimmen, liegt bei dieser Art der Bestimmung vermutlich an der Unterschätzung der hohen Konturlängen und wäre dann ein statistisches Problem. Auch denkbar ist, dass die Moleküle nicht vollständig im Gleichgewicht adsorbieren, sondern, durch den Einfluss der Tensidmoleküle, etwas gesteckter.

3.1.3 Beladungsexperimente

Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe sind amphipolar, die PETK-Bürsten sollten daher in der Lage sein, hydrophile Substanzen in hydrophoben Lösungsmitteln zu solubilisieren. Das folgende Beispiel gilt der prinzipiellen Überprüfung dieser These.

In Abbildung 3.12 ist schematisch gezeigt, wie in Chloroform unlösliche Goldsäure in Gegenwart des PVP-Tensidkomplexes zuerst solubilisiert und anschließend, durch Zugabe einer stark verdünnten Hydrazinhydrat Lösung in Chloroform, reduziert werden kann. In Lösung bilden sich zunächst kleine Goldkolloide, erkennbar an der Blaufärbung, die nach der Zugabe des Reduktionsmittels weiter wachsen, wodurch sich die Lösung zunehmend lila färbt. Nach Stehen über Nacht nimmt die Lösung schließlich eine rötliche Farbe an und ist stabil.

Die von den oben beschriebenen Lösungen gemachten AFM-Bilder zeigt Abbildung 3.13. Neben den PETEK-Bürsten sind direkt nach der Reduktion zunächst kleine Kugeln zu sehen, das AFM-Bild der Lösung nach der Farbänderung zeigt größere Aggregate. Die stabile Lösung wurde auch im TEM untersucht (nicht gezeigt), wobei ausschließlich polydisperse, sphärische Goldkolloide beobachtet wurden. Stäbchenförmige goldhaltige Partikel wurden nicht gefunden. Diese Beobachtung führt zu dem Schluss, dass die im AFM (Abbildung 3.13, rechts) beobachteten freien Bürsten kein Gold mehr enthalten. Im Zusammenhang mit den Goldsäure-Experimenten wurde weiterhin beobachtet, dass die Tensidkomplexe nur bis zu einem kritischen Goldsäuregehalt in Chloroform gelöst bleiben. Das Überschreiten dieser Grenze führt zur gemeinsamen Ausfällung der Kom-

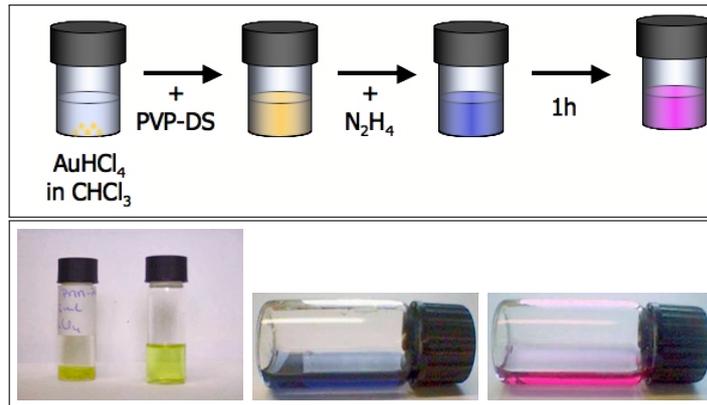


Abbildung 3.12: Oben: Schema der Beladung von PVP26-C12 mit Goldsäure. Unten: Fotos von den einzelnen Stufen ($c(\text{PVP26-C12})=0.4\text{g/L}$, $c(\text{HAuCl}_4)=4\text{E-}4\text{g/L}$).

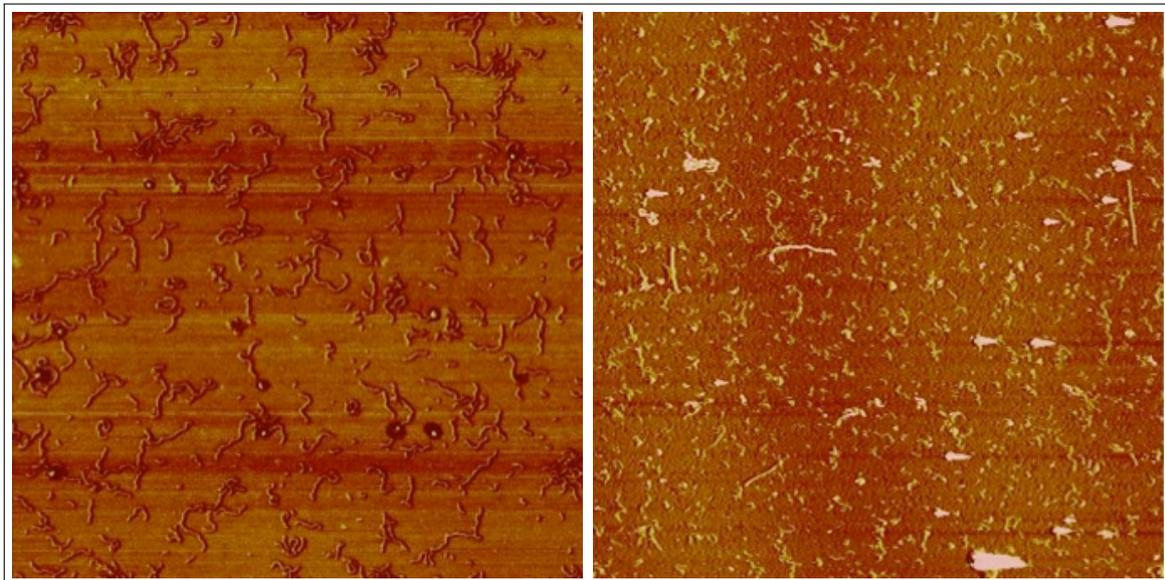


Abbildung 3.13: Links: blaue Lösung, Kantenlänge $2\mu\text{m}$. Rechts: pinke Lösung, Kantenlänge $4\mu\text{m}$

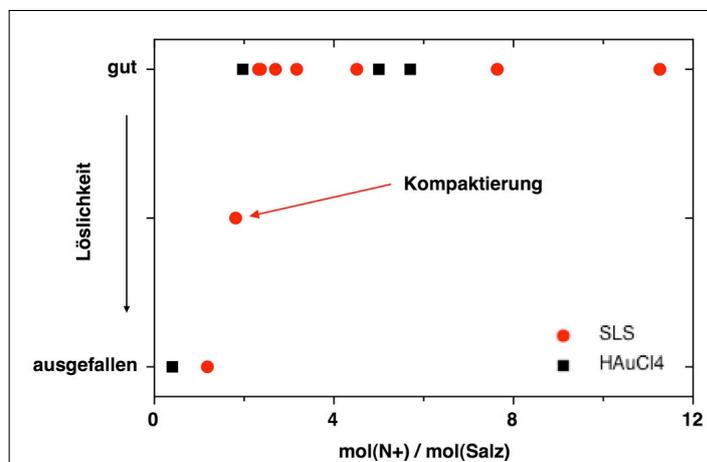


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung des Ausfallpunktes von PVP26-C12 bei Salzzugabe in Chloroform. Bei Zugabe von t-BuABr in der Lichtstreuung (rot) und bei Zugabe von HAuCl₄ (schwarz) beobachtet.

plexe und der Goldsäure. Wird anschließend zu dieser Mischung reiner Tensidkomplex gegeben, bildet sich wieder eine homogene, stabile Lösung. Das gefundene Verhalten gleicht dem für PVP26-C12 in Chloroform gegenüber dem Fremdsalz Tetrabutylammoniumbromid beobachteten Verhalten (siehe (Dus03) und Abbildung 3.14). Bei der Untersuchung von DNA-Tensidkomplexen in Alkoholen wurde ein ähnliches Verhalten gefunden. Eine Diskussion der Phänomenologie findet sich daher Kapitel in 4.3.

3.2 Anionische Bürste und kationisches Tensid

Zur Verwendung der PETK als Modellsubstanzen für die Bildung von Interpolyelektrolytkomplexen in organischen Lösungsmitteln sollten analog zu den PVP26-C12-Bürsten polyanionische Polyelektrolytbürsten-Tensidkomplexe synthetisiert und charakterisiert werden. Zudem ist der Vergleich der Adsorption von anionischen Bürsten und Tensidkomplexen mit den zuvor diskutierten kationischen Bürsten interessant, da nach den bisherigen Folgerungen die Umsetzung mit Tensidmolekülen in diesem Fall nicht zu einer gestreckteren Konformation führen sollte. Als anionisch geladenes Modellsystem wurden Polystyrol-Bürsten sulfoniert, mit Trimethyldodecylammoniumbromid (C12) umgesetzt und in organischer Lösung mit statischer und dynamischer Lichtstreuung, sowie durch AFM auf Mica charakterisiert.

Im Gegensatz zu den Poly(2-vinylpyridin)-Komplexen lösen sich die Poly(styrolsulfonat)-Tensidkomplexe in DMF, nicht jedoch in Chloroform und 2-Butanol. Sämtliche Lichtstreuungsmessungen an Tensidkomplexen wurden daher in Lithiumbromid haltigem DMF durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt. Die Molekulargewichte wurden ausgehend von den reinen Styrolbürsten, unter Annahme gleichbleibender Längenverteilung, mit den jeweils neuen Makromonomermolmassen (Elementaranalyse) berechnet. Exemplarisch ist der an PSS7-C12 in DMF gemessene Zimplot in Abbildung 3.15 gezeigt.

Von besonderem Interesse sind, wie auch schon bei den kationischen PETK-Bürsten, die Konformationen der einzelnen Stufen. Gleichermassen kann man auch bei den PS-Bürsten-Tensidkomplexen einen Gang in R_g feststellen. Wie schon bei der Polyvinylpyridin-Reihe, steigt R_g , als Maß für die Zylinderlänge, durch das Einführen von Ladungen an.

Tabelle 3.4: Übersicht über die Molmassen der Seitenketten und die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung an den Polymerbürsten der PS3- und PS7-Serie (PS: Polystyrol-, PSSx-Na: Poly(styrolsulfonat)- PSSx-C12:Tensidkomplex-Bürste)

Probe	Makromonomer	M_{MM}	R_g	R_h	ρ
PS3	PS ₃₅ -MA	3644	38	24	1.6
PSS3-Na		7245	43	26	1.7
PSS3-C12		14380	41	24	1.7
PS7	PS ₄₃ -PS	4450	49	30	1.6
PSS7-Na		8860	61	36	1.7
PSS7-C12		17670	56	33	1.7

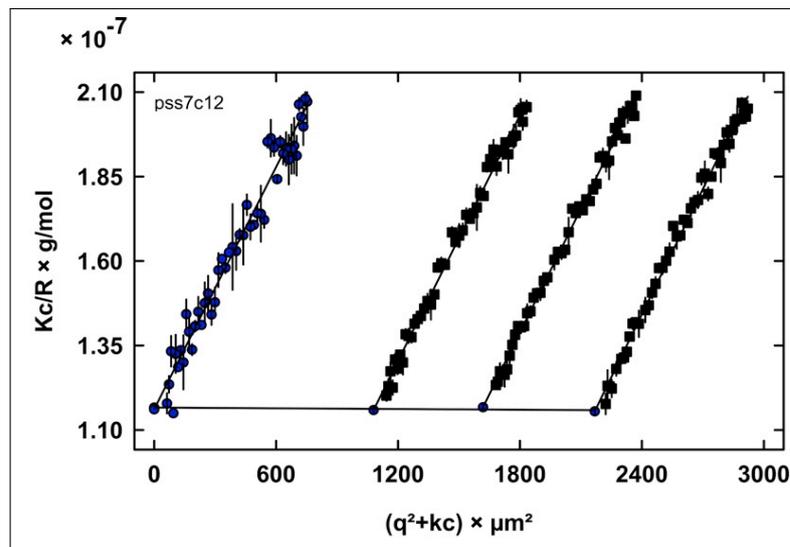


Abbildung 3.15: Zimmplot von PSS7-C12 in DMF (2mmol LiBr), $M_{w,app} = 8.59 \cdot 10^6 \text{g/mol}$, (nicht korrigiert: $dn/dc=0.1\text{ml/g}$)

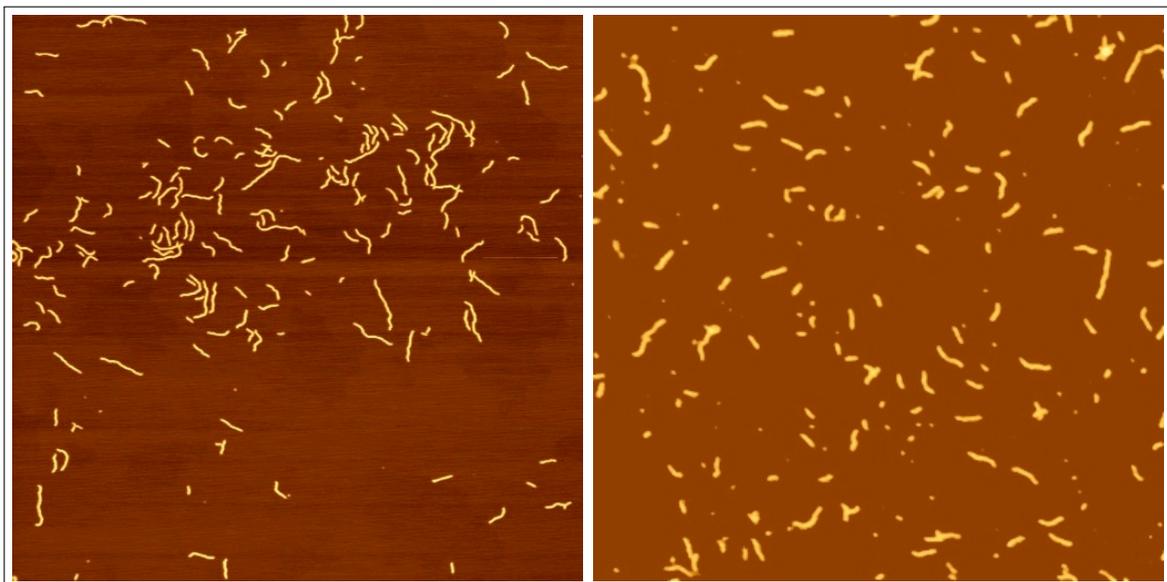


Abbildung 3.16: AFM-Bilder von PSS7-Na (links) und PSS7-C12 (rechts) auf Mica (spincasting aus Wasser, bzw. DMF), Kantenlänge $3\mu\text{m}$

Bei der kürzeren, breiter verteilten PS3-Serie macht sich dieser Unterschied nur sehr leicht bemerkbar. Nach der Umsetzung mit den Tensiden werden wieder kleinere R_g gemessen. Obwohl die Molmasse sehr stark steigt werden die Polymerzylinder also auch in diesem Fall, verglichen mit dem reinen Polyelektrolyten, ein wenig entlang der Hauptkette gestaucht.

Zur Untersuchung der Konformation der Bürsten auf Mica Oberflächen wurden AFM-Bilder (Abb. 3.16) des PSS7-Na und der gleichen Probe nach Umsetzung mit Trimethyldodecylammoniumbromid (C12) gemacht. Die Bilder wurden nach Schleuderbeschichtung verdünnter Probenlösungen auf Mica aufgenommen. Auffällig ist, dass die Moleküle beider Proben in ähnlicher Konformation auf der Oberfläche liegen. Sowohl das Natriumsalz des hochgeladenen Polyelektrolyten, als auch der Polyelektrolyt-Tensidkomplex liegen ähnlich stark gestreckt vor, obwohl letzterer eine viel höhere Masse pro Makromonomer besitzt. Durch dieses Experiment wird nochmals verdeutlicht, dass das Erscheinungsbild von PVP26-Q und PVP26-C12 auf Mica durch den Adsorptionsprozess dominiert wird. Würde die Streckung des kationischen Tensidkomplexes ein Folge der Erhöhung Seitekettenvolumens sein, müsste dieser Effekt bei den Poly(styrolsulfonat)-Tensidkomplexen ebenfalls deutlich auftreten, da die Seitenkettenmolmasse durch die Komplexbildung noch stärker anwächst.

3.3 Zusammenfassung

Es wurden anionische und kationische Polyelektrolytbürsten mit entgegengesetzt geladenen Tensiden umgesetzt und mit Streumethoden und AFM charakterisiert. Die Umsetzung mit den Tensiden verläuft, trotz der hohen Graftingdichte, quantitativ bezogen auf die geladenen Gruppen.

Mit Streumethoden konnte gezeigt werden, dass die gebildeten PETK wie die verwendeten PE-Bürsten in Lösung als molekulare Zylinder vorliegen. Eine Aggregatbildung wurde nicht festgestellt. Die Ergebnisse der Streumethoden legen weiterhin nahe, dass der Durchmesser der Polymerzylinder durch die Umsetzung mit Tensiden zunimmt. Entlang der Hauptkette liegen die PETK-Bürsten verglichen mit der reinen Polyelektrolyten jedoch eher gestaucht vor.

In AFM-Experimenten auf Mica-Substraten zeigte der Tensidkomplex der kationischen Bürste im Vergleich mit der PE-Bürste selbst ein interessantes Adsorptionsverhalten, das für den PETK mit einer Gleichgewichtsadsorption und für die PE-Bürste mit dem Grenzfall des „kinetic-Trapping“ angenähert werden kann.

4 DNA-Tensidkomplexe in organischen Lösungsmitteln

DNA-Tensidkomplexe (DNA-TK) werden, wie auch die Tensidkomplexe linearer Polyelektrolyte oder Polyelektrolytbürsten, durch einen Gegenionenaustausch in wässriger Lösung hergestellt. Wie bei den PE-Bürsten-Tensidkomplexen soll auch bei der Komplexierung von DNA mit Tensiden ein möglichst hoher Umsatz erzielt werden, um so eine gute Solubilisierung in organischen Lösungsmitteln zu erreichen. Bislang gelang es beispielsweise nicht, DNA-Tensidkomplexe zu synthetisieren, die über eine gute Löslichkeit in Alkoholen oder anderen organischen Lösungsmitteln verfügen. Es wurden jedoch in der Vergangenheit mehrfach DNA-Tensidkomplexe synthetisiert, die in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich sind, aber nicht als freie elongierte Moleküle, sondern in kompakten, meist globulären Strukturen vorliegen (Ser99a; Ser99b; Kom02). In Abbildung 4.1 ist dies an dem Beispiel der von Sergejev et al. (Ser99a) untersuchten Umsetzung von DNA mit Tensiden in Wasser und anschließender Erhöhung des Alkoholgehaltes der Lösung schematisch dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass die DNA-TK nur in einem Wasser-Alkohol-Gemisch in ihrer elongierten Form vorliegen, in den reinen Lösungsmitteln hingegen nehmen sie eine kompakte Struktur ein, in der, je nach Lösungsmittel, die äussere Hülle hydrophil oder hydrophob ist.

Ziel dieser Arbeit ist es, DNA-Tensidkomplexe analog zu den klassischen PETK zu syn-

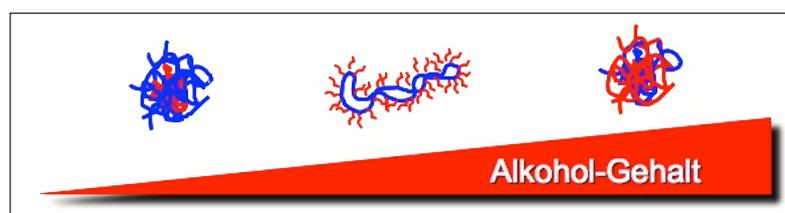


Abbildung 4.1: Beispiel der Löslichkeit eines in neutraler Lösung hergestellten DNA-Tensidkomplexes in einer Wasser-Alkohol-Mischung (nach: (Ser99a)).

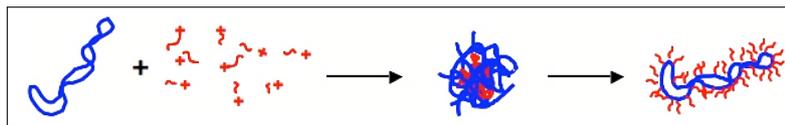


Abbildung 4.2: Bei der Umsetzung mit kationischen Tensiden fällt der DNA-Tensidkomplex aus und soll im Anschluss in einem organischen Lösungsmittel molekular löslich sein.

thetisieren, die, wie in Abbildung 4.2 skizziert, aus wässriger Lösung ausfallen und in organischen Lösungsmitteln als kettensteife Moleküle vorliegen. Die synthetisierten DNA-Tensidkomplexe werden in Lösung charakterisiert und sollen später zur Bildung von Interpolyelektrolytkomplexen mit zylindrischen Polykationen in organischen Lösungsmitteln verwendet werden.

4.1 Synthese

4.1.1 Synthese in neutraler Lösung

Zunächst wurde pUC-19 DNA bei pH7 mit Hexadecyltrimethylammoniumbromid (C16) umgesetzt. In einem Ansatz (DNA-C16-07-a) wurde zur DNA-Lösung die stöchiometrische Menge an Hexadecyltrimethylammoniumbromid zugegeben, die gesamte Reaktionslösung getrocknet und der aus der Trocknung erhaltene Rückstand zur Charakterisierung verwendet. In einem zweiten Ansatz (DNA-C16-07-b) wurde bis zur deutlichen Eintrübung Tensidlösung zutitriert und versucht, den ausgefallenen Anteil zu isolieren. An DNA-C16-07-a konnten erste Lichtstreuungsmessungen und AFM-Experimente durchgeführt werden. Die Messung von Trägheitsradien in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Ergebnisse siehe Tabelle 4.1) ergab, dass der gebildete Komplex in Lösungsmitteln wie DMF, Chloroform, Dichlormethan prinzipiell löslich ist, aber aggre-

Tabelle 4.1: Dynamische Lichtstreuung an (DNA-C16-07-a) um die Löslichkeit in den Lösungsmitteln zu testen

Lösungsmittel	DLS
Choroform	150°: keine Korrelation
Dichlormethan	430nm
2-Butanol	131nm
Dimethylformamid	150°: keine Korrelation
Formamid	150°: keine Korrelation

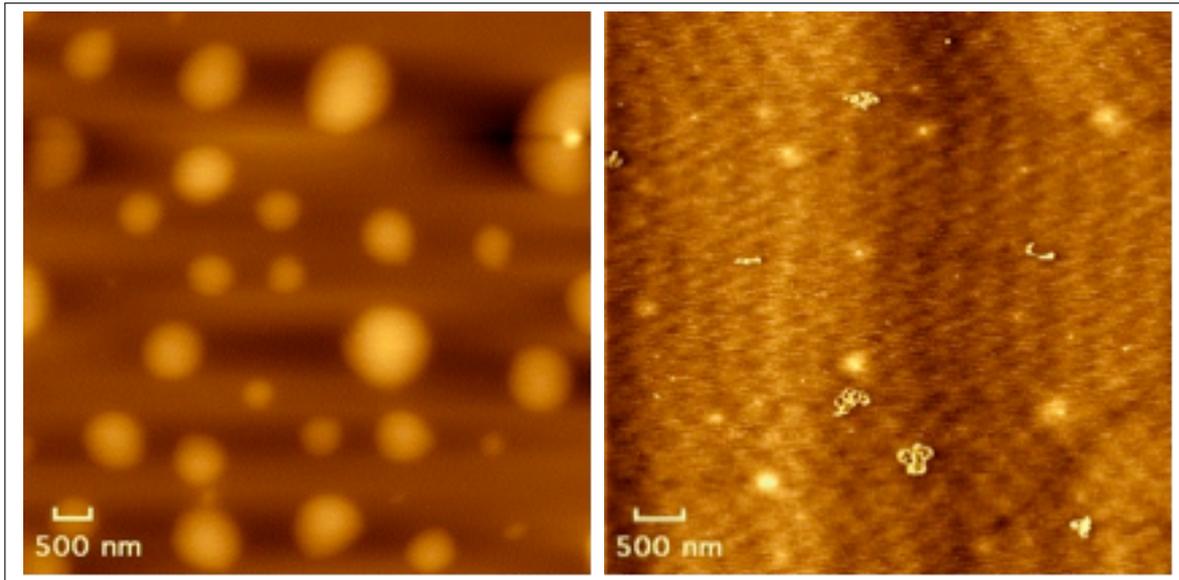


Abbildung 4.3: DNA-C16-07-a adsorbiert aus 2-Butanol. Links: $c=1\mu\text{g}/\text{mL}$, Rechts: $c=0.1\mu\text{g}/\text{mL}$

giert vorliegt. In 2-Butanol lag der Tensidkomplex mit dem kleinsten R_g vor. Aufgrund dieser Voruntersuchungen wurde für die folgenden Experimente der Schwerpunkt auf die Charakterisierung in Alkoholen gelegt.

Die Abbildung von DNA-C16-07-a mit dem Rasterkraftmikroskop hat die Auflösung einzelner Moleküle zum Ziel, die im Anschluss mit den Bildern der reinen DNA aus Wasser verglichen werden sollen. Auch bei den Abbildungsversuchen der Komplexe aus organischen Lösungsmitteln wurden bei den aus 2-Butanol adsorbierten Proben die besten Ergebnisse erzielt, wie in Abbildung 4.3 auf dem rechten Bild gezeigt. Das linke Bild derselben Abbildung zeigt die bei Adsorption aus Lösungen höherer Konzentrationen ausgeprägte Tendenz der DNA-Komplexe auf Mica Aggregate zu bilden. Jedoch ist auch im Fall der niedrigeren Konzentrationen nicht auszuschließen, dass es sich bei den abgebildeten Strukturen um Aggregate aus mehreren DNA-Molekülen handelt, obwohl dies aufgrund der geringen Höhe und Größe der Strukturen unwahrscheinlich ist.

Vergleicht man die aus 2-Butanol erhaltenen Bilder des Tensidkomplexes mit den Bildern der pUC19 DNA aus Wasser mit 5mmol Magnesiumchlorid in Abbildung 4.4, so ist festzustellen, dass es nicht möglich ist, den Tensidkomplex in einer offenen Form abzubilden. Im Gegensatz zu dem wässrigen System führt hier die Verwendung von Magnesiumchlorid zu einer erheblichen Verschlechterung der Bildqualität, bei der auch jegliche Reproduzierbarkeit verloren geht. Ein weiteres Auffalten der DNA konnte bei dieser Probe leider in keinem Fall beobachtet werden. Auch die weitere Verdünnung der in Abbildung 4.3 gezeigten Probe führte nur zu einer geringeren Belegung mit den in

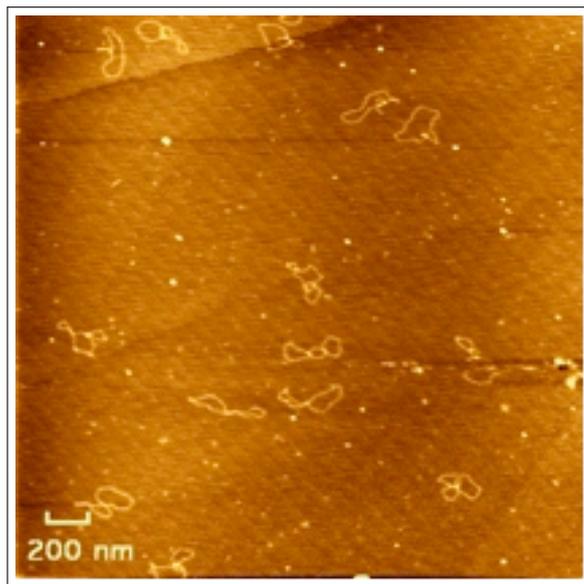


Abbildung 4.4: pUC19 DNA adsorbiert auf Mica aus Wasser/ $MgCl_2$

gezeigten Strukturen, jedoch nicht zu einer Auffaltung der DNA. Die durchgeführten Experimente entsprechen dem in der Literatur berichteten Verhalten. Da bei späterer Komplexierung mit Polyelektrolyten die Löslichkeit der Edukte von Bedeutung ist und es die Charakterisierung der gebildeten Interpolyelektrolytkomplexe wesentlich erleichtert, war es erstes Ziel, DNA-TK zu synthetisieren, die molekular gelöst in organischen Lösungsmitteln vorliegen.

4.1.2 Synthese bei pH13

Um festzustellen, ob der pH-Wert einen nennenswerten Einfluss auf die Umsetzung der DNA mit C16 hat, wurde zunächst eine Titration mit Hilfe der Lichtstreuung verfolgt. Hier zeigt sich, dass in der Lösung bei pH7 vor Erreichen der Ladungsstöchiometrie große Aggregate gebildet werden, die am Ende sogar optisch als Niederschlag in der Küvette zu erkennen waren. Bei pH13 ist zunächst festzuhalten, dass die DNA in einer kompakteren Form vorliegt als bei pH7. Es ist bekannt, dass die Doppelhelix der DNA bei hohen pH Werten denaturiert wird. Die Denaturierung der DNA würde auch, durch den Übergang von der Stäbchenform zum Knäuel, eine Kompaktierung verursachen. Bei der anschließenden Synthese wurde, im Vergleich zu der Synthese bei pH7, festgestellt, dass der Tensidkomplex bei dem höheren pH-Wert erst bei höheren Tensidkonzentrationen ausfällt.

Durch UV-Vis Spektren an den Reaktionslösungen konnte gezeigt werden, dass bei der Synthese bei pH7 ca. 80% der DNA in der wässrigen Lösung zurückbleiben (siehe Kapi-

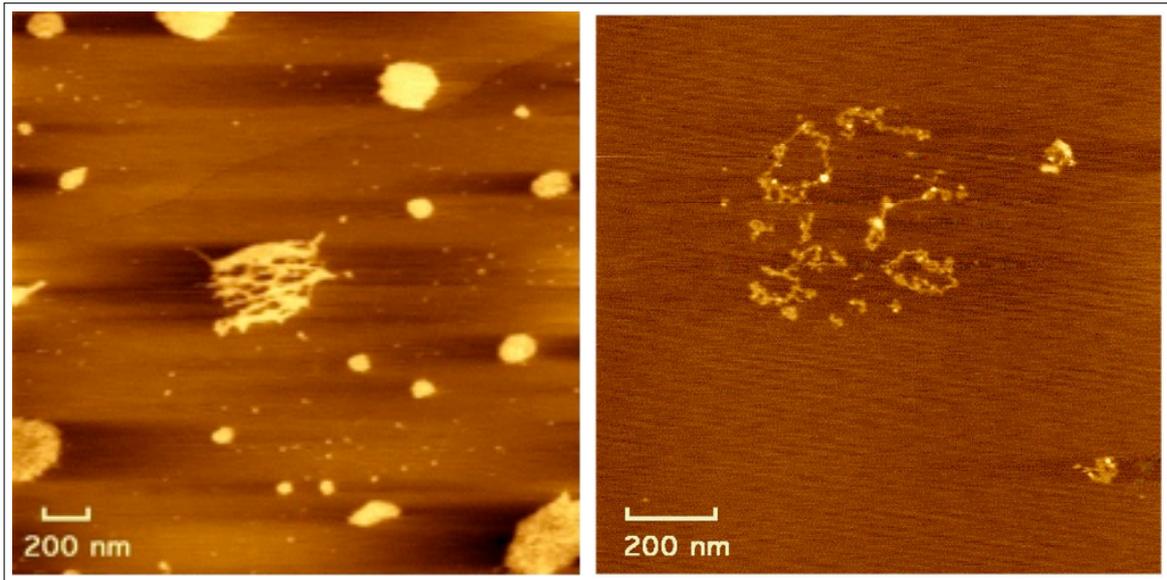


Abbildung 4.5: Bei pH13 hergestellter DNA-C16-Komplex aus Ethanol, Links: $c=1\mu\text{g}/\text{mL}$, Rechts: $c=0,1\mu\text{g}/\text{mL}$

tel A.8), bei pH13 hingegen konnte in der Reaktionslösung keine DNA mehr detektiert werden. Löst man den Rückstand der Synthese bei pH13 anschließend beispielsweise in 2-Butanol, einem für Tensidkomplexe häufig verwendeten Lösungsmittel, so wird die DNA nahezu vollständig wiedergefunden. Durch die Aufnahme von UV-Spektren konnte so gezeigt werden, dass die DNA-Tensidkomplexe sich in Alkoholen lösen und der Umsatz bei pH13 höher ist als in neutraler Lösung.

4.2 Strukturcharakterisierung

Durch Charakterisierung in Alkoholen mit statischer und dynamischer Lichtstreuung, sowie AFM-Aufnahmen soll untersucht werden, ob Einzelmoleküle vorliegen und in welcher Konformation die DNA-TK vorliegen.

Statische und dynamische Lichtstreuung wurde in verschiedenen Alkoholen, sowohl in den reinen Lösungsmitteln als auch unter Zugabe von Fremdsalz, um die elektrostatischen Wechselwirkungen in Lösung abzuschirmen, durchgeführt. Unter anderem wurde als Salz das zur Umsetzung verwendete Tensid zugegeben, um einen Ionenaustausch auszuschließen.

Lichtstreuung in Alkoholen ohne Fremdsalzzugabe

Die aus der statischen Lichtstreuung erhaltenen Zimm-Auftragungen sind in Abbildung 4.6 gezeigt. In allen untersuchten Systemen erhält man linear nach Zimm extrapolierbare statische Streukurven. Das Auftreten eines bei anderen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen bereits beobachteten Maximum in R_{θ}/Kc (Dus03) ist in dem untersuchten $q \cdot R_g$ -Bereich nicht zu beobachten. Anhand der Steigungen der Extrapolation $c \rightarrow 0$ kann eine deutliche Verschlechterung der Lösungsmittelqualität für 2-Butanol festgestellt werden, die sich auch in den molekularen Dimensionen (R_g) des Komplexes widerspiegelt (vgl. Tabelle 4.2). Dennoch scheint der bei pH13 hergestellte Komplex in allen untersuchten Polymer-Lösungsmittel-Systemen, im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Komplexen, molekular löslich zu sein. Um dies endgültig zu klären, müsste eine genaue Bestimmung der Konzentrationen und dn/dc Werte durchgeführt werden, auf die im Rahmen dieser Arbeit jedoch wegen der geringen Probenmenge verzichtet wurde.

Lichtstreuung in Alkoholen unter Zusatz von Fremdsalz

Polyelektrolytlösungen sollten generell unter Zusatz von Fremdsalz vermessen werden, um elektrostatische Effekte und die damit verbundene Verfälschung der Ergebnisse zu unterdrücken.

Durch die Zugabe von Fremdsalz tritt bei allen untersuchten Systemen eine Verschlechterung der Lösungsmittelqualität auf. In 2-Butanol ist diese so dramatisch, dass die Extrapolation von $R_{g,c,q=0}$ mit 11nm einen extrem kleinen Wert liefert. In Methanol ist sehr schön zu beobachten, wie die Verdünnung der Probe mit 5mmol/L C16 in

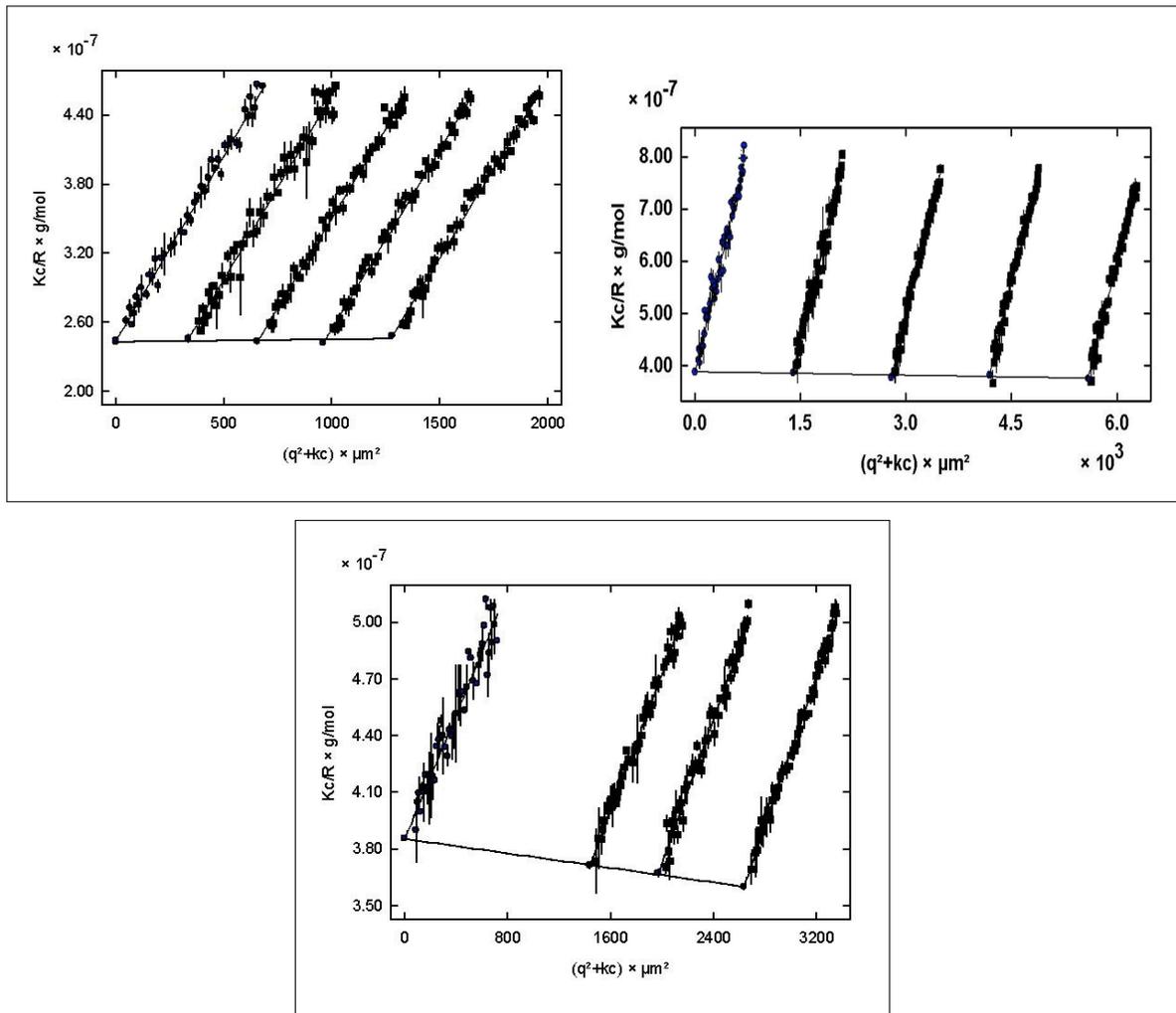


Abbildung 4.6: Zimm-Auftragungen von DNA-C16 (bei pH13 synthetisiert) in den reinen Alkoholen. Oben links: Ethanol, rechts: Isopropanol, unten: 2-Butanol.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung an DNA-C16 in Ethanol, Isopropanol und 2-Butanol ohne Fremdsalzzugabe

	Ethanol	Isopropanol	2-Butanol
$R_{g,z,app}$ / nm	63	66	36
$R_{h,1/z,app}$ / nm	37	56	18
ρ -Verhältnis	1.7	1.2	2.0

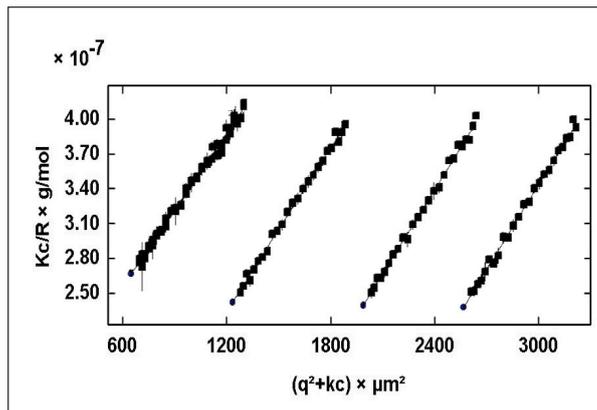


Abbildung 4.7: Statische Lichtstreuung mit Salz in Methanol

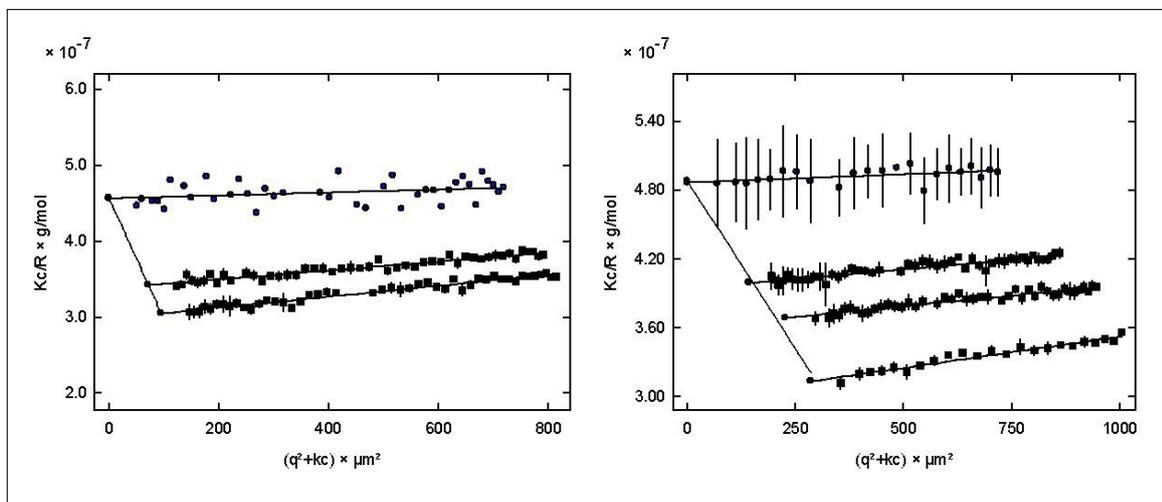


Abbildung 4.8: Statische Lichtstreuung mit Salz. Links 2-BuOH mit t-BuABr, rechts 2-BuOH mit C16-Br

Methanol zu einer starken Änderung in R_g führt. Für PVP26-C12 in Chloroform mit Tetrabutylammoniumbromid (t-BuABr) wurde bei Verdünnung und konstanter Salzkonzentration der gleiche Effekt beobachtet (Dus03). In beiden Fällen kann es sich nicht um das für klassische Polyelektrolyte beschriebene Aussalzen aufgrund der Verschlechterung der Lösemittelqualität handeln, da diese während des Experimentes gleich bleibt. In Kapitel 4.3 wird dieses Verhalten näher untersucht.

Als Ergebnis der Lichtstreuung unter Zusatz von Fremdsalz bleibt festzuhalten, dass die Bestimmung von M_w der DNA-C16 Komplexe nicht nur aufgrund der fehlenden dn/dc -Werte und der Konzentrationsbestimmung schwierig ist. Es ist notwendig, den Lösungen genügend Salz zuzusetzen, um elektrostatische Effekte ausschließen zu können. Andererseits bewirkt die Salzzugabe eine Strukturänderung der DNA-Tensidkomplexe, sichtbar in der Verminderung in $R_{g,app}$.

4.3 Salzabhängige Kompaktierung

Bei wässrigen Lösungen von geladenen Polymeren wird häufig eine, von der Fremdsalzkonzentration abhängige, Ausfällung gefunden. Die zu beobachtenden Phänomene unterscheiden sich jedoch bei genauerer Analyse deutlich und lassen sich nach den ihnen zugrunde liegenden Mechanismen in drei verschiedene Klassen einteilen (Hub93; Ike98):

- Bei einer Ausfällung nach dem *H-Typ* wird die Phasengrenze unabhängig von der Polyionenkonzentration erreicht, das bedeutet, dass das Polymer bei einer bestimmten Konzentration von Fremdsalz ausfällt. In diesem Fall beschränkt sich die Zugabe von Fremdsalz nahezu ausschließlich auf die Veränderung der Qualität des Lösemittels.
- Handelt es sich um Ausfällung nach dem *L-Typ*, so verhält sich die Salzkonzentration bei der Ausfällung direkt proportional zur Polymerkonzentration.

$$C_S^* \propto C_P^* \quad (4.1)$$

Im Fall von Polymethacrylsäure, die in Gegenwart von mehrwertigen Kationen kompaktiert und dann ausfällt, wird die Kompaktierung durch die zunehmende intramolekulare Verbrückung der negativen Ladungsträger auf der Polymerkette gedeutet (Hub93).

- Die Ausfällung nach dem *MA-Typ* folgt dem Massenwirkungsgesetz. Die kritische Fremdsalzkonzentration ist hier antiproportional zur kritischen Polyionenkonzentration.

$$C_S^* \propto \frac{1}{C_P^*} \quad (4.2)$$

Grundlage dieses Verhaltens ist das Gleichgewicht zwischen dem dissoziierten Polyelektrolyten und dem korrespondierenden unlöslichen Kontaktionenpaar. Die Erhöhung der Salzkonzentration führt hier beispielsweise zur Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten der unlöslichen Kontaktionenpaare und schließlich zur Ausfällung.

Im Rahmen der Lichtstreuexperimente unter Zusatz von Salz fiel auf, dass die DNA-Tensidkomplexe ein von der Menge an zugegebenem Salz abhängiges Kompaktierungsverhalten zeigen. Beispielsweise sind bei den Experimenten in 2-Butanol/C16 und 2-Butanol/tBuABr auffällig kleine R_{gapp} gemessen worden.

Diese Ergebnisse allein lassen jedoch noch keine Rückschlüsse auf die Ursache der Kom-

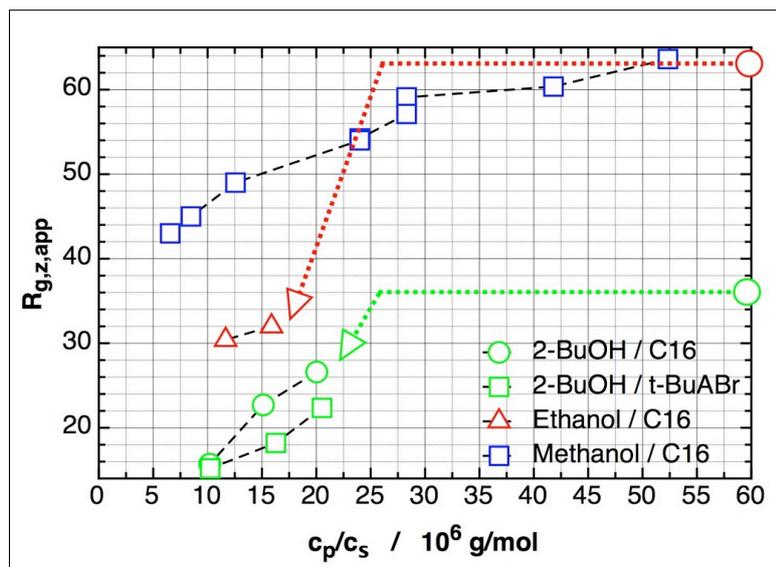


Abbildung 4.9: $R_{g,z,app}$ in Methanol, Ethanol und 2-Butanol unter Zusatz von Salz gegen c_p/c_s . Für Ethanol und 2-Butanol sind die $R_{g,z,app}$ in den reinen Lösungsmitteln mit eingezeichnet, da nur ein kleiner Bereich in c_p/c_s abgedeckt wurde.

paktierung zu. Es könnte sich um jede bekannt Art salzabhängiger Kompaktierung handeln. So könnte beispielsweise die Verschlechterung der Lösungsmittelqualität, als makroskopische Größe, der Grund für das beobachtete Verhalten sein. Es würde sich dann um das für klassische Polyelektrolyte als Aussalzen bekannte Phänomen handeln. Dieses dürfte dann jedoch nur bei einer bestimmten Salzkonzentration und nahezu unabhängig von der Polymerkonzentration auftreten.

Aufschlussreicher sind dagegen die in Methanol gemachten Messungen (s. Abbildung 4.9). Wie schon für PVP26-C12 in Chloroform mit tBuABr beobachtet, misst man über einen bestimmten Konzentrationsbereich einen nahezu konstanten $R_{g,app}$, der schließlich, ab einer kritischen Polymerkonzentration, signifikant abnimmt (Dus03). Im Fall des PVP26-C12 wurde bei weiterer Verdünnung mit der salzhaltigen Lösung sogar eine reversible makroskopische Ausfällung des Polymers beobachtet (siehe auch Kapitel 3.1.3). Abbildung 4.9 zeigt die apparenten Trägheitsradien des Komplexes in verschiedenen Alkohol/Salz-Lösungen. Alle Lösungen zeigen eine Abnahme des apparenten Trägheitsradius mit sinkendem c_p/c_s -Verhältnis. Im Besonderen bei 2-Butanol und Ethanol ist die bereits signifikante Kompaktierung im Vergleich mit den reinen Lösungsmitteln deutlich. Vergleicht man die in 2-Butanol / t-BuABr und 2-Butanol / C16 erhaltenen Ergebnisse, so sind die gemessenen $R_{g,z,app}$ nahezu identisch. Dieses Verhalten erlaubt erste Rückschlüsse auf den zugrunde liegenden Mechanismus. Man kann ausschließen, dass das gefundene Verhalten auf einem Ionenaustausch (Tensid gegen Ammonium) und somit

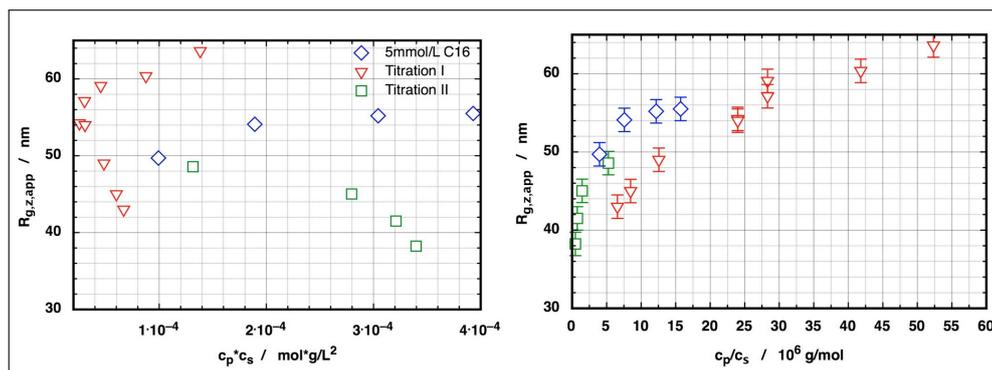


Abbildung 4.10: $R_{g,z,app}$ von DNA-C16 in Methanol unter Zusatz von Trimethylhexadecylammoniumbromid (C16) links: gegen $c_p \cdot c_s$, rechts: c_p/tc_s

auf der Zerstörung des Tensidkomplexes basiert, da dies im Falle der Lösungen in 2-Butanol deutlich unterschiedliche Ergebnisse liefern müsste und die Lösungen, denen nur das Tensid als Salz zugesetzt wurde, sich nicht verändern dürften. Bei einer Kompaktierung nach dem MA-Typ müsste das Produkt aus Salz- und Polymerkonzentration am kritischen Punkt konstant sein. Nach Abbildung 4.10 wird dies ausgeschlossen, da sich die $R_{g,z,app}$ bei ähnlichen $c_p \cdot c_s$ deutlich unterscheiden. Trägt man hingegen nach Gleichung 4.1 $R_{g,z,app}$ gegen c_p/c_s auf (s. Abb. 4.10, rechts), so werden bei ähnlichen c_p/c_s auch vergleichbare Trägheitsradien gefunden. Die Kompaktierung der Polyelektrolytten-sidkomplexe läuft diesen Ergebnissen zufolge analog des L-Typs ab. Eine Interpretation des gefundenen Verhaltens durch intramolekulare Verbrückungen ist jedoch zu diesem Zeitpunkt rein spekulativ und schwer vorstellbar, da einwertige Salze zugegeben wurden.

4.4 Zusammenfassung

Es wurden DNA-Tensidkomplexe synthetisiert, die in einigen Alkoholen löslich sind und keine Tendenz zur Aggregation zeigen. Da sich die gebildeten PETK nicht in weniger polaren Lösungsmitteln lösen, ist davon auszugehen, dass die Umsetzung mit Tensiden nicht vollständig abläuft. Die Synthese löslicher Komplexe war nur in stark basischer Lösung möglich, in der die DNA nicht mehr als Doppelstrang vorliegt (Sin94). Rosa et al. fanden für die Komplexierung von DNA mit kationischen Tensiden in Wasser, dass ssDNA bereits bei geringeren Tensidkonzentrationen aus der Lösung ausfällt als dsDNA (Ros05). Es wird jedoch auch diskutiert, dass sich dieses Verhalten mit steigender Länge der Alkylkette umkehrt und daher länger-kettige Tenside bevorzugt mit dsDNA wechselwirken. Für die Umsetzung oberhalb der cmc soll dieser Effekt noch

ausgeprägter auftreten. Ob die DNA-Tensidkomplexe in den Alkoholen als Einzel- oder Doppelstränge vorliegen wurde nicht untersucht, könnte aber in zukünftigen Experimenten geklärt werden. Während der Charakterisierung mit Streumethoden zeigte sich eine starke Abhängigkeit des Trägheitsradius von dem Verhältnis $DNA^-/Salz^+$, das in seiner Ursache nicht vollständig verstanden ist. Ein qualitativ ähnliches Verhalten wurde bereits für PVP26-C12 in Chloroform bei Zugabe von Fremdsalz festgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass das gefundene Verhalten weder durch die Verschlechterung der Lösungsmittelqualität noch durch die Zerstörung des Komplexes hervorgerufen wird.

5 Interpolyelektrolytkomplexe von hoch geladenen Bürstenpolymeren

Komplexe aus entgegengesetzt geladenen Polyionen werden in der Regel in wässriger Lösung gebildet und sind für viele technische Anwendungen interessant, aber auch bei natürlichen Prozessen allgegenwärtig. In diesem Zusammenhang haben in jüngster Zeit Interpolyelektrolytkomplexen (IPEK) mit DNA als anionischer Komponente große Aufmerksamkeit erlangt, da diesen ein hohes Potential als DNA-Carrier für die nonvirale Gentransfektion zugeschrieben wird. Im Laborexperiment erfolgt die Bildung der Interpolyelektrolytkomplexe spontan beim Mischen der Lösungen der reinen Komponenten. Die Komplexbildung ist in der Regel stark kinetisch dominiert, wodurch IPEK gebildet werden die, unabhängig von ihrer molekularen Struktur, kugelförmige Aggregate (nach dem "scrambled egg"-Modell) bilden, in denen sich die Ketten der entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyte gegenseitig durchdringen (Thü04; Dau00). Charakteristisch für eine solche Komplexbildung ist, dass die Größe der gebildeten Komplexe maßgeblich von der Konzentration der Polyionen, dem Mischungsverhältnis und dem Mischungsprotokoll abhängt. Es wird beispielsweise in Titrationsexperimenten bei konstanter Gesamtkonzentration der Polymere ab einem bestimmten Mischungsverhältnis eine starke Zunahme in Größe und Molmasse gefunden, die letztlich in der makroskopischen Ausfällung der gebildeten IPEK resultiert. In der Vergangenheit wurden verschiedenste Polyanionen und Polykationen linearer Ketten miteinander komplexiert und immer das oben beschriebene Phänomen beobachtet. Somit wuchs das Interesse an einer Methode, Interpolyelektrolytkomplexe mit folgenden Eigenschaften zu erzeugen:

- die gebildeten IPEK sollten eine bestimmte geometrische Struktur annehmen
- IPEK sollten über den gesamten Zusammensetzungsbereich zugänglich sein.
- Die gebildeten IPEK sollten die Möglichkeit haben zu equilibrieren.

Ein Ansatz, Strukturkontrolle zu erreichen, ist der Einsatz von Polyelektrolyten einer bestimmten Topologie (Polymerbürsten, DNA, Dendrimere) anstelle der linearen Ketten. Leider sind die so erzielten Ergebnisse nicht wirklich befriedigend. So bilden zum Beispiel Polykationen verschiedener Größe und Struktur (Polymerbürsten aus Polyethyleniminseitenketten, quaternisierte Polyvinylpyridinbürsten oder PAMAM Dendrimere) mit DNA als kettensteifem Polyanion nahezu unabhängig von Molekulargewicht und Struktur des verwendeten Polykations sphärische Aggregate (Stö07).

Bei der Komplexierung von geladenen Bürstenpolymeren steht die Frage nach dem Erhalt der zylindrischen Struktur im Vordergrund. So gelang es bislang nur I. Gössl et al. aus kationischen dendritischen Bürsten und DNA als zweiter kettensteifer Komponente mittels rasterkraftmikroskopischer Aufnahmen zylindrische Interpolyelektrolytkomplexe zu zeigen (Gös02). Eine umfassende Lösungscharakterisierung, um zu zeigen, dass die gebildeten zylindrischen Strukturen bereits in Lösung vorliegen und zudem die überwiegende Struktur der gebildeten Komplexe zylindrischer Natur ist, ist nicht bekannt.

Mögliche Erklärungen für die anscheinend nicht zu verhindernde unkontrollierte Aggregatbildung und im Rahmen dieser Arbeit verfolgte Ansätze zur Verhinderung dieser seien im Folgenden genannt:

- In Wasser liegen die Ionenpaare zu einem Teil dissoziiert vor und sind für Reaktionen leicht zugänglich. Diesem Effekt könnte man durch die Wahl eines unpolaren Lösungsmittels reduzieren, da in unpolaren Lösungsmitteln Ionenpaare eher als Kontaktionenpaare vorliegen.
- Polyelektrolyte lösen sich gut in Wasser, da die Ladungsträger dissoziieren können. Im Gegensatz dazu fallen PETK aus wässriger Lösung aus, da die Tenside das Molekül hydrophobisieren. Durch die IPEK Bildung sollten die Polyelektrolyte an den Bindungsstellen, vergleichbar mit den PETK, ebenfalls hydrophober werden, wodurch sich ihre Wasserlöslichkeit verschlechtert und die Bildung von Aggregaten zunimmt, bis hin zur makroskopischen Ausfällung. Es scheint demnach sinnvoll ein Lösungsmittel zu finden, in dem nicht nur die Edukte, sondern auch die gebildeten, meist hydrophoben, Komplexe löslich sind.
- Die IPEK Bildung ist ein hoch kooperativer Prozess, da sich bei Bildung einer verknüpfenden Ionenbindung die Ladungsträger der entgegengesetzt geladenen PE stark annähern und die Bildung weiterer Ionenbindungen sehr wahrscheinlich wird. Eine Möglichkeit, dies zu unterbinden ist die drastische Reduktion der Anzahl der Ladungsträger.
- In neutraler wässriger Lösung liegen Amingruppen zu einem grossen Teil in ihrer

protonierten Form vor. Der Ladungsgrad von Polyaminen lässt sich zudem, trotz reversibler Protonierbarkeit, aus Gründen der Löslichkeit nicht beliebig reduzieren. Um reversibel protonierbare Polykationen mit möglichst niedriger Ladung zu erzeugen, scheinen demnach aprotische Protonenakzeptor-Lösungsmittel am besten geeignet.

Ein neuer Weg, Interpolyelektrolytkomplexierungen kontrollierter ablaufen zu lassen, ist demnach die Herabsetzung der Wechselwirkung zwischen den entgegengesetzt geladenen Gruppen, durch die Ausbildung von Kontaktionenpaaren und die Wahl eines Lösungsmittels, in dem die gebildeten Komplexe löslich sind. Hierin begründet sich das Interesse für die Bildung von Interpolyelektrolytkomplexen in organischen Lösungsmitteln, die in der Regel eine geringere ϵ besitzen als Wasser und, an die Löslichkeit der Ausgangskomponenten und der resultierenden IPEK angepasst, bessere Solubilisierung der IPEK versprechen. In dem zuletzt genannten Punkt zeigt sich auch direkt die Schwierigkeit und Herausforderung der Thematik, da zumindest die reinen Polyelektrolyte in der Regel nicht in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Zur Umsetzung des vorgestellten Ansatzes ist es daher notwendig, Polyanionen und Polykationen zu finden, die in dem gleichen Lösungsmittel löslich sind.

Polyelektrolyttensidkomplexe eignen sich für die Komplexierung von Polyelektrolyten in organischen Lösungsmitteln besonders. Sie verfügen in organischen Lösungsmitteln über eine gute Löslichkeit, wodurch hochgeladene Polyelektrolyte durch einfache chemische Modifikation in organischen Lösungsmitteln solubilisiert werden können. Es ist auch denkbar, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den entgegengesetzten Ladungen der Polyelektrolyte abgeschwächt werden, da die Bindung zwischen einer Polymerladung und dem entgegengesetzt geladenen Tensid eher als Kontaktionenpaar angesehen werden kann. Hinzu kommt, dass sie aufgrund des kooperativen Bindungseffektes auch als stabiler als eine einfache Ionenbindung einzuschätzen ist.

Die Verfolgung der Komplexbildung entgegengesetzt geladener Polymerbürsten bietet die Möglichkeit, zu untersuchen, ob die Bildung zylindrischer Interpolyelektrolytkomplexe eine generelle Konsequenz der Topologie der Edukte ist, oder ob für eine strukturkontrollierte Komplexierung, neben besagter Topologie, weitere Bedingungen erfüllt sein müssen. Neben Informationen über die Strukturkontrolle ermöglicht die Verwendung von dicht grafted Polymerbürsten mit hoher chemischer Ladungsdichte der Seitenketten, die Untersuchung des Einflusses der chemischen Ladungsdichte auf die IPEK-Bildung. Außerdem wird durch Verwendung modifizierter, hochgeladener Polyelektrolyte die IPEK-Bildung in nicht-wässrigem Medium möglich und soll zum Vergleich am Beispiel der IPEK-Bildung in DMF untersucht werden. Diese Ergebnisse sind in Bezug

auf die kontrollierte Bildung von IPEK von besonderem Interesse, da bislang das Augenmerk auf die IPEK-Bildung in Wasser gelegt wurde und der Einfluss des Lösungsmittels nicht untersucht wurde. In den folgenden Unterkapiteln wird sich demnach zeigen, ob die Wahl des Lösungsmittels das Komplexbildungsverhalten hochgeladener Polyelektrolyte entscheidend beeinflusst und so der Übergang von der kinetisch dominierten, unkontrollierten IPEK-Bildung zu einer thermodynamischen Kontrolle näher rückt.

5.1 IPEK hochgeladener PE-Bürsten in Wasser

Hierzu sollen zwei Systeme untersucht werden, die sich in der Wahl der kationischen Komponente unterscheiden. Die anionische Komponente ist in beiden Fällen eine zu 100% sulfonierte Polystyrolbürste, als kationische Komponente werden PEI-Bürsten und eine zu 50% mit Ethylbromid quaternisierte Polyvinylpyridinbürste, als permanent geladenes Kation, verwendet (Charakteristika der Polymere können Tabelle 5.1 entnommen werden). Beide Polykationen verfügen in Wasser über den gleichen Ladungsgrad pro Seitenkette¹. Zur Untersuchung des Komplexbildungsverhaltens wurden Titrationskurven mit statischer und dynamischer Lichtstreuung erstellt. Die Titrationsexperimente wurden durchgeführt, indem je eine Komponente in einer Lichtstreuöküvette vorgelegt und die andere in kleinen Schritten zugegeben wurde. Abbildungen 5.2-5.4 zeigen die Ergebnisse der Lichtstreuung für die Titrationskurven von PSS7-Na mit PVP26-Q oder PEI in Abhängigkeit des Gewichtsbruchs PSS7-Na. $M_w \cdot (dn/dc)^2$ (Abb. 5.2), R_g und R_h (Abb. 5.3) zeigen qualitativ für beide Systeme gleiche Ergebnisse: auf einen stetigen Anstieg folgt ein explosionsartiges Anschwellen, bis zum Erreichen einer Mischungslücke. Dieses Verhalten ist typisch für die Bildung von Interpolyelektrolytkomplexen (Thü04). Exemplarisch ist in Abbildung 5.1 ein AFM-Bild einer analog hergestellten Komplexlösungen

¹Die PEI-Bürste wurde bei pH7 in einem 5mM Natriumphosphatpuffer gelöst. PEI ist bei pH7 zu 50% protoniert (Smi93; Bor97; Kop03).

Tabelle 5.1: Charakteristika der zur Komplexbildung in Wasser verwendeten Polyelektrolyte

Polymer	PSS7-Na	PVP26-Q	PEI
P_n -Seitenkette (MALDI-TOF-MS)	43	26	28
Ladungen / Seitenkette	43	12	14
Masse / mol Ladungen	206.2	344.8	175.5
M_w / $10^6 g/mol$	8.2	10.1	0.83

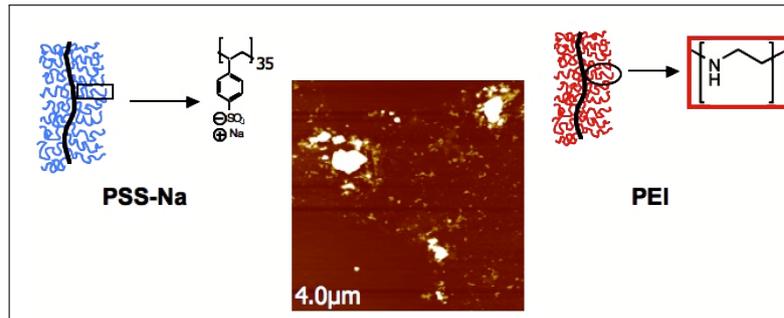


Abbildung 5.1: AFM-Abbildung einer bei pH=7 hergestellten Komplexlösung der Zusammensetzung ca. 0.7w% PSS3-Na auf Mica.

gezeigt. Die Bildung von, verglichen mit den Ausgangssubstanzen, sehr großen Aggregaten ist auch hier deutlich zu erkennen. Bei den kleineren Partikeln auf dem Bild handelt es sich, der Größe nach beurteilt, um freie PSS3-Na Bürsten.

In den Abbildung 5.2 ist zum Vergleich der Verlauf von $M_w \cdot (dn/dc)^2$ einer theoretisch berechneten Homopolymermischung in der vergrößerten Darstellung (rechts) eingezeichnet. Dadurch zeigt sich deutlich, dass bei jeder der untersuchten Zusammensetzungen der Polyelektrolytmischungen IPEK gebildet werden. Mehr Aufschluß über die Struktur der IPEK sollen R_g , R_h und das ρ -Verhältnis geben. Von besonderem Interesse ist hier der Bereich vor dem explosionsartigen Anstieg des Molekulargewichts, da hier R_g und R_h einen relativ konstanten Verlauf zeigen und es daher möglich wäre, dass die Struktur der Edukte die Komplexgeometrie beeinflusst. Der starke Anstieg der Komplexgrößen ist in der Regel auf Sekundäraggregation bereits gebildeter Komplexe zurückzuführen. Eine Strukturkontrolle dieser Aggregate durch die Struktur der Edukte ist in diesem Bereich sehr unwahrscheinlich und würde ohnehin voraussetzen, dass die primär gebildeten Komplexe stark anisotrop sind. Wie das ρ -Verhältnis jedoch zeigt, sind die IPEK nicht so anisotrop wie die Polyelektrolyte aus denen sie gebildet wurden. Die leichte Anisotropie ($\rho = 1.2 - 1.3$) kann auf Polydispersität der gebildeten IPEK zurückgeführt werden. Besonders auffällig ist, dass die ρ -Werte in diesem Bereich für beide verwendeten Polykationen nahezu identisch sind, obwohl diese sich in Molekulargewicht und der Länge der Bürsten stark unterscheiden.

D. Störkle konnte im Rahmen seiner Dissertation für IPEK aus DNA und den hier verwendeten Polykationen zeigen, dass bis zu dem Punkt des explosionsartigen Anstiegs der eben diskutierten molekularen Größen immer die überschüssige Komponente frei neben den gebildeten Aggregaten vorliegt (Stö07). Für den plötzlichen starken Anstieg (Aggregationspunkt) ist der Verbrauch der freien Komponente verantwortlich. Außerdem konnte er durch die Quantifizierung der freien DNA in den Komplexlösungen mittels Gel-Elektrophorese die Zusammensetzung der gebildeten IPEK vor dem Aggregations-

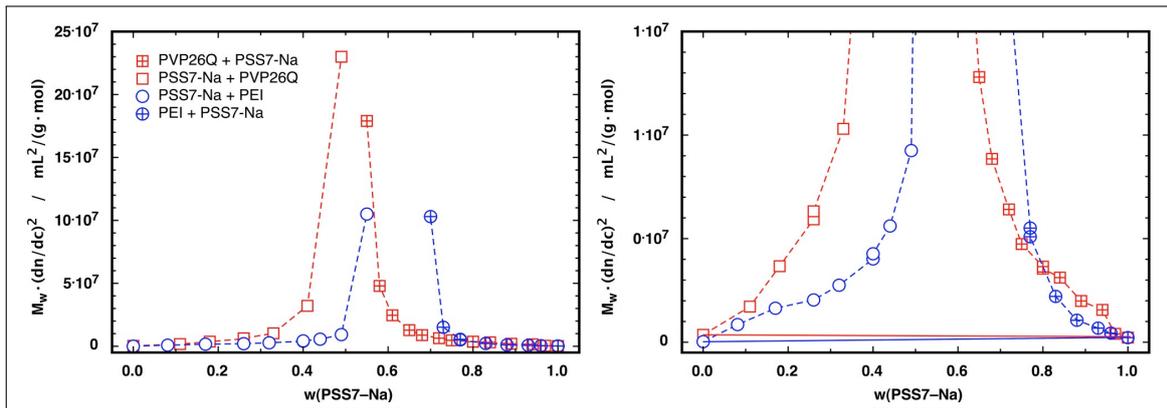


Abbildung 5.2: Komplexierung von PSS7-Na mit PVP26-Q und PEI in Wasser. Aufgetragen ist das konzentrationnormierte Molekulargewicht gegen den Gewichtsbruch PSS7-Na. Rechts: Vergrößerung des Anfangsbereichs

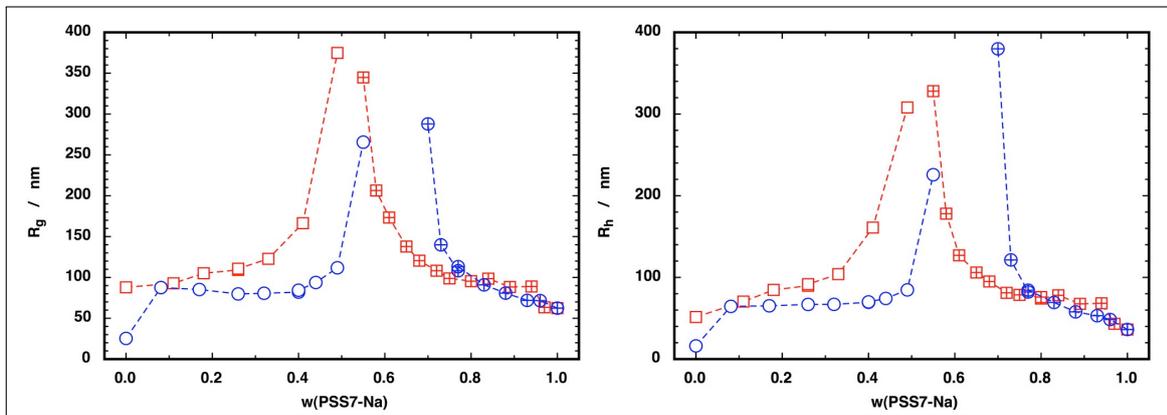


Abbildung 5.3: Komplexierung von PSS7-Na mit PVP26-Q und PEI in Wasser. Aufgetragen ist der R_g (links), oder R_h (rechts), der Mischung gegen den Gewichtsbruch PSS7-Na.

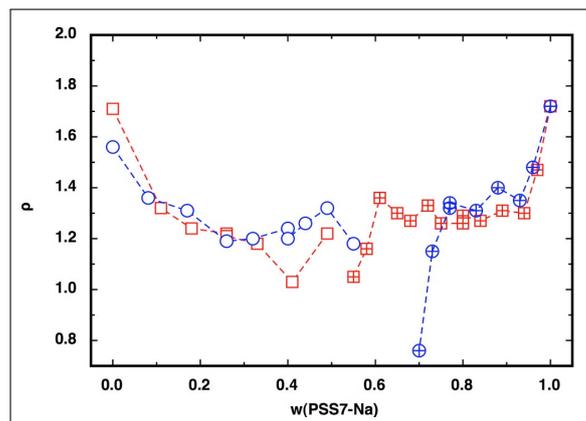


Abbildung 5.4: Komplexierung von PSS7-Na mit PVP26-Q und PEI in Wasser. Aufgetragen ist das ρ -Verhältnis der Mischung gegen den Gewichtsbruch PSS7-Na

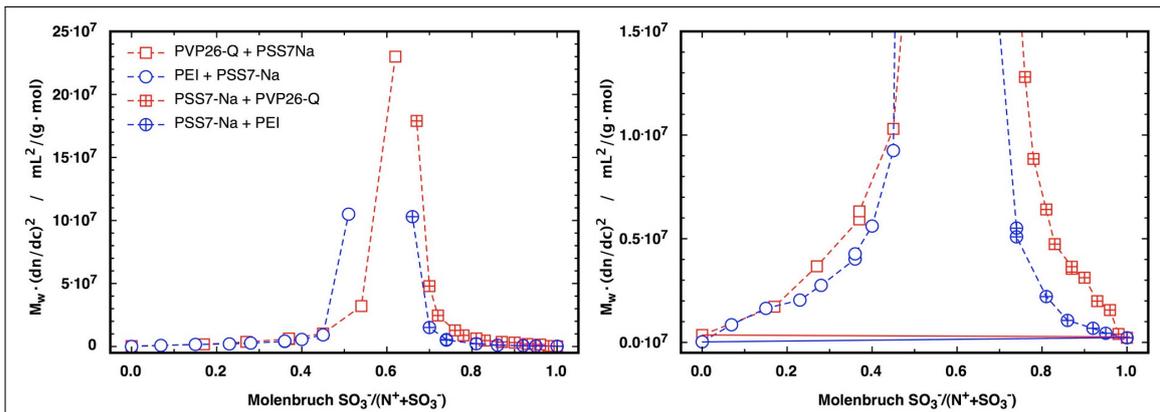


Abbildung 5.5: Komplexierung von PSS7-Na mit PVP26-Q und PEI in Wasser. Aufgetragen ist $M_{w,app} \cdot (dn/dc)^2$ gegen den Molenbruch an Sulfonatgruppen. Rechts: Vergrößerung des Anfangsbereichs

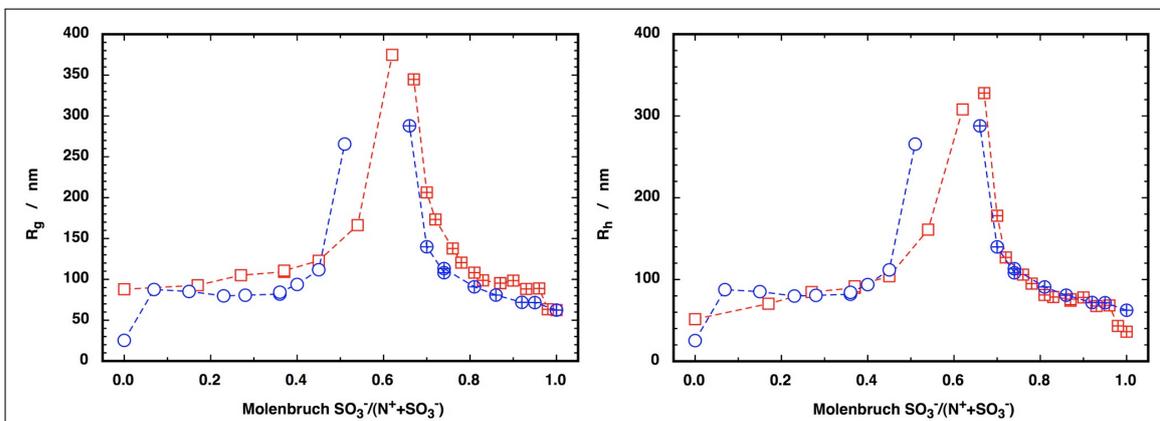


Abbildung 5.6: Komplexierung von PSS7-Na mit PVP26-Q und PEI in Wasser. Aufgetragen ist der R_g (links), oder R_h (rechts), der Mischung gegen den Molenbruch an Sulfonatgruppen.

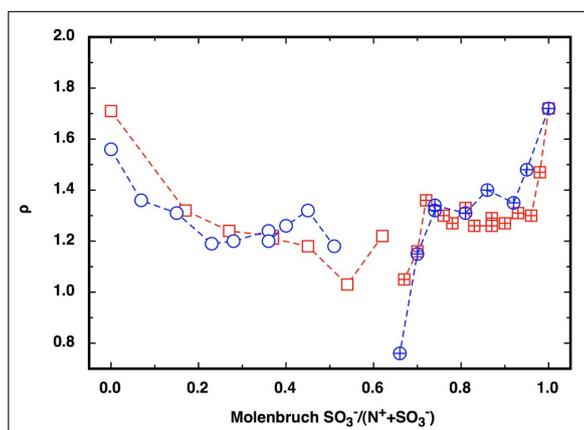


Abbildung 5.7: Komplexierung von PSS7-Na mit PVP26-Q und PEI in Wasser. Aufgetragen ist das ρ -Verhältnis der Mischung gegen den Molenbruch an Sulfonatgruppen.

punkt bestimmen und zeigen, dass diese der Mischungszusammensetzung am Aggregationspunkt selbst entspricht. Die Berechnung der Komplexzusammensetzungen erfolgte unter der Annahme, dass die Befunde von D. Störkle auch für die hier untersuchten IPEK Gültigkeit besitzen, da eine Quantifizierung der jeweiligen Überschusskomponente in dem untersuchten Konzentrationsbereich bislang nicht möglich ist.

Für einen quantitativen Vergleich der Komplexierungen beider Polykationen ist der Gewichtsbruch von PSS7-Na nicht geeignet, da die Masse pro Ladung sich zwischen PEI und PVP26-Q stark unterscheidet (s. Tabelle 5.1). Daher werden die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung in den Abbildungen 5.5-5.7 gegen den Molbruch anionischer Ladungsträger aufgetragen, da so die Ladungsstöchiometrie der Komplexlösungen veranschaulicht wird. Es zeigt sich, dass zwischen zwei Fällen unterschieden werden kann:

Polyanion vorgelegt Tabelle 5.2 zeigt den Vergleich der, aus den Aggregationspunkten bestimmten, Ladungsverhältnisse in den Komplexen mit den von D. Störkle gefundenen Werten für die Komplexierung von DNA mit den gleichen polykationischen Bürsten. Legt man das Polyanion vor, sind die negativen Ladungen immer im Überschuss. Im Fall des PSS7-Na ist der Überschuss an negativen Ladungen deutlich größer als bei den mit DNA gebildeten IPEK. Für das gefundene Verhalten sind verschiedene Ursachen denkbar:

- Verglichen mit der PSS7-Na Bürste trägt die DNA weniger Ladungen pro Masse.
- PSS7-Na verfügt über eine weit höhere chemische Ladungsdichte pro Einheitslänge.
- Die Polyelektrolyte tragen chemisch unterschiedliche Ladungen.

Die erste Möglichkeit wird auf Basis der von D. Störkle gefundenen Unabhängigkeit der Komplexbildung von DNA mit verschiedenen Polykationen von dem Verhältnis *Masse/Ladung* ausgeschlossen². Ob die Höhe dieses Überschusses eine Folge der höheren chemischen Ladungsdichte des PSS7-Na ist, oder sich Polysulfonate grundsätzlich anders verhalten als DNA, kann auf Basis dieser Ergebnisse nicht eindeutig geklärt werden. Zukünftige Experimente unter Verwendung eines linearen Polystyrolsulfonats können helfen diese Frage zu beantworten.

Polykation vorgelegt Legt man das Polykation vor, so ist zunächst festzustellen, dass auch hier im Fall des Polystyrolsulfonats mehr anionische Ladungen in den Komplexen

²Verschiedene quaternisierte PVP-Bürsten und PAMAM-G5 Dendrimere liefern gleiche Komplexstöchiometrien (Stö07).

gefunden werden als bei der DNA. Der bislang unverstandene Trend, dass das PEI mehr kationische Ladungen in die Komplexe einbringt, ist auch hier wie schon von D. Störkle für die Komplexierung mit DNA zu beobachten (Stö07).

IPEK starker Polyelektrolyte sind in der Regel eingefrorene, also kinetisch gefangene, Strukturen, die zeitlich ihre Größe nicht ändern. Um zu prüfen, ob dies auch für die hier untersuchten PE-Bürsten Komplexe gilt, wurden einige Lösungen in Zeitabständen von ca. einer Woche erneut vermessen. Es zeigte sich, dass auch die Bürsten-IPEK sich zeitlich nicht messbar verändern.

Ein bemerkenswertes Ergebnis des Vergleichs der IPEK-Bildung von DNA und PSS7-Na mit polykationischen Bürsten ist, dass sie prinzipiell ähnlich verläuft wie die IPEK-Bildung linearer Ketten. Die zylindrische Geometrie der verwendeten Polyionen scheint demnach auf das Komplexbildungsverhalten in Wasser keinen maßgeblichen Einfluss zu haben. Berücksichtigt man die Gegenionen Kondensation nach Mannig, so haben beide Polyanionen ungefähr die gleiche Anzahl an dissoziierten Ladungen pro nm Konturlänge. Diese Abschätzung lässt die Vermutung zu, dass die Anzahl dissoziierter Ladungen keinen oder nur einen untergeordneten Einfluss auf die Stöchiometrie der gebildeten Komplexe hat. Unter diesen Umständen dürfte die Verwendung von Lösungsmitteln mit niedrigeren ϵ , in denen die Gegenionen Kondensation zunimmt, keinen Einfluss auf das Komplexbildungsverhalten bzw. die Stöchiometrie der gebildeten Komplexe haben. Spielt die effektive Ladung jedoch eine Rolle, so müsste sich das Komplexierungsverhalten bei der Verwendung von DMF, anstelle von Wasser, deutlich unterscheiden. Dies soll im Folgenden untersucht werden

Tabelle 5.2: Vergleich der Ladungsstöchiometrie (ausgedrückt durch das Verhältnis P^-/N^+ bzw. S^-/N^+) der in Wasser gebildeten Komplexe, in Klammern: Anzahl Ladungen pro nm

	Anion vorgelegt		Kation vorgelegt	
	PVP26-Q (48)	PEI (55)	PVP26-Q (48)	PEI (55)
PSS7-Na (127)	2.3	2.3	1.2	0.82
DNA (5.9) (Stö07)	1.2	1.3	0.33	0.18

5.2 IPEK hochgeladener Polyelektrolyte in DMF - PVP26-C12 und PSS7-C12

Zunächst wird zum direkten Vergleich zu den Komplezierungen in Wasser eine Komplexierung der Tensidkomplexe PSS7-C12 und PVP26-DS in DMF durchgeführt. Hierbei handelt es sich also um zwei starke Polyelektrolyte mit festem chemischem Ladungsgrad.

Abbildungen 5.8-5.10 zeigen die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung. Zum direkten Vergleich mit dem entsprechenden wässrigen System wurde gegen den Molenbruch anionischer Ladungen aufgetragen. So konnten die Ergebnisse des wässrigen Systems (PSS7-Na mit PVP26-Q) direkt mit in die Graphen eingetragen werden. Qualitativ betrachtet läuft die Komplexbildung in DMF ähnlich ab wie in Wasser. Von den reinen Komponenten ausgehend, steigen $M_w \cdot (dn/dc)^2$, R_g und R_h stetig bis zum Erreichen der typischen Mischungslücke an. Auffällig ist jedoch, dass die Mischungslücke in DMF deutlich größer ist als in Wasser. Da die dn/dc -Werte für die Komplexlösungen nicht bekannt sind, lässt sich dieses Verhalten am besten anhand der Auftragung von R_g (Abb.5.9) untersuchen.

Polyanion vorgelegt Legt man das Polyanion vor, liegen die beiden Titrationskurven sehr nahe beieinander und unterscheiden sich im Rahmen der Genauigkeit der Methode nicht signifikant. Die Ladungsstöchiometrie der IPEK ist nahezu identisch mit der in Wasser gefundenen (s. Tabelle 5.3).

Polykation vorgelegt Wird PVP26-C12 vorgelegt und PSS7-C12 zutitriert, tritt ein starker Anstieg bereits bei einem Molenbruch anionischer Ladungen von ca. 0.25 ein. Bei der Titration von PVP26-Q mit PSS7-Na ist ein ähnlich starker Anstieg erst bei einem Molenbruch anionischer Ladungen von ca. 0.55 beobachtet. Die Bildung von IPEK aus

Tabelle 5.3: Vergleich der Ladungsstöchiometrie (ausgedrückt durch das Verhältnis S^-/N^+) der in Wasser gebildeten Komplexe mit den in DMF gebildeten, in Klammern: Anzahl Ladungen pro nm

	Anion vorgelegt		Kation vorgelegt	
	PVP26-Q (48)	PVP26-C12 (48)	PVP26-Q (48)	PVP26-C12 (48)
PSS7-Na (127)	2.3	-	1.2	-
PSS7-C12 (127)	-	2.6	-	0.33

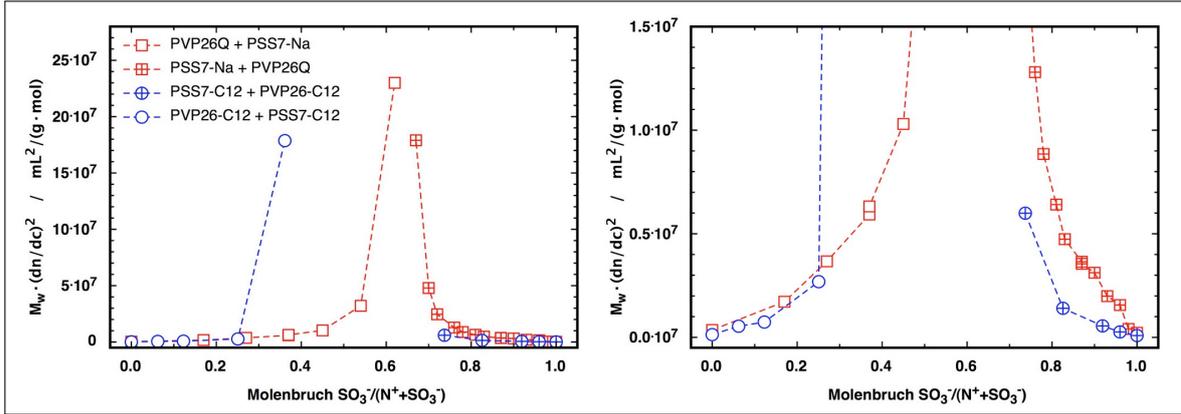


Abbildung 5.8: $M_{w,app} \cdot (dn/dc)^2$ und $R_{g,z,app}$ der Komplexlösungen bei Komplexierung von PSS7-C12 mit PVP26-C12 in DMF, bzw. PSS7-Na mit PVP26-Q in Wasser

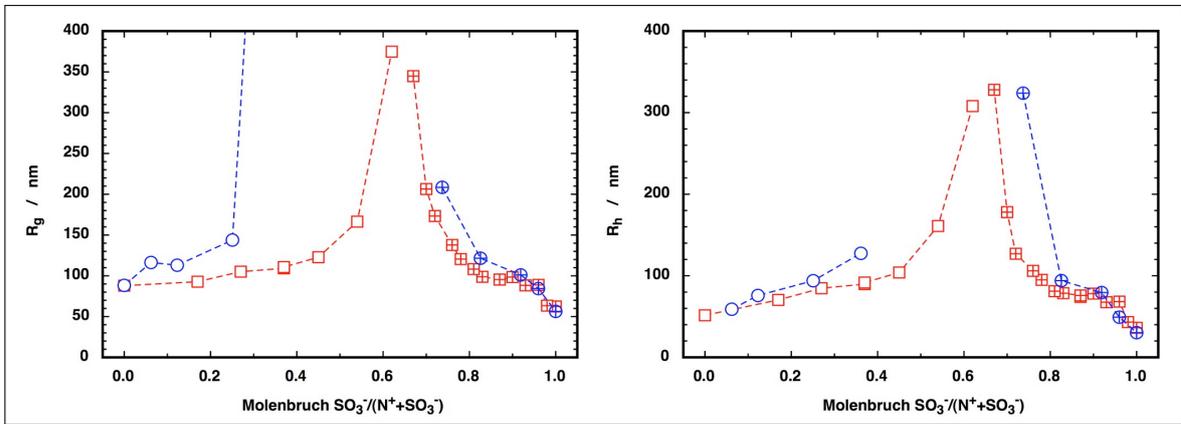


Abbildung 5.9: $R_{g,z,app}$ (links) und R_h (rechts) der Komplexlösungen bei Komplexierung von PSS7-C12 mit PVP26-C12 in DMF, bzw. PSS7-Na mit PVP26-Q in Wasser

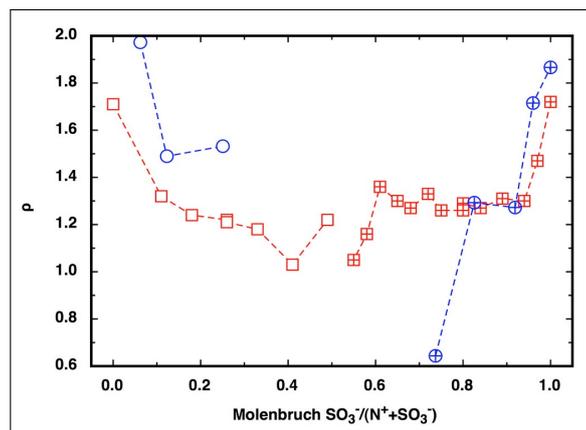


Abbildung 5.10: Komplexierung von PSS7-C12 mit PVP26-C12 in DMF und PSS7-Na mit PVP26-Q in Wasser. Aufgetragen ist das ρ -Verhältnis der Mischung gegen den Molenbruch an Sulfonatgruppen.

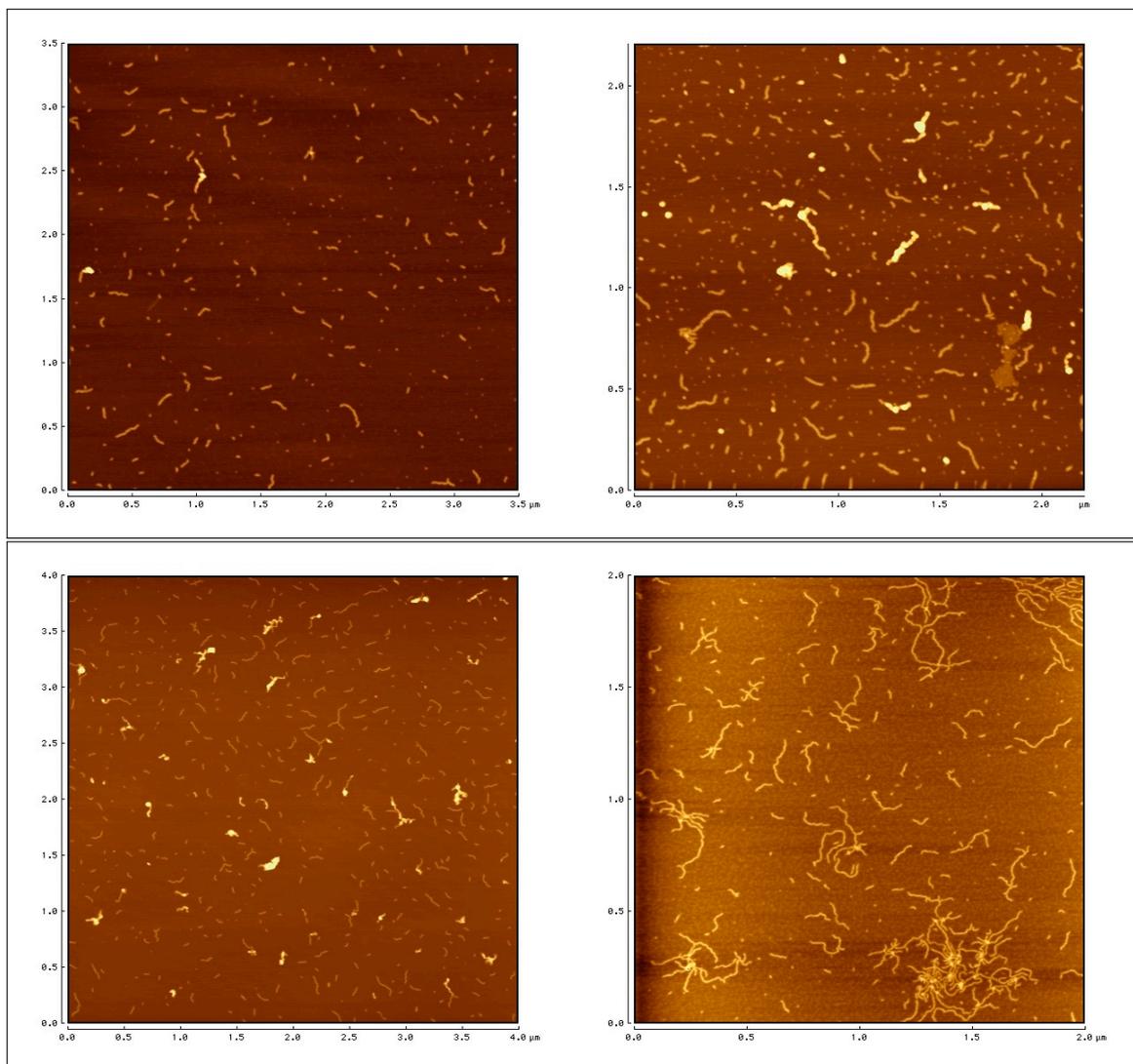


Abbildung 5.11: AFM-Bilder der Komplexierung von PSS3-C12 mit PVP26-C12 in DMF; oben links: $w(PSS3-C12) = 0.9$, oben rechts: $w(PSS3-C12) = 0.8$, unten links: $w(PSS3-C12) = 0.7$, unten rechts: $w(PSS3-C12) = 0.1$

den Polyelektrolytbürsten setzt in DMF bei vorgelegtem Polykation also deutlich früher ein, was unter den obigen Annahmen bedeutet, dass der Überschuss an kationischen Ladungen in den Komplexen größer ist.

Analog hergestellte Komplexe wurden auch im AFM untersucht, wobei hier anstelle des PSS7-C12 die PSS3-C12-Bürste verwendet wurde. Die bei verschiedenen Mischungsverhältnissen erhaltenen Bilder sind in Abbildung 5.11 gezeigt. Bei vorgelegtem Poly-anion ($w(\text{PSS3} - \text{C12}) > 0.5$) werden freie Bürsten neben Komplexen gefunden, die durch die größeren Höhenwerte erkennbar sind. Vereinzelt werden auch zylindrische Komplexe detektiert. In Kombination mit den Ergebnissen der Lichtstreuung wird jedoch klar, dass diese neben undefinierten, sphärischen Komplexen vorliegen müssen. Bei Gewichtsbrüchen $w(\text{PSS3} - \text{C12}) < 0.6$ wurden nur noch undefinierte Aggregate gefunden. Wird das Polykation vorgelegt (s. Abb. 5.11, unten rechts), ist die Bildung von Komplexen, die mehrere Polykationen enthalten, schon bei einem Gewichtsbruch von $w(\text{PSS3} - \text{C12}) = 0.1$ deutlich zu erkennen. Bei höheren Anteilen von PSS3-C12 ($w(\text{PSS3} - \text{C12}) = 0.3$ und $w(\text{PSS3} - \text{C12}) = 0.5$) konnten aufgrund der ausgeprägten Aggregatbildung keine verwertbaren AFM-Bilder erhalten werden. Die Beobachtungen mittels AFM zeigen demnach qualitativ die gleichen Befunde wie die Daten der Lichtstreuung.

Verglichen mit dem Referenzsystem in Wasser hat das Lösungsmittel DMF, wenn man den Poly(styrolsulfonat)-Tensidkomplex vorlegt, keinen Einfluss auf die Stöchiometrie in den Komplexen. Da die Mischungslücke bei der Komplexbildung von PVP26-C12 mit PSS7-C12 in DMF gegenüber der von PVP26-Q mit PSS7-Na in Wasser größer ist, stellt die Wahl des weniger polaren, aprotischen Lösungsmittels allein keine Möglichkeit dar, eine IPEK-Bildung kontrolliert ablaufen zu lassen. Das Gegenteil ist sogar der Fall: bei vorgelegtem Polykation tritt die Komplexbildung sogar deutlich früher ein als in Wasser.

5.3 Komplexierung von PSS3-C12 mit hochgeladenem PEI-PEO

Wird die Komplexbildung mit PSS3-C12 und hochgeladenen PEI-PEO-Bürsten in DMF durchgeführt, kann man ein ähnliches Verhalten beobachten, wie in den vorangehenden Kapiteln. Die mittels AFM beobachteten Komplexe sind für zwei unterschiedliche Zusammensetzungen in Abbildung 5.12 wiedergegeben. Die gebildeten sphärischen Aggregate haben einen Durchmesser von 30 – 150nm und eine erkennbare Kern-Schale Struktur. Bei höherem Gehalt an PEI-PEO wird der kompakte Kern der Aggregate von einer Schale aus PEI-PEO umgeben. Bei den für die Abbildungen verwendeten Polymerkonzentrationen von ca. $10^{-3}g/L$ wurden keine signifikant größeren Aggregate beobachtet.

An bei höheren Konzentrationen hergestellten Komplexen wurde eine Charakterisierung mit Lichtstreuung in *DMF/LiBr* durchgeführt (Stö07). Bei vorgelegtem PEI-PEO bildeten sich bei der ersten Zugabe von PSS3-C12 sehr große Aggregate, so dass keine Messung mittels Lichtstreuung mehr möglich war. Die bei vorgelegtem PSS3-C12 erhaltenen Daten sind in Tabelle 5.4 und Abbildung 5.13 gezeigt. Wie Abbildung 5.13 zeigt, nehmen $M_{w,app} \cdot (dn/dc)^2$ und der Trägheitsradius mit zunehmendem Anteil an hochgeladenem PEI-PEO deutlich zu. Eine hypothetische Homopolymermischung würde einen abfallenden Verlauf ergeben (s. Abb. 5.13, links). Der ansteigende Verlauf des Trägheitsradius mit steigendem Gewichtsbruch an hochgeladenem PEI-PEO belegt die Bildung von IPEK in DMF.

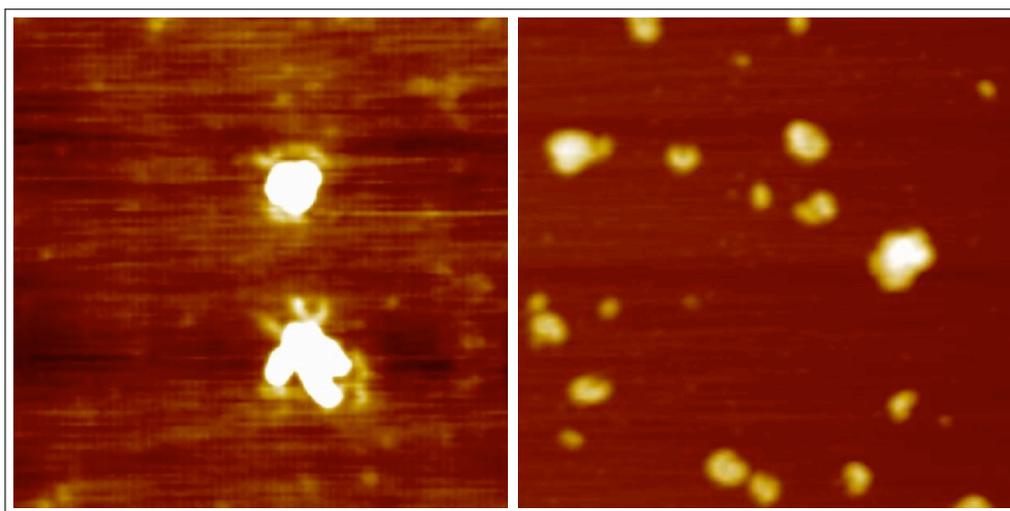


Abbildung 5.12: AFM von in DMF hergestellten IPEK aus PSS3-C12 und PEI-PEO·HCl. Links: Massenüberschuss PEI-PEO, rechts: Massenüberschuss PSS3-C12, Kantenlänge $0.5\mu m$

Verglichen mit den bereits diskutierten Ergebnissen der Komplexbildung entgegengesetzt geladener PE-Bürsten, zeigt auch das hochgeladene PEI-PEO in DMF kein neues Verhalten. Unter der Annahme, dass PEI-PEO vollständig protoniert wurde, nimmt das Ladungsverhältnis in den Komplexen, bei vorgelegtem PSS3-C12, mit $S^-/N^+ = 2.8$ einen ähnlichen Wert an, wie bei PSS7-C12 mit PVP26-C12 in DMF. Wird das Polykation vorgelegt, so wird wie für das reine PEI verglichen mit PVP26-Q in Wasser auch hier beobachtet, dass bei der Verwendung von PEI-PEO mehr kationische Ladungen in den IPEK vorhanden sind, als bei der Verwendung von PVP26-C12.

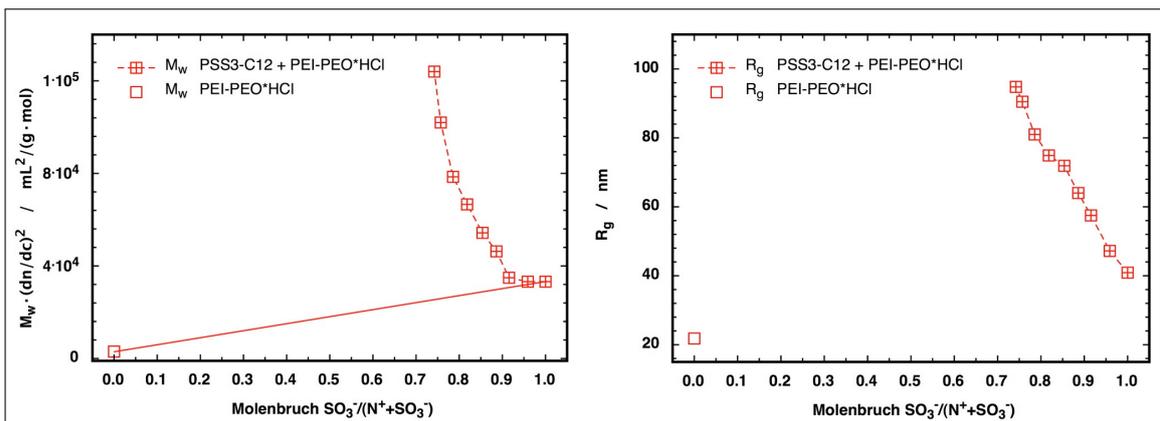


Abbildung 5.13: $M_{w,app} \cdot (dn/dc)^2$ und $R_{g,z,app}$ der Komplexlösungen bei einer Komplexbildung von PSS3-C12 mit PEI-PEO-HCl in DMF, für die Berechnung der x-Achse wurde angenommen, dass PEI-PEO durch die zugegebene HCl vollständig protoniert wurde (St07).

Tabelle 5.4: Die aus der statischen Lichtstreuung ermittelten $R_{g,z,app}$ für die Komplexbildung von hochgeladenem PEI-PEO mit PSS3-C12

w(PSS-C12)	$R_{g,z,app} / \text{nm}$	$\frac{SO_3^-}{SO_3^- + N^+}$
1	40.9	1
0.89	47.2	0.96
0.79	56.4	0.92
0.73	64.0	0.89
0.67	71.9	0.85
0.61	74.9	0.82
0.56	81.0	0.79
0.52	90.5	0.76
0.50	94.8	0.74
0	21.8	0

5.4 Zusammenfassung

Für die Bildung von Intepolyelektrolytkomplexen aus zylindrischen Polyelektrolytbürsten werden ähnliche Ergebnisse erhalten wie für die Komplexierung linearer Ketten untereinander und Polyelektrolytbürsten mit DNA (Stö07). Es scheint allgemein gültig zu sein, dass die Bildung von IPEK hochgeladener, starker Polyelektrolyte in Wasser und auch DMF, einem weniger polaren Lösungsmittel, nicht von der Struktur der Edukte abhängt (siehe Schema in Abbildung 5.14). Die von I. Gössel (Gös02) gefundenen zylindrischen IPEK aus DNA und dendronisierten Bürsten scheinen in diesem Zusammenhang eine Ausnahme darzustellen.

Die Ladungsverhältnisse in den Komplexen sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Legt man das Polyanion vor, so werden in allen untersuchten Systemen ähnliche Ladungsverhältnisse in den Komplexen gefunden. Bei vorgelegtem Polykation hingegen tritt bei beiden verwendeten Polykationen die Bildung großer Aggregate früher ein als in Wasser. Der Trend, dass im Fall der PEI-basierten Polykationen mehr positive Ladungen in die Komplexe eingebaut werden wird bei allen Systemen beobachtet.

Die Komplexierung hochgeladener Polyelektrolytbürsten hat gezeigt, dass die Struktur- bildung bei den gegebenen Ladungsgraden von den starken elektrostatischen Wechselwirkungen der Ladungen untereinander dominiert wird. Selbst bei der Verwendung von PEI in neutraler wässriger Lösung ist die Protonierung der Ethylenimingruppen noch so hoch (ca. 50%), dass eine kontrollierte Komplexbildung nicht möglich war. Die Lösung dieses Problems scheint nach wie vor in der Reduktion der elektrostatischen Wechselwirkungen der entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyte zu liegen. Zu diesem Zweck können unterschiedliche Ansätze verfolgt werden:

- Es besteht die Möglichkeit die Ladung eines der Polyelektrolytbürsten auf synthetischem Weg so weit zu reduzieren, dass sie beispielsweise nur noch wenige, bzw. einen Ladungsträger pro Seitenkette tragen.
- Das verwendete Lösungsmittel sollte auf die IPEK-Bildung einen Einfluss haben. Obwohl die Polarität für die IPEK-Bildung keine entscheidende Rolle zu spielen scheint, sollte speziell für das verwendete stark basische PEI der Unterschied zwischen wässriger Lösung und organischen Lösungsmitteln eine Rolle spielen. Gerade in letzteren sollte es möglich sein, durch geringere Protonierung, die chemische Ladungsdichte weiter zu reduzieren.

Im Folgenden soll der zweite Weg für die kontrollierte IPEK-Bildung an den bislang gezeigten chemisch ähnlichen Systemen untersucht werden.

Tabelle 5.5: Zusammung der Komplexstöchiometrien der IPEK aus Kapitel 5 (ausgedrückt durch das Verhältnis S^-/N^+).

	Anion vorgelegt		
	PSS7-Na	PSS7-C12	PSS3-C12
PVP26-Q / H_2O	2.3	-	-
PEI / H_2O	2.3	-	-
PVP26-C12 / DMF	-	2.6	-
PEI-PEO / DMF	-	-	2.8
	Kation vorgelegt		
PVP26-Q / H_2O	1.2	-	-
PEI / H_2O	0.82	-	-
PVP26-C12 / DMF	-	0.33	-
PEI-PEO / DMF	-	-	< 0.3

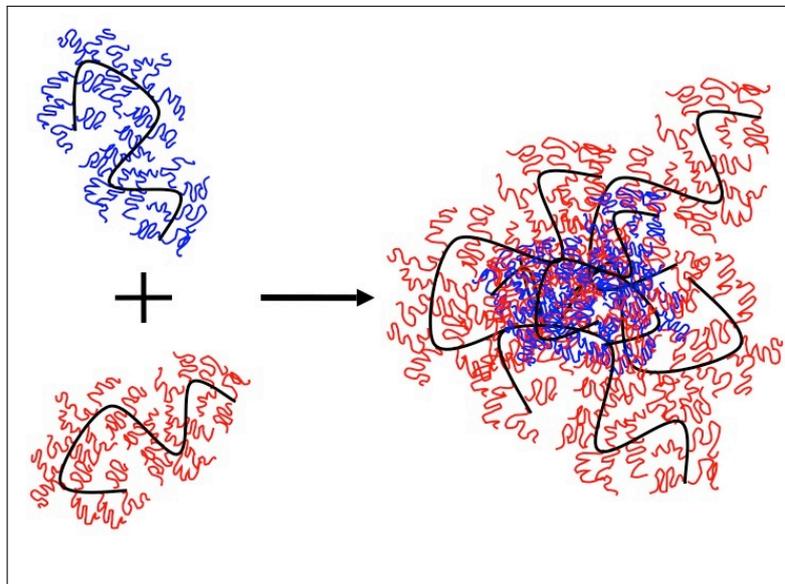


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung der IPEK-Bildung zwischen hochgeladenen Polyelektrolyt-Bürsten.

6 IPEK in Alkoholen - PEI und DNA-C16

Von großem Interesse für potenzielle Anwendungen sind Interpolyelektrolytkomplexe, die als polyanionische Komponente DNA enthalten. Bei den hergestellten DNA-TK beschränkt sich die Möglichkeit der Komplexierung, aufgrund der Löslichkeit, momentan noch auf verschiedene Alkohole. Von D. Störkle wurden im Rahmen seiner Doktorarbeit (Stö07) Interpolyelektrolytkomplexe aus DNA und verschiedenen Polykationen, darunter PAMAM-G5 Dendrimere, quaternisierte PVP-Bürsten und PEI-Bürsten, untersucht. Alle genannten Systeme bildeten IPEK analog zu den in der Literatur zahlreich beschriebenen, hochaggregierenden Systemen. Eine Analogie zu den von Gössel beobachteten stäbchenförmigen IPEK aus DNA und dendronisierten Bürsten (Gös02) wurde jedoch nie gefunden.

Die folgenden Experimente wurden unter der Fragestellung durchgeführt, ob die IPEK-Bildung bei der Verwendung von aus basischer Lösung isolierten PEI-Bürsten und DNA-Tensidkomplexen in Alkoholen ähnlich abläuft wie in neutraler wässriger Lösung oder ob so eine kontrollierte Komplexierung möglich ist.

6.1 Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung an den Komplexlösungen von DNA-C16 und PEI in Alkoholen

Wie in Kapitel 5 wird die Komplexbildung mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung verfolgt, da man anhand einer Ensemble-Methode einen sehr guten Überblick über die in Lösung gebildeten Komplexe erhält.

In Abbildung 6.1 sind die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung zusammengefasst.

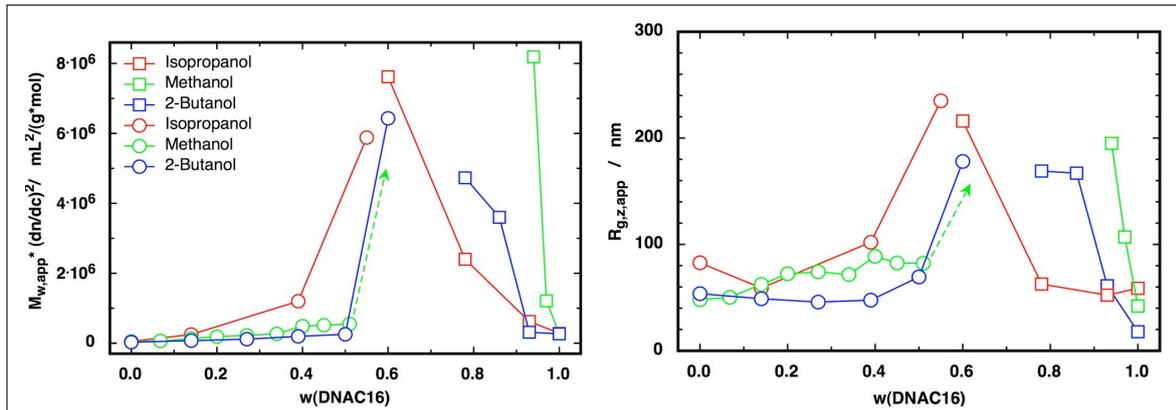


Abbildung 6.1: $M_{w,app}$ und $R_{g,z,app}$ der Komplexlösungen bei einer Komplexierung von DNA-C16 mit PEI in verschiedenen Alkoholen, aufgetragen gegen unterschiedliche Mischungsverhältnisse.

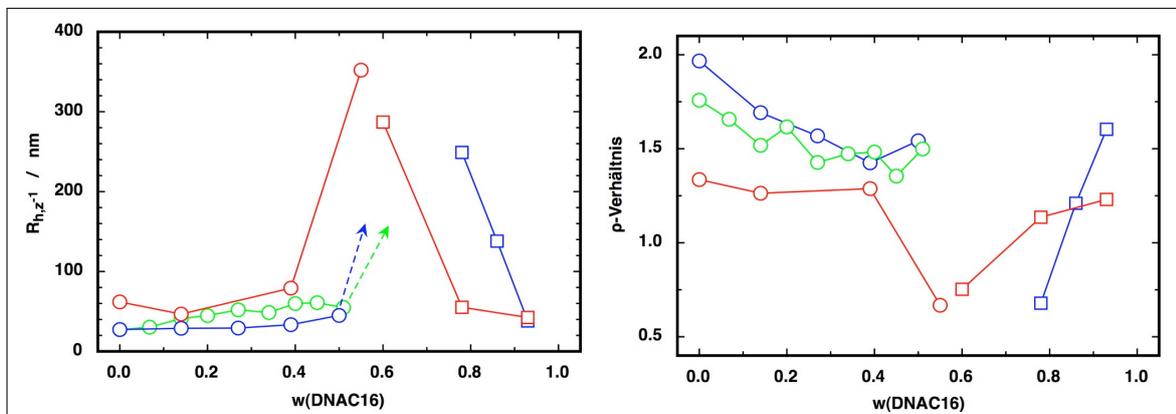


Abbildung 6.2: $R_{h,z^{-1}}$ und ρ Verhältnisse der Komplexlösungen bei der Komplexierung von DNA-C16 mit PEI in verschiedenen Alkoholen, aufgetragen gegen unterschiedliche Mischungsverhältnisse. Die Daten von vorgelegtem DNA-C16 in Methanol sind aufgrund des direkten, sehr starken Anstiegs der Werte nicht aufgenommen.

Die Auftragung gegen den Molenbruch einer Ladungsorte ist hier nicht möglich, da der Protonierungsgrad des PEI in den Alkoholen nicht bekannt ist. Für alle untersuchten Polymer-Lösungsmittelsysteme wird ein ähnliches Verhalten beobachtet: von den reinen Komponenten aus ist ein starker Anstieg in $M_{w,app} \cdot (dn/dc)^2$ und $R_{z,app}$ zu beobachten, bis bei Erreichen einer Mischungslücke, die gebildeten Komplexe aus der Lösung ausfallen. Eine Bildung von IPEK findet demnach, wie in wässrigen Systemen, statt. Um Aufschluss über die Struktur der gebildeten IPEK zu erhalten, sind in Abbildung 6.2 die hydrodynamischen Radien und die ρ -Verhältnisse der Komplexmischungen gezeigt. $R_{h,z^{-1}}$ steigt von den reinen Komponenten aus stärker an, als $R_{z,app}$, wodurch die ρ -Verhältnisse absinken. Für die Struktur der gebildeten IPEK bedeutet das, dass sie

gegenüber den Homopolymeren eine erhöhte Dichte aufweisen.

Obwohl die Ergebnisse zeigen, dass die Komplexierung nicht grundlegend verschieden zu der in Wasser verläuft, kann man einige Rückschlüsse ziehen. Hierzu sind die $R_{g,z,app}$ aller Polymer-Lösungsmittelsysteme gemeinsam in Abhängigkeit von $w(DNA - C16)$ in Abbildung 6.1 gezeigt. Auf der Seite mit überschüssigem DNA-C16 wird der schnellste Anstieg in Methanol gefunden, gefolgt von 2-Butanol und Isopropanol. Diese Beobachtungen lassen jedoch keine Interpretation zu, da die DNA-Tensidkomplexe in ihrem Lösungsverhalten eine starke Abhängigkeit von zugesetztem Salz zeigen. Auf der Seite mit überschüssigem PEI liegen die Kurven im Rahmen der Genauigkeit aufeinander. Wie bei allen bisher untersuchten Systemen festgestellt wurde, erfolgt die Komplexierung, wenn die Komponente mit der höheren chemischen Ladungsdichte vorgelegt wird, immer bei einer bestimmten Komplexzusammensetzung unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels. Bei der Komplexierung von DNA-C16 mit PEI in Alkoholen scheint also das PEI, obwohl es aus basischer Lösung isoliert und in Alkoholen gelöst wurde, immer noch eine hohe chemische Ladungsdichte zu besitzen.

6.2 Zusammenfassung

Die in Alkoholen untersuchten IPEK-Bildungen laufen qualitativ analog den wässrigen Systemen und denen hochgeladener Polyelektrolytbürsten in Wasser ab (s. Kap. 5 und (Stö07) ab. Das verwendete Lösungsmittel scheint somit keinen nennenswerten Einfluss auf das Komplexbildungsverhalten zu haben. Der Grund hierfür könnte aber auch bei dem verwendeten PEI liegen. Es hat den Anschein, dass dieses nicht vollständig deprotoniert bzw. nicht ohne Wassereinschlüsse isoliert werden kann und so selbst in Alkoholen genügend Restladungen trägt ¹.

Die Ergebnisse in diesem und dem vorangegangenen Kapitel haben bislang noch nicht zu einer strukturkontrollierten IPEK-Bildung geführt. Aufgrund der Vermutung, dass das PEI nicht ohne Restladungen isoliert werden kann, wird im folgenden Kapitel auf DMF, ein aprotisches Protonenakzeptor-Lösungsmittel zurückgegriffen.

¹Bei der Bestimmung des Wassergehalts von isoliertem PEI wurden ca. 33% Gewichtsanteil Wasser gefunden (Stö07).

7 Kontrollierte Komplexbildung mit niedriggeladenen und ungeladenen Polyaminen

Bei allen in Kapitel 5 untersuchten IPEK, den in der Doktorarbeit von D. Störkle (Stö07) hergestellten IPEK aus DNA und kationischen Bürsten sowie für die in Kapitel 6 gezeigten Komplexe wurde immer ein ähnliches Verhalten beobachtet. Die Komplexbildungen mit PAMAM-G5-Dendrimern und PEI-Bürsten in neutraler wässriger Lösung oder PEI-Bürsten in Alkoholen stellt hier keine Ausnahme dar. In Kapitel 5 konnte zudem gezeigt werden, dass zwei hochgeladene Polyelektrolyte in DMF ebenfalls so stark miteinander wechselwirken, dass IPEK-Bildung im klassischen Sinn stattfindet. Nach den bisherigen Erkenntnissen spielt daher die Polarität des Lösungsmittels maximal eine untergeordnete Rolle und bietet allein keine Möglichkeit, die IPEK-Bildung strukturiert ablaufen zu lassen.

Nicht ausreichend geklärt ist hingegen der Einfluss der chemischen Ladungsdichte auf die Komplexbildung. Aufgrund der teilweise stark basischen Polykationen, die zur Komplexbildung verwendet werden, scheint es nicht so einfach möglich, die Ladungsdichte der kationischen Komponente hinreichend zu reduzieren. Bei der Verwendung von DMF als Lösungsmittel in Verbindung mit ungeladenen Polykationen wird vermutet, dass sich zunächst eine Homopolymersmischung bildet, die durch anschließende Säurezugabe langsam zur Komplexbildung gebracht werden kann. Zu diesem Zweck werden Mischungen aus Poly(2-Vinylpyridinbürsten), PAMAM-G5-Dendrimern oder PEI-Bürsten mit Poly(ethylenoxid)-Grafts auf den Seitenketten und Poly(styrolsulfonat)-Bürsten-Tensidkomplexen in DMF untersucht.

7.1 Erzeugung einer Homopolymermischung - PVP47 und PSS3-C12 in DMF

Am Beispiel der Komplexbildung von reinen PVP47-Bürsten mit PSS3-C12 soll untersucht werden, ob die Bildung einer Homopolymermischung möglich ist. Ist dem so, kann auch überprüft werden, ob durch sukzessive Protonierung des Pyridinstickstoffs die IPEK-Bildung derart kontrolliert werden kann, dass die zylindrische Struktur der Ausgangskomponenten erhalten bleibt.

Anhand der Ergebnisse der Lichtstreuung in Abbildung 7.1-7.3 kann man die Bildung einer Homopolymermischung deutlich erkennen. Nachträgliches Ansäuern zeigte jedoch nicht den gewünschten Erfolg der kontrollierten Bildung stäbchenförmiger IPEK, sondern abermals die Bildung strukturell undefinierter Aggregate. Hierfür sind zwei Ursachen denkbar: Im letzten Schritt wurde entweder zu viel HCl auf einmal zugegeben oder die Konzentration der HCl ist im Eintropfvolumen so hoch, dass sofort, unkontrolliert IPEK gebildet werden.

Interessant ist auch das zeitliche Verhalten der gebildeten IPEK: die gebildeten Aggregate werden mit der Zeit kontinuierlich kleiner, bis schließlich wieder die Werte der Homopolymermischung erreicht werden. Dies ist auf den, in Gegenwart von Wasser ablaufenden, Abbau der HCl durch DMF zu N,N-Dimethylammoniumchlorid und Ameisensäure zurückzuführen. Die IPEK-Bildung von PVP47 mit PSS3-C12 in DMF ist folglich reversibel. Eine Möglichkeit, die hohe Eintropfkonzentration der HCl zu umgehen und den anschließenden Abbau zu verhindern, wäre beispielsweise die Quaternisierung des PVP47 in der Homopolymermischung durch Alkylhalogenide wie Ethylbromid.

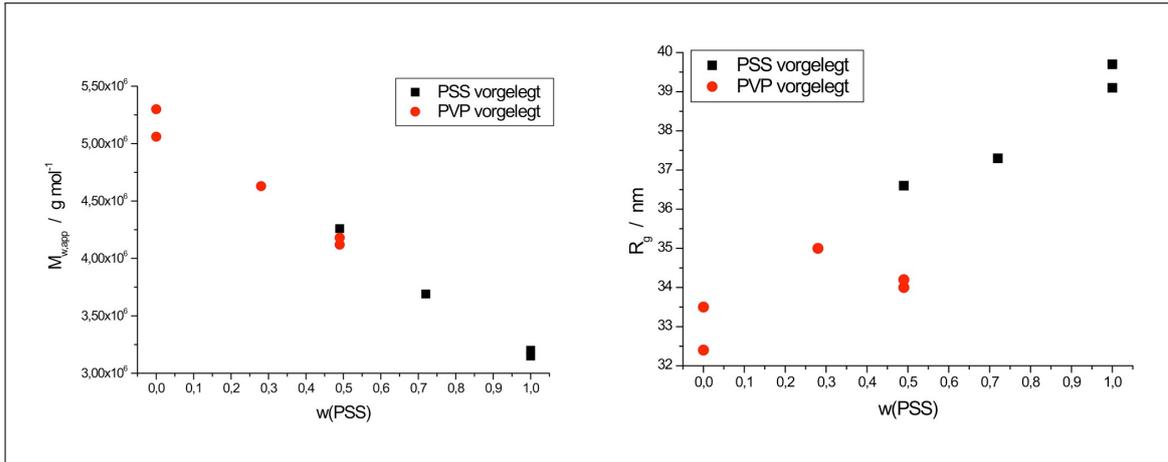


Abbildung 7.1: Links: M_w, app , rechts: $R_{g,z,app}$ der Mischung von PSS3-C12 mit PVP26-C12 in DMF (verwendetes $dn/dc = 0.1\text{mL/g}$).

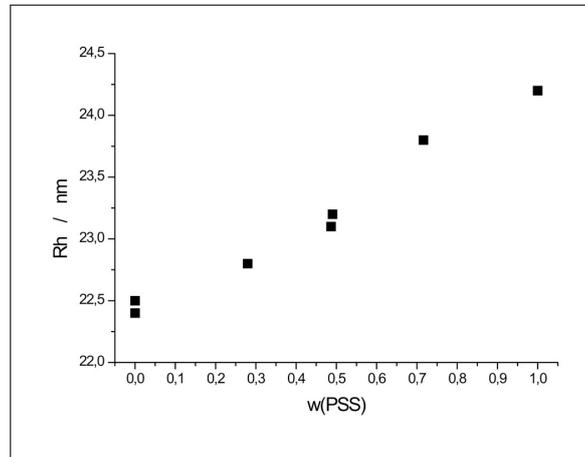


Abbildung 7.2: $R_{h,z-1}$ der Mischung von PSS3-C12 mit PVP26-C12 in DMF

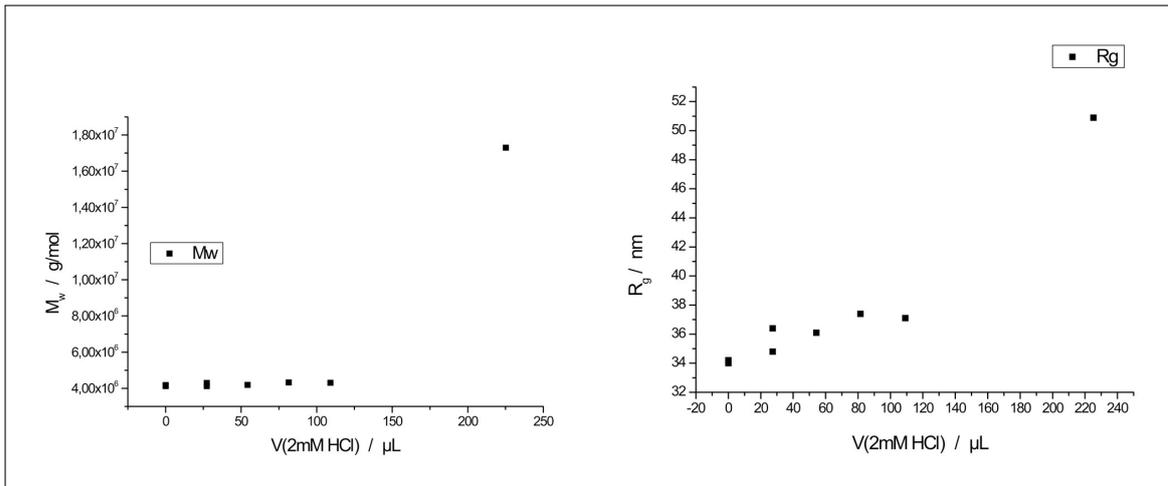


Abbildung 7.3: Titrationskurve bei Zugabe von HCl zu einer Mischung der Zusammensetzung $w(\text{PSS3-C12})=0.5$. Links: M_w, app , rechts: $R_{g,z,app}$ (verwendetes $dn/dc = 0.1\text{mL/g}$)

7.2 Zylindrische IPEK aus zylindrischen Bürsten und Dendrimeren - PAMAM-G5 und PSS7-C12 in DMF

Polyelektrolyt-Dendrimer-Komplexe sind in der Literatur in großer Zahl zu finden und werden in Bezug auf mögliche Applikationen im Bereich der non-viralen Gentransfektion zunehmend zur Bildung von DNA-Polykation-Komplexen verwendet (Kab00; Mal00; Wel00; Haa06). Im Folgenden wird die IPEK-Bildung von Poly(amidoamin)-Dendrimeren (PAMAM-G5) in DMF an einem Modellsystem mit PSS7-C12 durchgeführt und sowohl mit statischer und dynamischer Lichtstreuung, als auch durch AFM verfolgt.

7.2.1 Lichtstreuung an in DMF erzeugten Bürsten-Dendrimer-Komplexen

Abbildungen 7.4 und 7.5 zeigen die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuexperimente an den in DMF mit 2mmol LiBr hergestellten Lösungen von PSS7-C12 und PEI-PEO¹. Anhand der Auftragung von $M_w \cdot (dn/dc)^2$ kann man im Vergleich mit dem Verlauf einer hypothetischen Homopolymermischung zunächst feststellen, dass sich, im Gegensatz zu dem zuvor diskutierten System PVP47/PSS3-C12, keine Homopolymermischung bildet. Es wird eine höhere Streuintensität als die der Homopolymermischung gemessen. Das bedeutet, dass Komplexe gebildet werden. Anhand von $R_{g,z}$ zeigt sich jedoch, dass die gebildeten IPEK im Rahmen der Fehler den gleichen $R_{g,z}$ besitzen wie die reine PSS7-C12-Bürste (s. Abb. 7.4). Außergewöhnlich in Bezug auf die IPEK-Bildung ist, dass die Größen der IPEK nicht vom Mischungsprotokoll abhängen (es macht keinen Unterschied, ob PSS7-C12 oder PAMAM vorgelegt wird). Ähnliches trifft für den hydrodynamischen Radius zu, wobei dieser von reinem PSS7-C12 aus leicht ansteigt. Dies ist ein Indiz dafür, dass der Durchmesser der zylindrischen Komplexe mit zunehmendem PAMAM-Gehalt zunimmt. Infolge der Verläufe von Trägheitsradius und hydrodynamischem Radius fällt das ρ -Verhältnis leicht ab (Abb. 7.5).

Aus diesen Daten ergibt sich folgendes Bild:

- über den gesamten untersuchten Zusammensetzungsbereich werden zylindrische Komplexe gebildet, die den Dimensionen der PSS7-C12-Bürste entsprechen
- jeder dieser Komplexe enthält genau eine PSS7-C12 Bürste

¹Die Lichtstreuexperimente wurden von Dominic Störkle innerhalb einer Kooperation durchgeführt. Für Probenpräparation und detaillierte Auswertung s. (Stö07).

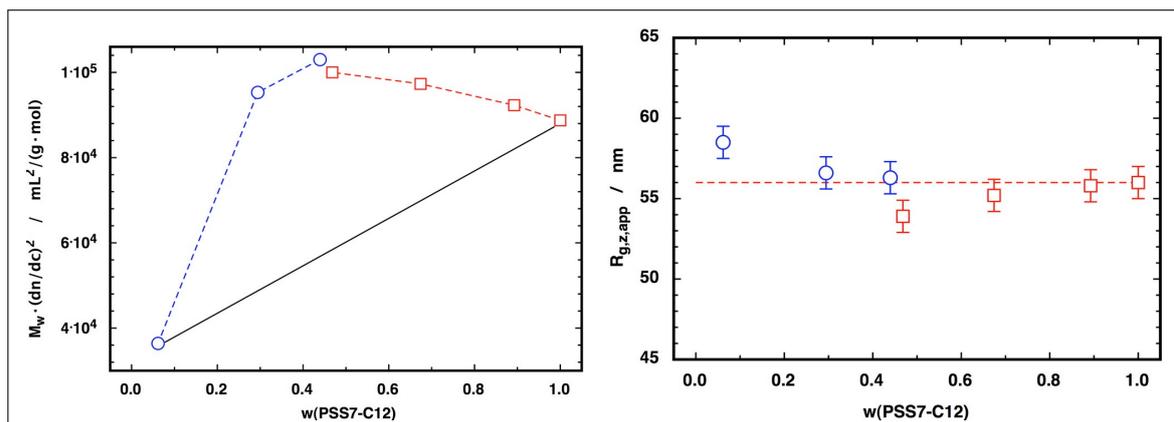


Abbildung 7.4: $M_{w,app} \cdot (dn/dc)^2$ und $R_{g,z,app}$ der Komplexlösungen bei einer Komplexbildung von PSS7-C12 mit PAMAM in DMF. Links ist der Verlauf der hypothetischen Homopolymermischung in schwarz mit eingezeichnet.

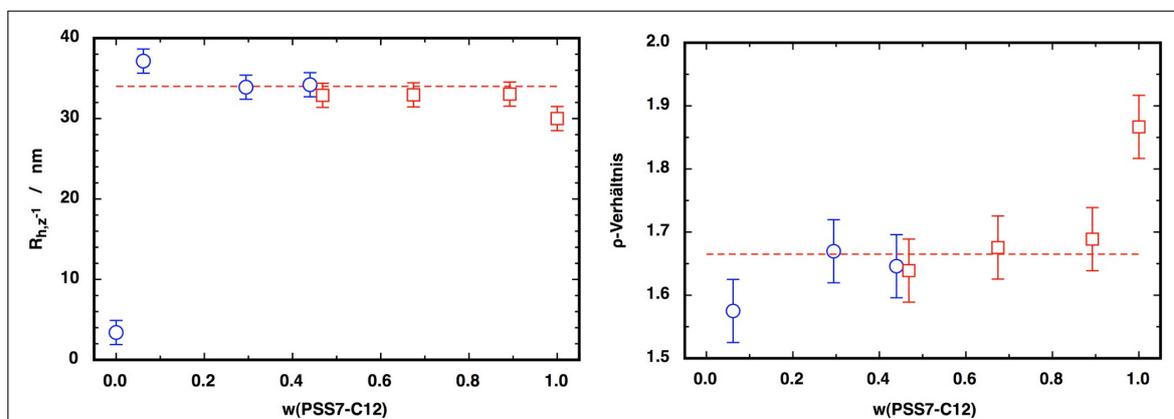


Abbildung 7.5: $R_{h,z-1}$ und ρ -Verhältnis der Komplexlösungen bei einer Komplexbildung von PSS7-C12 mit PAMAM in DMF

- für den Zuwachs der Molmasse bei konstantem $R_{g,z}$ wird, aufgrund des Verlaufs des hydrodynamischen Radius, ein rein radiales Wachstum entlang des Zylinderdurchmessers postuliert

Da es sich bei der Lichtstreuung um eine Ensemble-Methode handelt, gilt dies für das gesamte Probenvolumen.

D. Störkle konnte weiterhin aus Lichtstreuendaten die Zusammensetzungen der gebildeten IPEK berechnen. Er erhielt so eine Maximalbelegung von 1.5 Dendrimern bezogen auf eine Seitenkette des PSS7-C12². Ein weiteres, empirisches Ergebnis dieser Auswertung

²Neben den bereits genannten machte er hierzu folgende Annahmen: die Komplexzusammensetzung ist eine Funktion des Mischungsverhältnisses, die Zusammensetzung der IPEK bei einem bestimmten Mischungsverhältnis ist gleich, in keiner der Komplexlösungen befinden sich freie PSS7-C12 Bürsten, die Dendrimere sind monodispers, es werden keine Gegenionen freigesetzt, dn/dc der Homopolymere sind bekannt und identisch (Stö07, Kapitel 4.2).

sind die folgenden Proportionalitäten:

$$M_{w,Komplexe,LS} \propto (w_{PAMAM,Komplexe})^2 \propto (w_{PAMAM,gesamt})^2 \quad (7.1)$$

7.2.2 AFM-Bilder von in DMF erzeugten Bürsten-Dendrimer-Komplexen

Die gebildeten Interpolyelektrolytkomplexe aus Poly(styrolsulfonat)-Tensidkomplexen liegen nach den Ergebnissen der Lichtstreuung in der Form von zylindrischen Strukturen vor und sollten auch eine ähnliche Größe besitzen wie die Poly(styrolsulfonat)-Tensidkomplexe, da $\langle R_g \rangle_z$ über den gesamten Mischungsbereich konstant ist. Um zu einem genaueren Bild der molekularen Struktur der IPEK zu gelangen, werden im Folgenden AFM-Höhenbilder ausgewertet. Abbildungen 7.6-7.8 zeigen die bei den unterschiedlichen Gewichtsbrüchen PSS7-C12 aus mehreren AFM-Höhenbildern errechneten normierten Höhenverteilungen. Neben den einzelnen Höhenverteilungen ist exemplarisch je ein AFM-Höhenbild gezeigt. Durch die gewählte Falschfarbenskala ist schon beim Betrachten der Bilder zu erkennen, dass größere Höhen mit zunehmendem Anteil an Dendrimer immer stärker populierte werden. Dieser Eindruck wird durch die errechneten Höhenverteilungen unterstrichen. Diese qualitative Beobachtung soll im Folgenden quantifiziert werden, um so Rückschlüsse auf den molekularen Aufbau der Komplexe zu ziehen.

In Abbildung 7.9 sind die aus den Höhenverteilungen errechneten mittleren Höhen gegen den Gewichtsbruch an PSS7-C12 aufgetragen. Die gemittelten Höhen steigen mit zunehmendem Gehalt an Dendrimer (in Richtung kleiner Gewichtsbrüche PSS7-C12) an und weisen einen linearen Verlauf auf. Durch die lineare Extrapolation auf $w(\text{PSS7-C12})=0$ kann eine theoretische gemittelte Maximalhöhe $\langle h_{w(\text{Anion}) \rightarrow 0} \rangle$ der Komplexe bestimmt werden.

$$\begin{aligned} \langle h \rangle &= m \cdot w(\text{Anion}) + \langle h_{w(\text{Anion}) \rightarrow 0} \rangle & (7.2) \\ \langle h \rangle &= (-2.6 \pm 0.3)nm \cdot w(\text{Anion}) + (5.7 \pm 0.2)nm \\ \langle h_{w(\text{Anion}) \rightarrow 0} \rangle &= (5.7 \pm 0.2)nm \end{aligned}$$

Unter der Annahme, dass die Dichte der Komplexe sich durch die Komplexbildung nicht ändert, ist nun eine Abschätzung der mittleren Dendrimer-Belegung der Polystyrolsulfonat-Zylinder möglich. Hierzu wird die mittlere Höhe des reinen PSS7-C12 ebenfalls durch

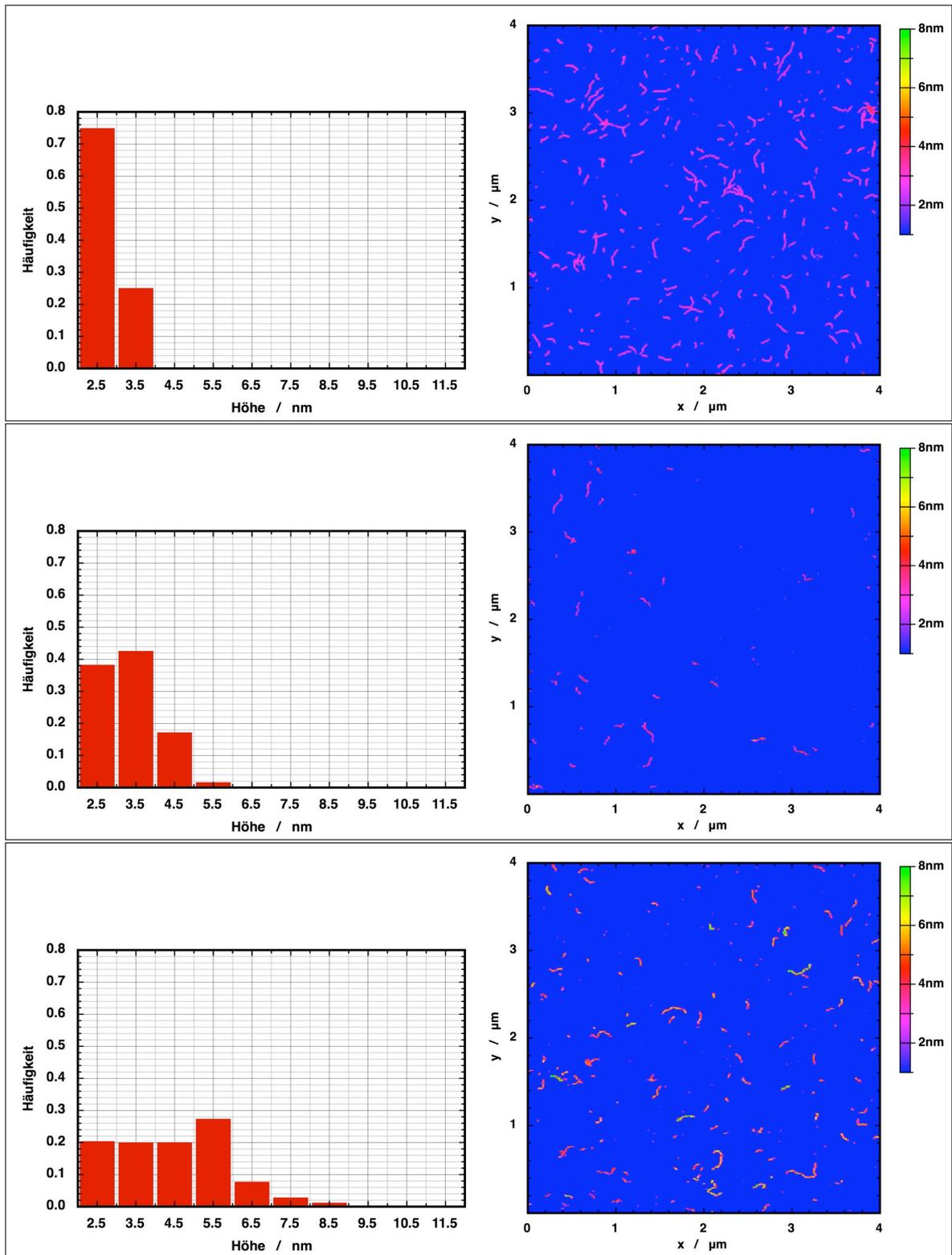


Abbildung 7.6: Höhenverteilungen und exemplarische AFM-Höhenbilder der Komplexe aus PSS7-C12 und PAMAM bei verschiedenen Zusammensetzungen oben: $w(PSS7-C12) = 1$, mittig: $w(PSS7-C12) = 0.89$, unten: $w(PSS7-C12) = 0.67$

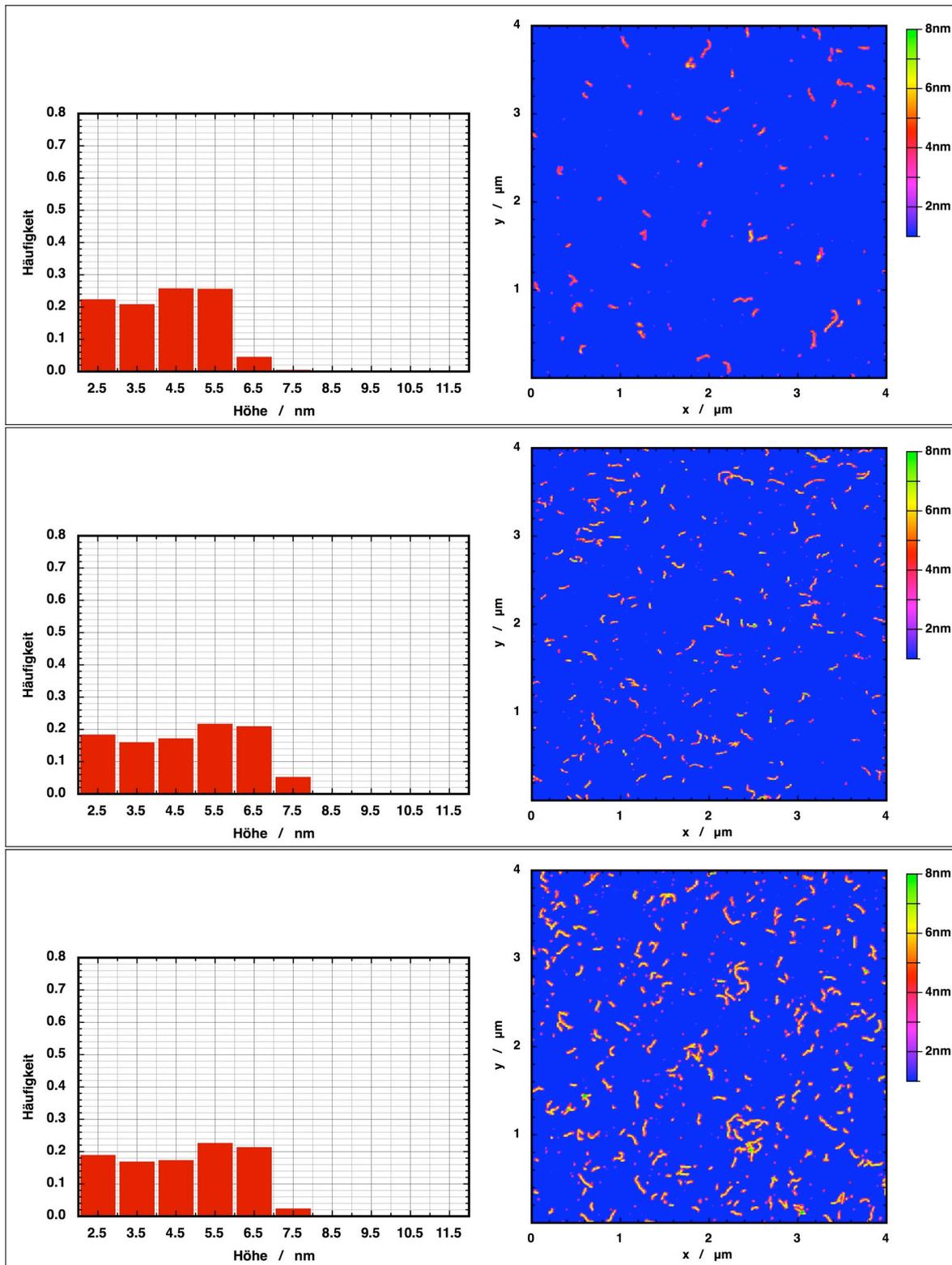


Abbildung 7.7: Höhenverteilungen und exemplarische AFM-Höhenbilder der Komplexe aus PSS7-C12 und PAMAM bei verschiedenen Zusammensetzungen oben: $w(\text{PSS7} - \text{C12}) = 0.47$, mittig: $w(\text{PSS7} - \text{C12}) = 0.44$, unten: $w(\text{PSS7} - \text{C12}) = 0.29$

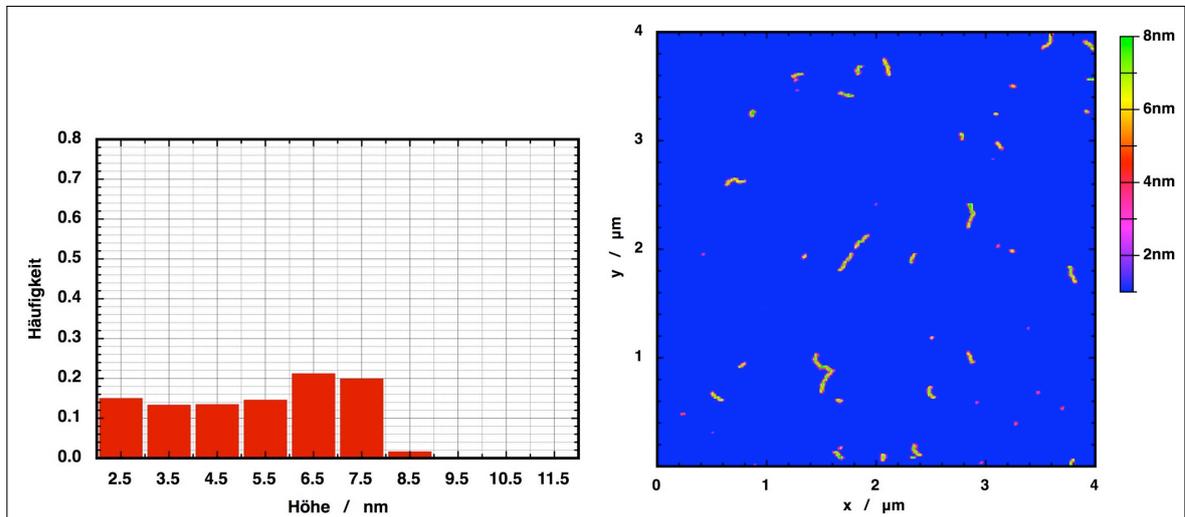


Abbildung 7.8: Höhenverteilung und ein exemplarisches AFM-Höhenbild bei $w(\text{PSS7-C12}) = 0.06$

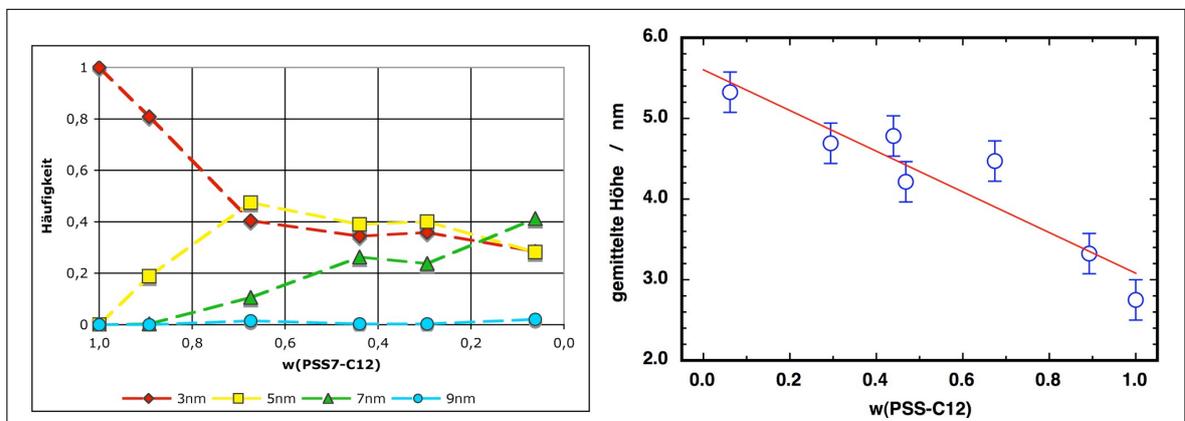


Abbildung 7.9: Links: Verlauf der Population der einzelnen Höhenintervalle mit der Zusammensetzung. Rechts: Auftragung der aus den Höhenverteilungen errechneten mittleren Höhen gegen den Gewichtsbruch an PSS7-C12 mit linearer Extrapolation auf $w(\text{PSS7-C12})$ gegen 0 zur Bestimmung einer theoretischen gemittelten Maximalhöhe.

die Geradengleichung 7.3 ermittelt:

$$\langle h_{w(Anion)=1} \rangle = (3.1 \pm 0.2)nm$$

Mit Hilfe dieser beiden Höhen kann nun wie im Folgenden beschrieben eine Abschätzung der Volumenzunahme vorgenommen und daraus die Massenzunahme pro Seitenkette bestimmt werden. Zunächst einige Annahmen:

- Die Konturlänge der Polymerbürsten ändert sich durch die Komplexierung nicht signifikant. Daraus folgt, dass in einer Volumenabschätzung eine Dimension als konstant betrachtet werden kann.
- Wenn die Konturlänge konstant ist, kann das Volumen nur entlang des Zylinderdurchmessers zunehmen. Eine Bestimmung dieses Wachstums setzt voraus, dass die aus den AFM-Bildern bestimmte mittlere Höhe der tatsächlichen Maximalhöhe der Polymere auf der Oberfläche proportional ist (siehe dazu Anhang C).
- Das Querschnittsprofil der Polymerbürsten auf der Oberfläche entspricht einem Halbkreis, die gemessene Höhe wird demnach als deren Radius betrachtet. Diese Annahme hat den Vorteil, dass auf die Bestimmung der Breite der Moleküle aus den AFM-Bildern verzichtet werden kann.
- Die Dichte der Polymerbürsten ändert sich durch die Komplexierung nicht.

Unter diesen Annahmen kann man das Verhältnis der Massen pro Makromonomer vor und nach der Umsetzung M_1 und M_2 aus den gemessenen mittleren Höhen wie folgt berechnen:

$$M = \rho \cdot V \quad (7.3)$$

$$V = \frac{\pi}{2} \langle h \rangle^2 \cdot l_{MM} \quad (7.4)$$

$$V_1 = \frac{\pi}{2} \langle h_{w(Anion)=1} \rangle^2 \cdot l_{MM} \text{ und } V_2 = \frac{\pi}{2} \langle h_{w(Anion) \rightarrow 0} \rangle^2 \cdot l_{MM}$$

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{\rho_2 \cdot V_2}{\rho_1 \cdot V_1} \quad (7.5)$$

unter der Annahme gleicher Dichten $\rho_1 = \rho_2$ und $l_{MM} = const$

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{\langle h_{w(Anion) \rightarrow 0} \rangle^2}{\langle h_{w(Anion)=1} \rangle^2} \quad (7.6)$$

Das nach Gleichung 7.6 berechnete Molekulargewicht pro Makromonomer nach Umsetzung mit PAMAM ist in Tabelle 7.1 gezeigt. Die mittlere Dendrimer-Belegung pro Makromonomer ergibt sich unter der vereinfachenden Annahme, dass die Tensidmoleküle

Tabelle 7.1: Berechnete Seitenkettenmolmassen der PSS7-Bürste

Makromonomer	M / g/mol	bestimmt durch
PS ₄₃	4450	MALDI-TOF MS
PS ₄₃ SO ₃ Na	8860	Elementaranalyse
PS ₄₃ C12	17670	Elementaranalyse
PS ₄₃ PAMAM	59740	AFM-Abschätzung der Massenzunahme

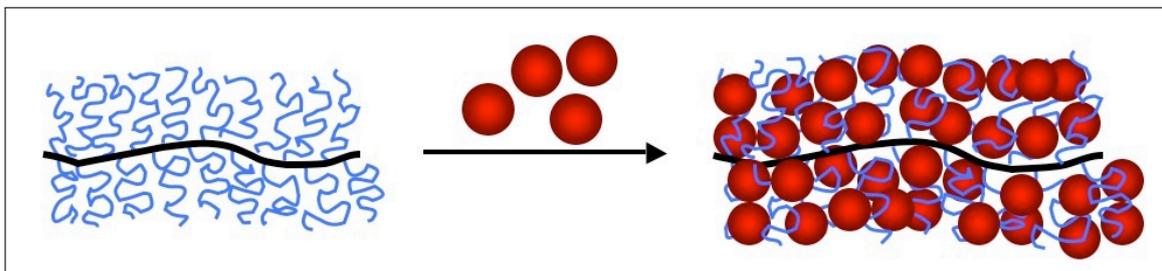


Abbildung 7.10: Schematische Darstellung der aus PAMAM-G5 und PSS7-C12 gebildeten IPEK.

an das Polystyrolsulfonat gebunden bleiben, wie folgt:

$$N_{PAMAM/MM} = \frac{\Delta M_{MM}}{M_{PAMAM}} \quad (7.7)$$

$$N_{PAMAM/MM} = \frac{PS_{43}PAMAM - PS_{43}C12}{M_{PAMAM}}$$

$$N_{PAMAM/MM} = \frac{59740g/mol - 17670g/mol}{28000g/mol} = 1.5$$

Nach diesen Überlegungen werden ca. 1.5 Dendrimere pro Seitenkette der polyanionischen Bürste gebunden (s. Abbildung 7.10 für eine schematische Darstellung).

7.2.3 Diskussion des Modells

Ein bemerkenswertes Ergebnis ist, dass die Abschätzungen der Massenzunahme aus AFM und Lichtstreuung identische Ergebnisse liefern. Es folgt mit Gl. 7.1:

$$M_{w,Komplexe,LS} \propto (w_{PAMAM,Komplexe})^2 \propto (w_{PAMAM,gesamt})^2 \propto \langle h \rangle_{AFM}^2 \quad (7.8)$$

Die Ergebnisse beider Methoden lassen es zu, das Postulat eines radialen Wachstums entlang des Zylinderdurchmessers aufrecht zu erhalten.

Dennoch handelt es sich bei der vorgestellten Analyse der AFM-Daten um ein stark

vereinfachendes Model, da beispielsweise die Freisetzung der Gegenionen vernachlässigt wird. Auch wird der Einfluss der Deformation der weichen Polymerproben durch die Spitze nicht berücksichtigt. Die Höhe der Moleküle wird daher vermutlich unterschätzt. Aus diesem Grund kann auch eine Abschätzung der Dichte in höheren als den für Polymere üblichen Dichten ($1 - 2g/cm^3$) resultieren. Zur Abschätzung der Dichte wird zunächst die Maximalhöhe mit Gl. C.5 auf $6.7nm$ korrigiert und für die Länge pro Makromonomer eine all-trans Konfiguration zugrunde gelegt ($0.25nm/Seitenkette$). Daraus ergibt sich bei dem bislang angenommenen Probenprofil eine Festkörperdichte von $5.6g/cm^3$. Zum Vergleich: PVP26-Q wird mit Höhen von ca. $1.8nm$ abgebildet, was bei analoger Berechnung einer Dichte von $5.4g/cm^3$ entspricht. Unter der Annahme eines realistischeren halb-ellipsoidalen Probenprofils kann man die Dichte gegen die Länge der noch zu bestimmenden Halbachse a bei gegebener Höhe von $6.7nm$ auftragen (s. Abbildung 7.11). Nimmt man weiterhin an, dass der Quotient der Halbachsen über den gesamten Mischungsbereich konstant ist, hat dies auch keinen Einfluss auf die abgeschätzte Seitenkettenmasse. D. Störkle hat den maximal möglichen Radius der PAMAM PSS7-C12 IPEK unter Annahme einer dichtesten Kugelpackung der Dendrimere zu $r = 15.8nm$ abgeschätzt (Stö07). Unter der Annahme, dass die äußerste Schale dann durch PAMAM-G5 aufgebaut wird ($r_{PAMAM} = 2.85nm$), müssten die Seitenketten der Bürste, um noch mit dem PAMAM der äußersten Schale wechselwirken zu können, $l_{c,Seitenkette} = 15.8nm - 5.7nm = 10.1nm$ lang sein. In all-trans Konfiguration ist die maximale Konturlänge der Seitenketten $l_{c,max} = 10.75nm$. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von:

$$\frac{l_{c,Seitenkette}}{l_{c,max}} = 0.94 \quad (7.9)$$

Aus durch Neutronenstreuung ermittelten Querschnittsdichteprofilen wird beispielsweise für PVP26-Q mit $l_{c,max} = 6.5nm$ eine signifikante Segmentdichte noch bei $r = 6.0nm = l_{c,Seitenkette}$ detektiert (s. Abbildung 3.6, rechts). Das entspricht einem Verhältnis von:

$$\frac{l_{c,Seitenkette}}{l_{c,max}} = 0.92 \quad (7.10)$$

Unter der Annahme, dass die Seitenketten in Lösung und auf der Oberfläche in etwa die gleiche Länge besitzen, kann man mit $a_{Ellipse} = l_{c,Seitenkette}$ eine Dichte des PVP25-Q von nur noch $1.6g/cm^3$ abschätzen. Für reine Polystyrol-Bürsten mit einem Seitenkettenpolymerisationsgrad von $P_n = 33$ fand B. Zhang (Zha06):

$$\frac{l_{c,Seitenkette}}{l_{c,max}} = 0.85 \quad (7.11)$$

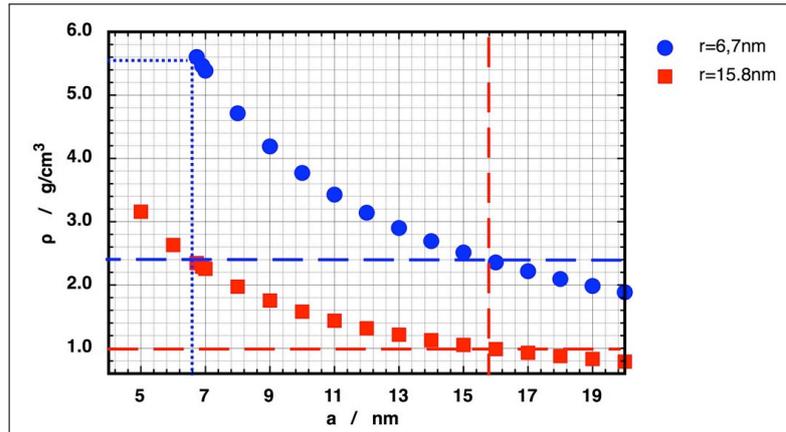


Abbildung 7.11: Berechnete Dichte der Komplexe bei maximaler Beladung mit PAMAM bei zwei Höhen ($6,7\text{nm}$ und $15,8\text{nm}$) gegen die Länge der Halbachse a bei halb-ellipsoidalem Probenprofil.

Eine Seitenkettenlänge von $10,1\text{nm}$ scheint für PSS7-C12 daher durchaus realistisch und mit $l_{c,Seitenkette} + 2 \cdot r_{\text{PAMAM}} = a$ ergibt sich nun eine Dichte der Komplexe von $2,4\text{g/cm}^3$. Die angeführten Betrachtungen zeigen, dass das vorgeschlagene Modell der aus PAMAM-G5-Dendrimeren und PSS7-C12-Bürsten realistisch ist. Ein experimenteller Nachweis ist durch SANS-Messungen und der Bestimmung der Querschnittsdichteprofile der IPEK möglich.

7.3 Zylindrische IPEK aus zylindrischen Bürsten - PEI-PEO und PSS3-C12 in DMF

Die Komplexbildung von PEI-PEO mit PSS3-C12 (Struktur s. Abbildung 7.12) ist ein Beispiel für die Bildung von Interpolyelektrolytkomplexen aus einem zylindrischen Polyelektrolyttensidkomplex und einem, ebenfalls zylindrischen, Polykation variabler Ladungsdichte. Beide Polymere sind in Dimethylformamid löslich, das hier zur Komplexbildung verwendet wurde. Im Gegensatz zu den in Kapitel 7.2 gezeigten Komplexen mit PAMAM-G5, das bei Säurezugabe aus DMF ausfällt, konnte bei diesem System bereits gezeigt werden, dass bei Verwendung von hochgeladenem PEI-PEO in DMF IPEK-Bildung analog den wässrigen Systemen abläuft (siehe Kapitel 5.3). Das in diesem Kapitel zur Komplexbildung verwendete PEI-PEO wurde durch Ausfällen aus basischer Lösung erhalten.

In Abbildung 7.13 sind AFM-Bilder der beiden Polymere vor der Komplexbildung gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die rechts gezeigte Polyethyleniminbürste wesentlich kleiner ist, als der Polystyrolsulfonat-Tensidkomplex. Exemplarisch sind in den Abbildungen 7.14 und 7.15 AFM-Bilder der Komplexe bei verschiedenen Zusammensetzungen gezeigt. Die gebildeten Komplexe weisen, unabhängig von der Zusammensetzung, eine zylindrische Struktur auf. Sie unterscheiden sich somit grundlegend von den in Abbildung 5.12 gezeigten kugelförmigen Komplexen, die mit hochgeladenem PEI-PEO erhalten wurden. Neben den Bildern sind die statistisch aus den Bilddaten ermittelten Höhenverteilungen aufgetragen. Diese zeigen deutlich, dass mit steigendem Anteil PEI-PEO größere Höhen immer stärker populiert werden (s. auch Abb. 7.16, links). Maximal wurden Höhen bis 10nm detektiert, größere Werte wurden nicht beobachtet. Trägt man die mittlere Höhe der Moleküle gegen die Zusammensetzung der Lösungen auf, so wird, wie bei der Komplexbildung von PSS7-C12 mit PAMAM-G5, eine lineare Abhängigkeit von dem Gewichtsbruch $w(\text{PEI-PEO})$ festgestellt (Abbildung 7.16, rechts). Die linea-

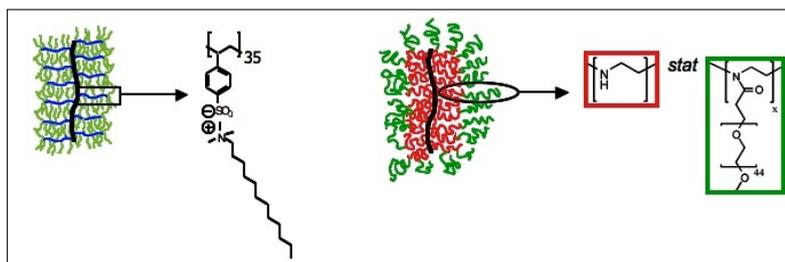


Abbildung 7.12: Links: Polystyrolsulfonat-Tensidkomplex, rechts: Ethylenoxid-gegraftete Polyethylenimin-Bürsten

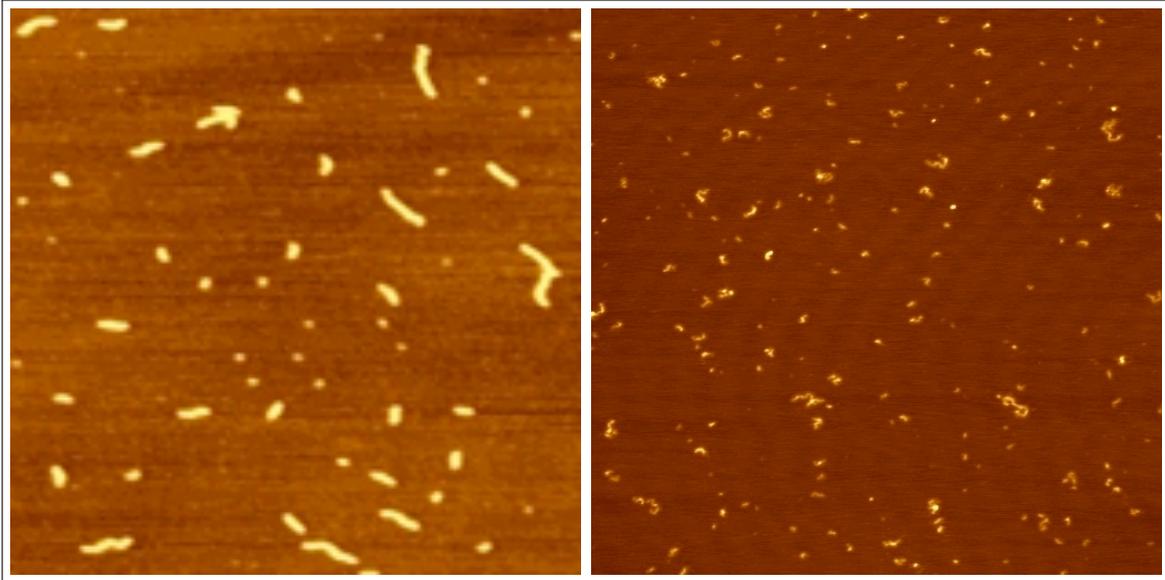


Abbildung 7.13: AFM-Bilder der Ausgangskomponenten auf Mica, je $1.5\mu\text{m}$ Kantenlänge nach spincasting aus DMF. Links: PSS3-C12 Rechts: PEI-PEO

re Extrapolation der Höhenwerte erlaubt auch für dieses System die Abschätzung der Maximalbelegung der PSS3-C12 Bürsten mit PEI-PEO-Bürsten, wenngleich hier die Abschätzung ungenauer ist, da das PEI-PEO verglichen mit den PAMAM-G5 Dendrimeren viel definiert ist (Herleitung siehe Gleichungen 7.3 bis 7.6). Die Gerade in Abbildung 7.16 entspricht folgender Geradengleichung:

$$\langle h \rangle = (1.7 \pm 0.3)\text{nm} \cdot w(\text{Kation}) + (3.1 \pm 0.2)\text{nm} \quad (7.12)$$

Daraus ergibt sich, bei einem angenommen linearen Verlauf über der gesamt möglichen Gewichtsbruchbereich, eine Maximalhöhe bei $\langle h_{w(\text{Kation}) \rightarrow 1} \rangle = (4.7 \pm 0.2)\text{nm}$. Unter den gleichen Annahmen wie schon für die PAMAM-Komplexierung diskutiert, erhält man so die Anzahl PEI-PEO-Makromonomere pro PSS3-C12-Makromonomer.

$$N_{MM_{PEI-PEO}/MM_{PSS3-C12}} = \frac{PSS3_{PEI-PEO} - PSS3_{C12}}{M_{PAMAM}}$$

$$N_{MM_{PEI-PEO}/MM_{PSS3-C12}} = \frac{33060\text{g/mol} - 14380\text{g/mol}}{13000\text{g/mol}} = 1.4$$

Diese Zunahme bedeutet, dass pro Seitenkette der PSS3-C12 Bürste maximal 1.4 Seitenketten der PEI-PEO-Bürsten angelagert werden können.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft des Komplexbildungsverhaltens von PSS3-C12 mit niedriggeladenem PEI-PEO ist die Unabhängigkeit der gebildeten Strukturen von der

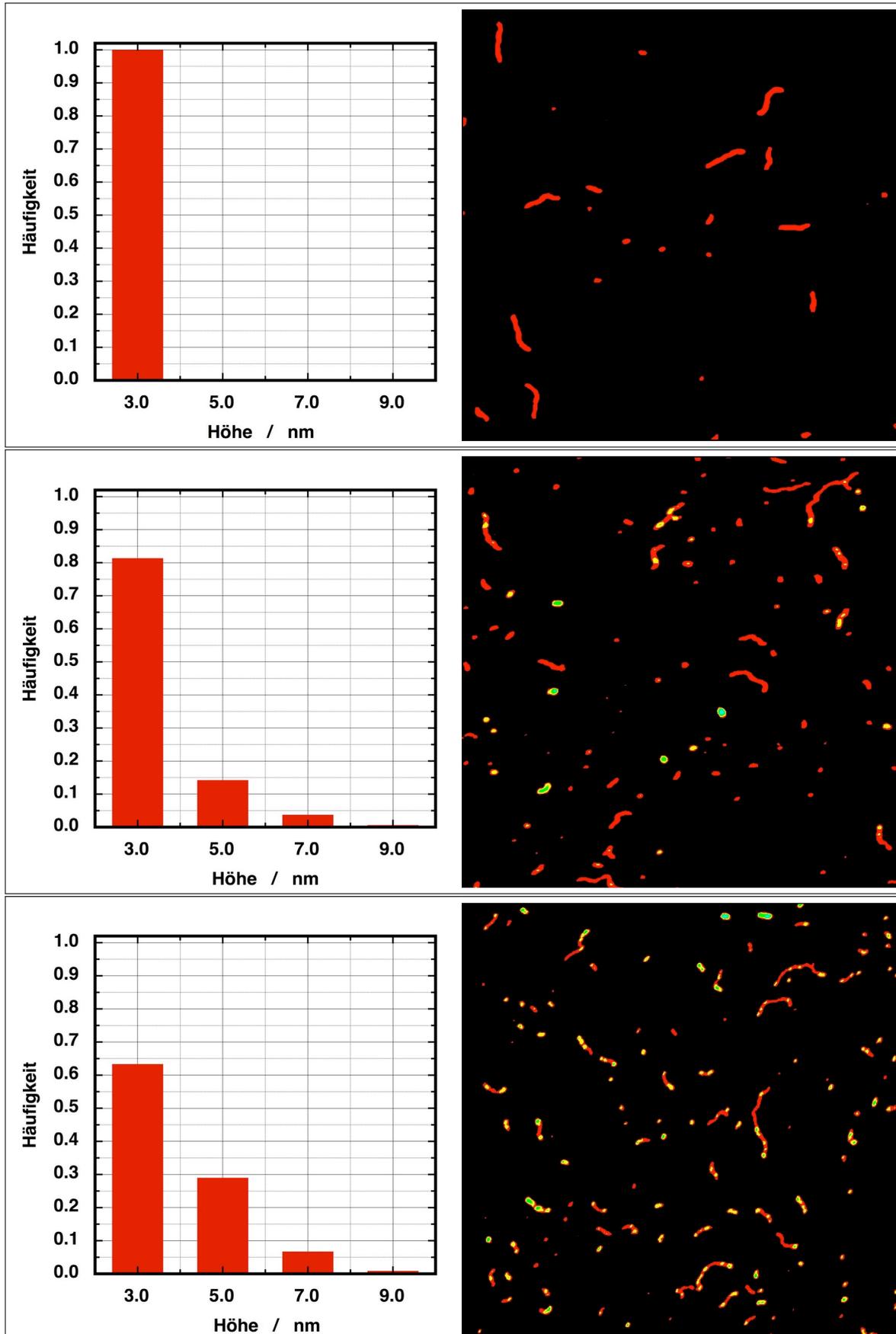


Abbildung 7.14: Höhenverteilungen und exemplarische AFM-Höhenbilder der Komplexe aus PSS3-C12 und PEI-PEO-Bürsten oben: $w(PEI - PEO) = 0.00$, mittig: $w(PSS7 - C12) = 0.33$, unten: $w(PEI - PEO) = 0.70$

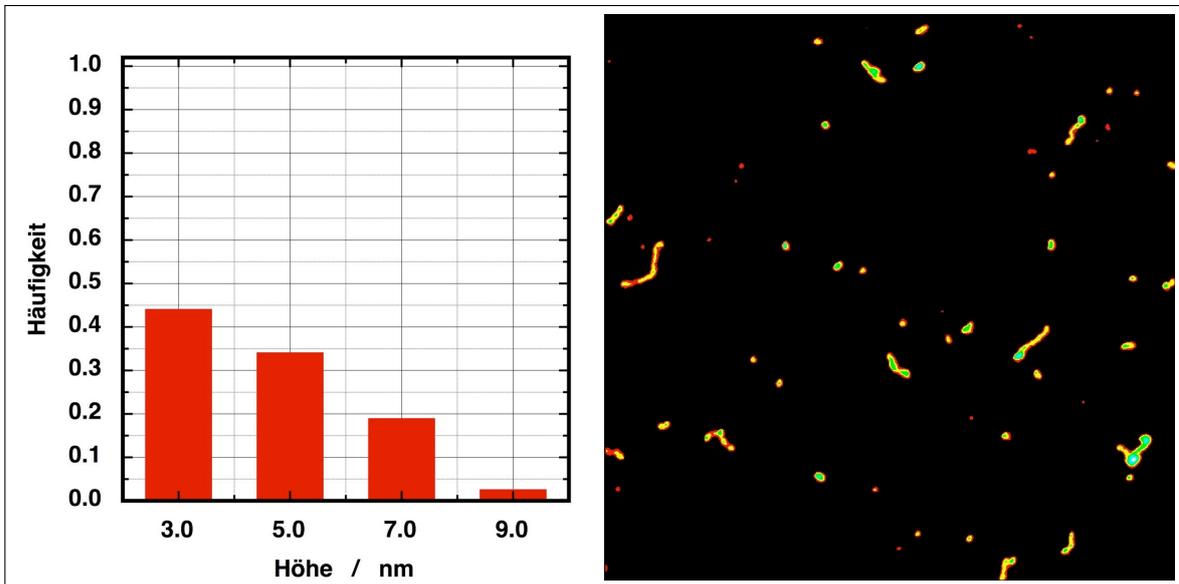


Abbildung 7.15: Höhenverteilungen und exemplarische AFM-Höhenbilder der Komplexe aus PSS3-C12 und PEI-PEO-Bürsten $w(PEI - PEO) = 0.87$

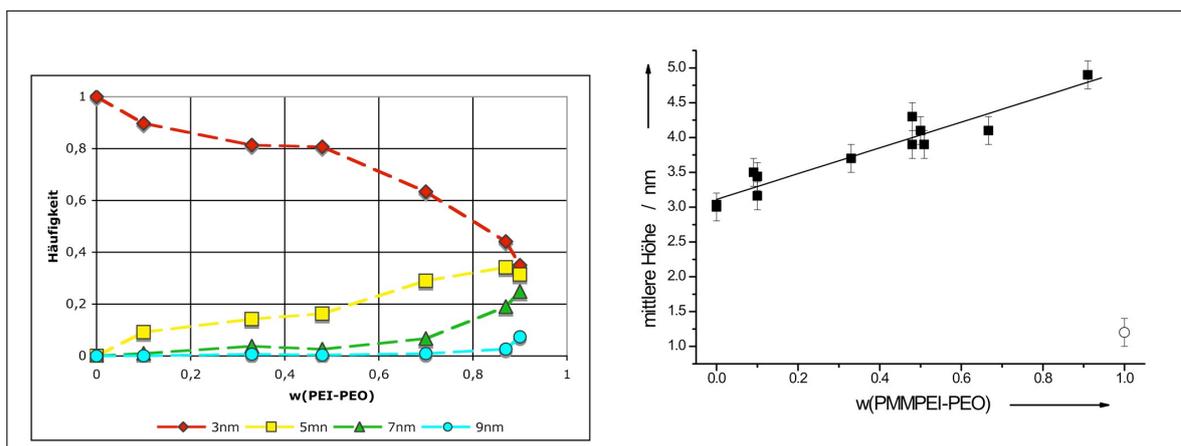


Abbildung 7.16: Links: Verlauf der Population der einzelnen Höhenintervalle mit der Zusammensetzung. Rechts: Aus den AFM-Bildern bestimmte mittlere Höhen gegen die Zusammensetzung

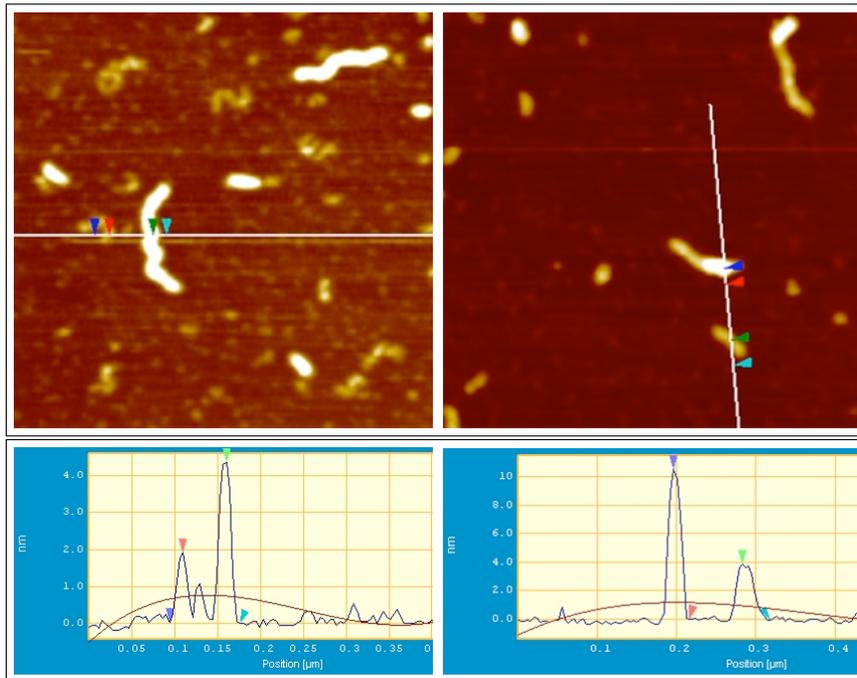


Abbildung 7.17: AFM von Co-Adsorption (links) und Mischung mit anschließender Adsorption von PSS3-C12 und PEI-PEO aus DMF (rechts) auf Mica. Kantenlänge $0.5\mu\text{m}$, Mischungsverhältnis: $w(\text{PEI} - \text{PEO}) \approx 0.3$

Gesamtkonzentration. So konnte bei der statistischen Auswertung der AFM-Bilder kein Unterschied festgestellt werden, ob die Komplexe bei Polymerkonzentrationen von 10^{-3}g/L oder 0.2g/L hergestellt wurden. Gleiches gilt für die Reihenfolge, in welcher die Polymerlösungen miteinander kombiniert werden. Die AFM-Experimente legen somit nahe, dass das niedriggeladene PEI-PEO unter Erhalt der zylindrischen Topologie an das PSS3-C12 angelagert wird und somit ein Komplexbildungsverhalten wie in Kapitel 7.2 vorliegt. Es kann ausgeschlossen werden, dass diese Anlagerung erst im Laufe der Adsorption auf der Oberfläche stattfindet, da bei aufeinander folgender Adsorption beide Polyelektrolyte nebeneinander co-adsorbieren, wie in Abbildung 7.17 gezeigt, besteht ein deutlicher Unterschied zwischen nacheinander adsorbierten Lösungen und der zuvor gemischten. Die kontrollierte Bildung von zylindrischen Komplexen wird auch in der Lichtstreuung beobachtet (Stö07). Das Streuverhalten von Komplexen aus niedriggeladenem PEI-PEO und PSS3-C12 zeigt Abbildung 7.18. Die Auswertung der statischen Lichtstreuung an Komplexen aus niedriggeladenem PEI-PEO und PSS3-C12 ist in Tabelle 7.2 und Abbildung 7.18 (rechts) zusammengefasst. Es zeigt sich, dass der Trägheitsradius unabhängig von den Anteilen der beiden Polymere ist und dem des PSS3-C12 Homopolymers entspricht.

Eine quantitative Bestimmung des Molekulargewichts ist aufgrund der Komplexität des

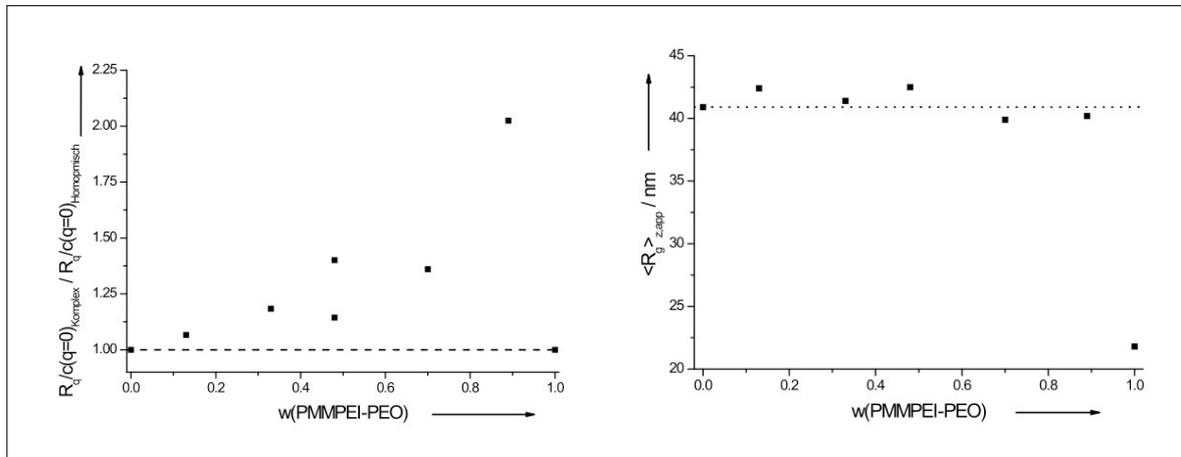


Abbildung 7.18: Streuverhalten der Komplexe, die bei der Komplexierung von PSS3-C12 mit niedriggeladenem PEI-PEO (hier PMM-PEI-PEO genannt) erhalten werden. Links: Konzentrationsnormierte (auf $q = 0$ extrapolierte) Rayleigh-Verhältnisse der Streuintensität der Komplexe bezogen auf die jeweilige Streuintensität einer Homopolymermischung. Rechts: Verlauf des $R_{g,z,app}$ in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung, aus (Stö07).

Tabelle 7.2: Die aus der statischen Lichtstreuung ermittelten $R_{g,z,app}$ für die Komplexierung von niedriggeladenem PEI-PEO mit PSS3-C12

w(PEI-PEO)	$R_{g,z,app} / \text{nm}$	PEI-PEO vorgelegt	PSS3-C12 vorgelegt
0	40.9		
0.13	42.4		x
0.33	41.4		x
0.48	42.5		x
0.48	42.5	x	
0.70	39.9	x	
0.87	40.2	x	
1	21.8		

Systems und der unbekanntem dn/dc -Werte nicht möglich. Dennoch lässt sich über das konzentrations-normierte Rayleigh-Verhältnis der Streuintensitäten (R_q/c) der Komplexe, jeweils normiert auf das der hypothetischen Homopolymermischung, ein relativer Verlauf des Molekulargewichts analysieren (Abbildung 7.18). Man erkennt deutlich, dass das Rayleigh-Verhältnis der Komplexe über dem der jeweiligen Homopolymermischung liegt und mit zunehmendem PEI-PEO-Anteil ansteigt, was eine Zunahme des Molekulargewichts bedeutet. Das Vorliegen einer Mischung aus Homopolymeren ist daher auszuschließen und es wird bestätigt, dass die Bildung von Komplexen bereits in Lösung erfolgt. Da gleichzeitig der Trägheitsradius unverändert bleibt, wird klar, dass die gebildeten Komplexe lediglich ein PSS3-C12-Molekül enthalten, an das PEI-PEO angelagert wird. Bei Beteiligung mehrerer PSS3-C12 Moleküle an der Komplexbildung wäre die relative Molekulargewichtszunahme mit einer deutlichen Erhöhung von R_g verbunden. Die Ergebnisse der Lichtstreuung führen somit zu den gleichen qualitativen Ergebnissen wie die AFM-Experimente.

7.4 Zusammenfassung

Poly(styrolsulfonat)-Bürsten-Tensidkomplexe wurden mit niedriggeladenen Polyaminen verschiedener Topologien in DMF komplexiert. Die Mischung von Poly(2-vinylpyridin)-Bürsten mit Poly(styrolsulfonat)bürsten-Tensidkomplexen in DMF ist das einzige der untersuchten Systeme, das zunächst eine Homopolymermischung bildet. Erst durch anschließende Säurezugabe setzt die IPEK-Bildung ein, wobei bei dieser keine zylindrischen IPEK gebildet werden.

In den Mischungen von Poly(styrolsulfonat)bürsten-Tensidkomplexen mit PAMAM-G5 Dendrimeren oder niedriggeladenen PEI-PEO-Bürsten in DMF werden bei jeder der untersuchten Zusammensetzungen Komplexe gebildet. Durch AFM und Lichtstreuung wurde bei beiden Systemen eine sehr kontrolliert ablaufende Komplexierung zu zylindrischen Strukturen gefunden. Die statistische Höhenanalyse der AFM-Bilder bei verschiedenen Mischungsverhältnissen zeigte einen lineareren Zusammenhang zwischen der Komplexhöhe und der Mischungszusammensetzung, der auf die Zunahme der Molmasse der Komplexe durch Wachstum entlang des Zylinderdurchmessers hindeutet. Im Fall der Komplexierung mit PAMAM-G5-Dendrimeren legen die Ergebnisse der Lichtstreuung ebenfalls nahe, dass die IPEK nur entlang des Zylinderdurchmessers wachsen (Stö07, Kap.4). Die Bildung von Aggregaten, die mehr als ein Polyanion enthalten, wurde nie beobachtet. Keinen Einfluss auf die Komplexierung haben die Reihenfolge der Präparation und die Konzentration der Polyelektrolytlösungen. Als Ursache für die strukturkontrollierte Bildung von IPEK aus Poly(styrolsulfonat)bürsten-Tensidkomplexen mit PAMAM-Dendrimeren und PEI-PEO-Bürsten in DMF wird die ausreichende Reduktion der chemischen Ladungen angenommen.

Die kontrollierte Komplexbildung konnte erfolgreich mit grundlegend verschiedenen Polykationen gezeigt werden und sollte daher als generelle Methode zur definierten Darstellung von Interpolyelektrolytkomplexen anwendbar sein. Dies ist nicht zuletzt im Hinblick auf die Eingangs erwähnte Komplexierung von DNA von großem Interesse.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war, strukturdefinierte Polyelektrolyttensidkomplexe herzustellen, in organischer Lösung zu charakterisieren und als Modell-Systeme für die Untersuchung des Komplezierungsverhaltens entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte (PE) zu verwenden. Als Polyelektrolyte wurden ausschließlich strukturdefinierte Moleküle wie Bürstenpolymere, DNA und Dendrimere verwendet, um den Einfluss der Architektur der Edukte auf die Struktur der gebildeten Polyelektrolyttensidkomplexe (PETK) und Interpolyelektrolytkomplexe (IPEK) genauer zu untersuchen.

Die Umsetzung von Polymerbürsten mit Poly(styrolsulfonat)-, bzw. Poly(2-vinylpyridinium)-Seitenketten mit entgegengesetzt geladenen Tensiden verläuft, trotz einer Graftingdichte von eins, quantitativ bezogen auf die geladenen Gruppen und wird von dem, verglichen mit linearen Polyelektrolyten, höheren ausgeschlossenen Volumen nicht behindert. Mit Streumethoden konnte gezeigt werden, dass die gebildeten PETK wie die verwendeten PE-Bürsten in Lösung als molekulare Zylinder vorliegen. Eine Aggregatbildung wurde nicht festgestellt. Ebenfalls mit Streumethoden wurde beobachtet, dass die PETK, verglichen mit den PE-Bürsten, eine leichte Stauchung entlang der Hauptkette erfahren und an Durchmesser zunehmen. Diese Zunahme kann mit der Streckung der Seitenketten durch die Umsetzung mit den Tensiden erklärt werden. Ob dies eine generelle Konsequenz der Umsetzung mit Tensiden oder die Folge der Erhöhung der Segmentdichte entlang des Rückgrates der PE-Bürste ist, kann auf Basis der bisherigen Erkenntnisse nicht entschieden werden. Der Vergleich mit Streuexperimenten an linearen PETK in organischen Lösungsmitteln könnte diese Frage in Zukunft klären.

In AFM-Experimenten auf Mica-Substraten zeigte der Tensidkomplex der Bürste mit quaternisierten Poly(2-vinylpyridin)-Seitenketten im Vergleich mit der Polyelektrolytbürste selbst ein interessantes Adsorptionsverhalten, das für den PETK mit einer Gleichgewichtsadsorption und für die PE-Bürste mit dem Grenzfall des „kinetic-Trapping“ angenähert werden kann.

Die Synthese von pUC19-DNA-Tensidkomplexen (DNA-TK), die sich zumindest in Al-

kohlen gut lösen, ist nur in stark basischer Lösung gelungen, in der die DNA wahrscheinlich nicht mehr als Doppelstrang vorliegt. Ob die DNA einzel- oder doppelsträngig vorliegt, beeinflusst ihre Wechselwirkung mit den Tensiden, so fanden Rosa et al. für die Komplexierung von DNA mit kationischen Tensiden in Wasser, dass ssDNA bereits bei geringeren Tensidkonzentrationen aus der Lösung ausfällt als dsDNA. Einen weiteren Einfluss auf die Wechselwirkung von DNA mit Tensiden haben Alkylkettenlänge der Tenside und die Bildung von Mizellen (Ros05). Ob durch Variation dieser Parameter DNA-TK synthetisiert werden können, die beispielsweise in Chloroform oder DMF molekular löslich sind, könnte in zukünftigen Experimenten untersucht werden. Während der Charakterisierung der DNA-TK mit Streumethoden zeigte sich eine starke Abhängigkeit des Trägheitsradius von dem Verhältnis $DNA^-/Salz^+$, das nicht vollständig verstanden ist. Folgende Punkte können jedoch festgehalten werden:

- Das gefundene Kompaktierungsverhalten begründet sich nicht in der Verschlechterung der Lösungsmittelqualität, da es nicht von der absoluten Salzkonzentration abhängt.
- Der Austausch des Fremdsalzes durch die zur Umsetzung verwendeten Tenside führte zu gleichen Befunden. Der Grund für die Kompaktierung kann daher nicht die Verminderung der Löslichkeit durch den Zerfall des Tensidkomplexes sein.
- Ein ähnliches Verhalten wurde für die Tensidkomplexe der quaternisierten Poly(2-vinylpyridin)-Bürste in Chloroform bei Zugabe von Tetrabutylammoniumbromid oder Goldsäure beobachtet.

Für Polyelektrolyte in wässriger Lösung wird ein phänomenologisch ähnliches Verhalten auf die Verbrückung von Ladungsträgern beim Austausch der einwertigen Gegenionen durch mehrwertige erklärt (Ike98; Hub93). Wie ein vergleichbarer Mechanismus auf intramolekularer Ebene bei DNA-Tensidkomplexen ablaufen soll, ist bislang unklar.

Die Bildung von Interpolyelektrolytkomplexen aus hochgeladenen Polyelektrolyt-Bürsten bzw. PETK-Bürsten wurde an verschiedenen Beispielen in Wasser und DMF durchgeführt und mit statischer und dynamischer Lichtstreuung verfolgt. Die untersuchten Systeme zeigen ein zu der IPEK-Bildung von linearen Polyelektrolyten analoges Komplexbildungsverhalten. Die Verwendung von semiflexiblen Polyelektrolyt-Bürsten hat demnach keinen Einfluss auf den qualitativen Verlauf der IPEK-Bildung. Ein strukturkontrolliertes Komplexbildungsverhalten, das dem von Gössl et al. (Gös02) für dendritische polykationische Bürsten und DNA gefundenen Verhalten ähnelt, kann im untersuchten Bereich ausgeschlossen werden. D. Störkle konnte dies für die IPEK-Bildung von DNA und den hier verwendeten Polykationischen-Bürsten ebenfalls ausschließen

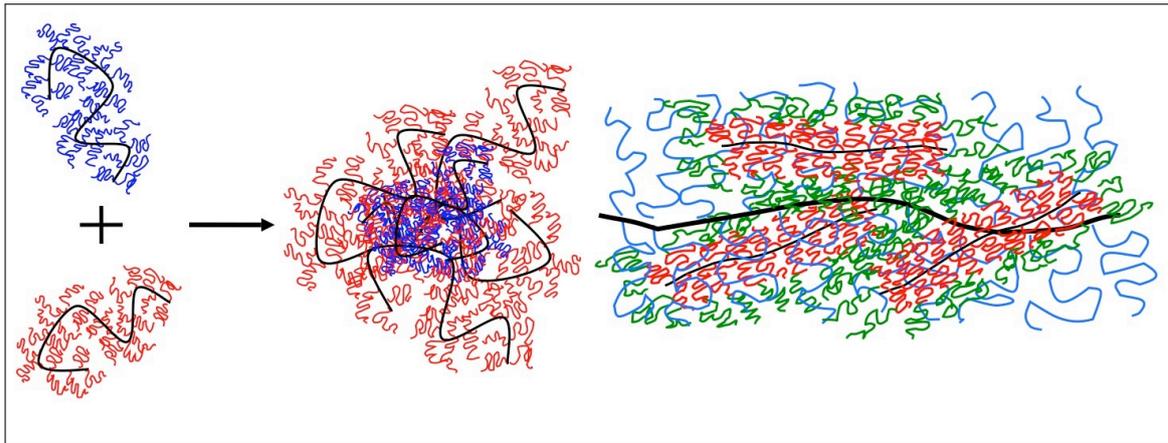


Abbildung 8.1: Schematische Gegenüberstellung der IPEK-Bildung zwischen hochgeladenen Polyelektrolyt-Bürsten und zylindrischen IPEK aus PEI-PEO-Bürsten (rot-grün) und PSS3-C12-Bürsten (blau).

(Stö07). Durch Vergleich mit den von D. Störkle erhaltenen Werten für die die Ladungsstöchiometrie in den Komplexen wird postuliert, dass die chemische Ladungsdichte der Polyelektrolyte die Komplexstöchiometrie entscheidend beeinflusst. Ob dieser Effekt hingegen auf die unterschiedlichen Ionensorten der Polyanionen zurückzuführen ist (Phosphat vs. Sulfonat), könnte die Wiederholung der Experimente unter Verwendung von linearem Poly(styrolsulfonat) und dessen Tensidkomplexen klären.

Die Komplexierung von Poly(styrolsulfonat)-Bürsten-Tensidkomplexen mit kommerziellen Polyamidoamin-G5-Dendrimeren (PAMAM) stellt hingegen ein neuartiges Komplexbildungsverhalten dar. Über den gesamten Gewichtsbruchbereich werden hier mit Streumethoden und AFM zylindrische Aggregate gefunden, die den Dimensionen der Poly(styrolsulfonat)-Bürsten-Tensidkomplexe entsprechen. Durch statistische Höhenanalyse der AFM-Bilder bei verschiedenen Mischungsverhältnissen wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Komplexhöhe und dem Gewichtsbruch an PAMAM gefunden, der auf die Zunahme der Molmasse der Komplexe durch Wachstum entlang des Zylinderdurchmessers hindeutet. Die Bildung von Aggregaten, die mehr als ein Polyanion enthalten, wird nicht beobachtet. Die Komplexierung von Poly(ethylenimin)-Bürsten, die durch Ethylenoxid-Grafts (PEI-PEO) in DMF solubilisiert wurden (Stö07), mit Poly(styrolsulfonat)-Bürsten-Tensidkomplexen läuft analog der Komplexierung mit den PAMAM Dendrimeren ab. Auch hier wird die Topologie des Polyanions vollständig adaptiert und die Komplexhöhe nimmt linear mit dem Gewichtsbruch Polykation zu. Im Gegensatz zu den stark basischen Polykationen PAMAM und PEI-PEO bildet sich bei der Mischung von Poly(2-vinylpyridin)-Bürsten in DMF zunächst eine Homopolymersmischung. Erst durch anschließende Säurezugabe setzt die IPEK-Bildung ein, die nicht

strukturkontrolliert abläuft, jedoch reversibel ist. Es wird angenommen, dass die zugegebene Säure zum Erlangen der Strukturkontrolle besser dosiert und möglichst homogen verteilt werden muss.

Der Grund für die erfolgreiche strukturkontrollierte Herstellung von IPEK in DMF mit PAMAM-Dendrimern und PEI-PEO-Bürsten wird momentan in der Reduktion der chemischen Ladungen auf einen Wert vermutet, der für eine IPEK-Bildung ausreicht, aber für den kooperativen Mechanismus der IPEK-Bildung hochgeladener Polyelektrolyte zu gering ist.

Die vorliegende Arbeit zeigt einen neuen Weg auf, der die Synthese von strukturell definierten IPEK prinzipiell möglich macht. In Zukunft können die gewonnenen Erkenntnisse auf Polyelektrolyte variabler Topologie und chemischer Struktur übertragen werden, um so das grundlegende Verständnis der Wechselwirkung zwischen Polyionen zu vertiefen und die Bildung von Interpolyelektrolytkomplexen besser kontrollierbar zu machen.

A Synthesen

Sämtliche für die anionischen Polymerisationen verwendeten Glasgeräte und Apparaturen wurden vor dem Verwenden im Hochvakuum mehrfach ausgeheizt und auf Dichtigkeit überprüft. Der Syntheseweg für die anionischen und kationischen PE-Bürsten-Tensidkomplexe ist schematisch in Abbildung A.1 gezeigt.

A.1 Synthese von 2-Vinylpyridin-Makromonomeren

Die Synthese erfolgte durch die anionische Polymerisation von 2-Vinylpyridin-Monomeren (s. Abbildung A.2). Dazu wird 2-Vinylpyridin zunächst in einem mit Teflon-Hahn verschließbaren 250mL Kolben mit Calciumhydrid versetzt, dreimal gefrierentgast und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Monomer durch Umkondensieren über eine Glasbrücke in eine zuvor gewogene Ampulle überführt, die Menge bestimmt und direkt weiterverwendet. 250mL THF (vorgetrocknet bezogen von Riedel de-Haen) werden in einem mit Teflon-Hahn verschließbaren 500mL Kolben mit

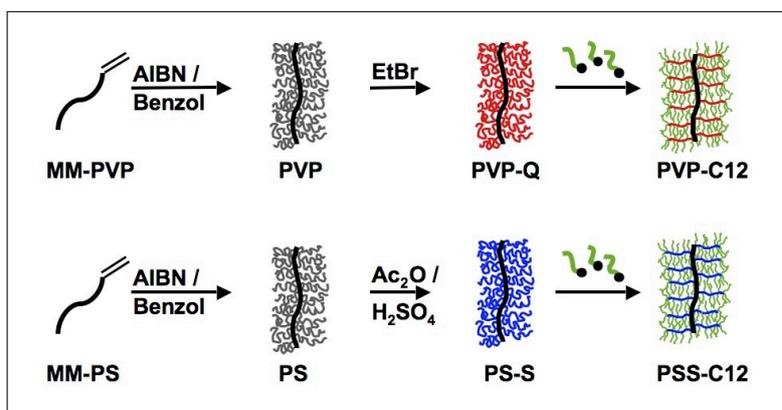


Abbildung A.1: Schematische Darstellung der Synthesen von anionischen und kationischen PE-Bürsten-Tensidkomplexen

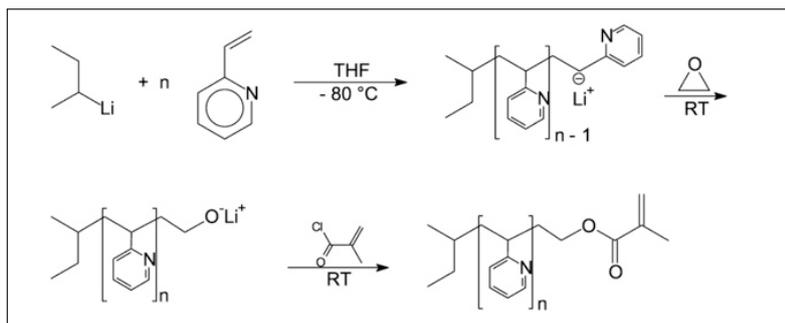


Abbildung A.2: Anionische Synthese der Makromonomere am Beispiel der Polymerisation von 2-Vinylpyridin

Glasrührfisch mit sec.-Butyllithium Lösung versetzt (ca. 10mL pro 250mL Lösungsmittel) und eine Minute gerührt. Anschließend wird ca. 0.1mL 1,1-Diphenylethylen zugesetzt. Es wird sec-Butyllithium zugegeben bis die Lösung beständig Rot gefärbt bleibt. Das Lösungsmittel wird nun durch Umkondensation in den Reaktionskolben überführt (3-Halskolben mit Glasrührfisch, Trockeneiskondensator, Brücke/Septum, Monomerampulle), mit Aceton-Trockeneismischung gekühlt und anschließend über das Septum die nötige Menge an sec.-Butyllithium-Initiator zugegeben. Unter starkem Rühren wird dann 2-Vinylpyridin zugegeben (Reaktionslösung färbt sich rot). Nach vollständiger Zugabe des Monomers wird noch ca. 1/2h gerührt und im Anschluss Ethylenoxid inkondensiert, langsam auf Raumtemperatur gebracht und einige Stunden, während die Rotfärbung verschwindet, reagieren gelassen. Zuletzt wird durch Zugabe von Methacrylsäurechlorid die polymerisierbare Endgruppe eingeführt und aus zehnfacher Menge Petrolether gefällt. Der Niederschlag wird isoliert, im Vakuum getrocknet und aus Benzol gefriergetrocknet. Die so erzeugten Makromonomere wurden standardmäßig mit MALDI-TOF-MS (Ste02) charakterisiert ($P_n = 33$ (Vinylpyridin Wiederholungseinheiten), $P_D = 1.06$) und wurden zur Synthese der PVP33-Bürste verwendet.

A.2 Synthese von Styrol-Makromonomeren

Die Methacrylat endfunktionalisierten Polystyrol-Makromonomere wurden wie die Poly(2-vinylpyridin)-Makromonomere synthetisiert. Im Gegensatz zu 2-Vinylpyridin erfolgte die anionische Polymerisation von Styrol in Benzol bei 60°C. Die erzeugten Makromonomere wurden standardmäßig mit MALDI-TOF-MS (Ste02) charakterisiert ($P_n = 35$ (Styrol Wiederholungseinheiten), $P_D = 1.05$) und wurden zur Synthese der PS3-Bürste verwendet.

A.3 Freie radikalische Polymerisation von Vinyl-Makromonomeren

Die Poly(styrol)- und Poly(2-vinylpyridin)-Makromonomere wurden beide durch freie radikalische Polymerisation zu Polymerbürsten umgesetzt. Die Polymerisation erfolgte bei 60°C für eine Woche unter Argonatmosphäre mit *AIBN* in Benzol, das zuvor über *LiAlH₄* getrocknet wurde. Sowohl die Makromonomerpulver, als auch die Initiator Mischung wurden zuvor mehrfach entgast. $c(\text{Polymer}) = 1\text{g}/0.5\text{mL}$ Initiator Mischung, $c(\text{AIBN}) = 1\text{mg}/1\text{mL}$ Benzol. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit Benzol auf eine ca. 10% ige Lösung verdünnt, aus Petrolether gefällt und aus Benzol gefriergetrocknet. Die Produkte wurden durch fraktionierende Fällung nach (Ste02) von verbleibenden Makromonomeren gereinigt.

A.4 Quaternisierung von Stickstoffverbindungen

0.74g PVP26 wurden in 75mL Nitromethan gelöst und mit 5.5mL Ethylbromid versetzt. Die Lösung wurde eine Woche im Ölbad bei 60°C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Polymer in 750mL Diethylether unter Aceton/Trockeneis-Kühlung gefällt und der Niederschlag abgesaugt. Das Polymer wurde 2 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend aus Wasser gefriergetrocknet. Die Bestimmung des Quaternisierungsgrads erfolgte durch Elementaranalyse und beträgt 50%. PVP33 wurde mit einem Überschuss an Methylbromid analog der PVP26 quaternisiert. Die Reaktionsmischung wurde jedoch bei Raumtemperatur gehalten.

A.5 Sulfonierung von Polystyrol-Bürsten mit Acetanhydrid und Schwefelsäure

A.5.1 Methode 1

400mg der Polystyrol-Bürste mit Methacrylatrückgrat werden in 100mL Methylenchlorid unter Rühren aufgelöst und in einen 250mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Stopfen und Rührfisch gegeben. In einem separaten Kölbchen wird das Sulfonierungsgens in 15mL Methylenchlorid aus 15mL *Ac₂O* und 2mL konzentrierten Schwefelsäure

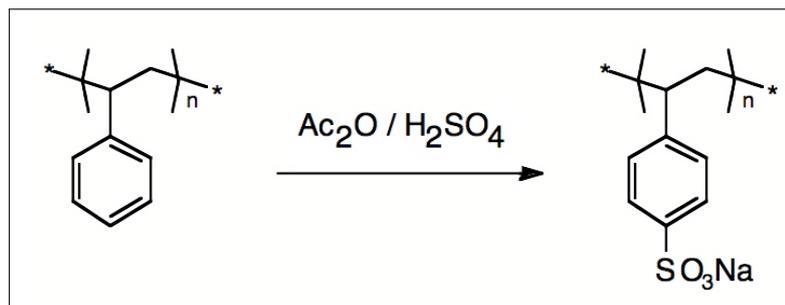


Abbildung A.3: Schonende Umsetzung von Polystyrol zu Poly(styrolsulfonat) mit Acetanhydrid und Schwefelsäure

hergestellt und zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss gekocht bis das fertige Sulfonierungsprodukt ausfällt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird der entstandene Niederschlag durch Abdekantieren von der überstehenden Methylenchloridlösung separiert, mehrmals mit frischem Methylenchlorid gespült, über eine Nutsche von dem Lösungsmittel getrennt und noch feucht in Methanol aufgenommen. Die erhaltene Lösung wird am Rotationsverdampfer auf ca. 10mL reduziert, um sie dann aus 100mL kaltem Diethylether auszufällen. Der Niederschlag wird sofort in Wasser aufgenommen und gefriergetrocknet. Der Sulfonierungsgrad wird durch Elementaranalyse bestimmt.

Beobachtungen: Polystyrol löst sich schnell und vollständig in Dichlormethan. Das Sulfonierungsagens wird bei Zugabe der Schwefelsäure warm und etwas trüb. Nach einer Reaktionszeit von ca. 20 Minuten bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach dem Absaugen wird der sehr klebrige Niederschlag in Methanol aufgenommen (100mL) und löst sich darin in einer Stunde klar auf. Beim Ausfällen in Diethylether bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich sofort auf dem Boden absetzt und ebenfalls sehr klebrig ist. Das umgefällte Sulfonierungsprodukt löst sich stark sauer in Wasser. Auch nach wiederholtem Gefrier Trocknen erhält man ein glasiges, gelbliches Produkt (0.88g). Bei Stehen verdunkelt sich der Rückstand immer mehr und wird schließlich flüssig.

Auch nach mehrmaligem Wiederholen des Experimentes konnte kein reines Produkt isoliert werden. Es ist davon auszugehen, dass bei der beschriebenen Methode die Schwefelsäure nie vollständig entfernt werden konnte und so Folgereaktionen eintraten. Diese Beobachtungen stimmen weitgehend mit früher in der Gruppe durchgeführten Experimenten überein (Grö04; Dja02).

A.5.2 Methode 2

Wie in (Mak75) beschrieben werden 250mg der Polystyrol-Bürste in einer zuvor ausgeheizten und unter Stickstoffatmosphäre gehaltenen Apparatur (bestehend aus einem 50mL Zweihalskolben mit Septum, Rührfisch und aufgesetztem Rückflusskühler) vorgelegt. Über das Septum werden 3.5mL 1,2-Dichlorethan in den Kolben gegeben und zum Auflösen des PSS für ca. 1h unter Rühren auf 50°C erhitzt. Im Anschluss werden über das Septum erst 0.5mL Ac_2O und dann 0.75mL konz. H_2SO_4 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2h bei ca. 50°C gehalten. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige Lösungsmittel abdekantiert, der Rückstand in 25mL Wasser aufgenommen und mit NaOH basisch gestellt (pH=10-12). Im Anschluss wird noch enthaltenes Dichlorethan am Rotationsverdampfer entfernt und die erhaltene Lösung über eine regenerierte Cellulose Membran (MWCO=10000kD, von der Firma Millipore, Schwalbach) ultrafiltriert bis das Filtrat neutral reagiert.

Beobachtungen: In Dichlorethan löst sich das Polystyrol langsamer als in Dichlormethylen. Bei Zugabe des Sulfonierungsagens wird die Reaktionsmischung kurz trüb, klart aber schnell wieder auf. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden erhält man einen gelblichen Rückstand und eine klare überstehende Lösung, die abdekantiert wird. Bei Zugabe des Wassers zu dem Rückstand bildet sich eine milchige Suspension, die durch das basisch stellen zunehmend klarer wird. Nach Abrotieren des noch enthaltenen Dichlorethan ist die Lösung ganz klar und leicht gelblich. Nach Ultrafiltration und Gefriertrocknung erhält man 520mg Poly(styrolsulfonat) als weißes Pulver. Der Sulfonierungsgrad wurde durch Elementaranalyse zu 100% bestimmt.

Das in diesem Fall gebildete Poly(styrolsulfonat) ist stabil und bildet auch nach monatelangem Stehen und anschließendem Auflösen keine intermolekularen Assoziate (gezeigt durch wiederholte Lichtstreuemessungen).

A.6 Synthese von Poly(2-vinylpyridin)-Tensidkomplexen

Zu einer verdünnten Lösung der Poly(2-vinylpyridinium)-Bürste (1mg/mL) in Milli-Q-Wasser wurde unter Rühren eine konzentrierte Lösung Natriumdodecylsulfat (1g/10mL, ebenfalls in Milli-Q-Wasser, getropft. Bei der Zugabe bildet sich ein weißer Niederschlag. Der Niederschlag wurde durch Ultrafiltration von der überstehenden Lösung getrennt.

Verwendet wurde eine Ultrafiltrations-Membranscheibe aus regenerierter Cellulose (von der Firma Millipore, Schwalbach) mit einer unteren Ausschlussgrenze von 10000g/mol und einem Durchmesser von 76mm . Im Anschluss wurde der Rückstand mehrmals mit Milli-Q-Wasser gewaschen und im Öl- Pumpen-Vakuum getrocknet. Der Umsatz wurde durch Elementaranalyse aus dem Verhältnis S/N zu 100% bestimmt. (PVP33-C12 wurde nur für Vorversuche zur Beladung mit Goldsäure verwendet.)

A.7 Synthese von Poly(styrolsulfonat)-Tensidkomplexen

Zu einer verdünnten Lösung der Poly(styrolsulfonat)-Bürste (1mg/mL) in Milli-Q-Wasser wurde unter Rühren eine konzentrierte Lösung Dodecyltrimethylammoniumbromid ($1\text{g}/10\text{mL}$, ebenfalls in Milli-Q-Wasser, getropft. Bei der Zugabe bildet sich ein weißer Niederschlag, der durch Ultrafiltration von der überstehenden Lösung getrennt wurde. Verwendet wurde eine Ultrafiltrations-Membranscheibe aus regenerierter Cellulose (von der Firma Millipore, Schwalbach) mit einer unteren Ausschlussgrenze von 10000g/mol und einem Durchmesser von 76mm . Im Anschluss wurde der Rückstand mehrmals mit Milli-Q-Wasser gewaschen und im Öl- Pumpen-Vakuum getrocknet. Der Umsatz wurde durch Elementaranalyse aus dem Verhältnis S/N zu 100% bestimmt.

A.8 Synthese von DNA-Tensidkomplexen

Die Synthese der DNA-Tensidkomplexe wurde analog zu den Polyelektrolyttensidkomplexen durchgeführt. Als Tensid kam hier Hexadecyltrimethylammoniumbromid zum Einsatz. Aufgrund der geringen Probenmengen wurde jedoch auf eine Aufreinigung durch Dialyse oder Ultrafiltration verzichtet, sondern der Komplex durch Zentrifugation abgetrennt. Außerdem stellte sich heraus, dass der Großteil des Produkts (80%) an den Wänden des Reaktionsgefäßes verbleibt und mit 2-Butanol aufgenommen werden kann.

Abbildung A.4 zeigt die UV-Vis-Spektren der wässrigen Reaktionslösungen bei pH7 und pH13. Beide Lösungen wurden so angesetzt, dass bei keinem Umsatz eine Absorption von Eins bei 260nm detektiert werden müsste. In der überstehenden Lösung der Synthese bei pH7 ist deutlich die charakteristische Absorption der DNA bei 260nm zu erkennen. Aus dem Vergleich der Intensität mit dem theoretisch berechneten Wert für einen Umsatz

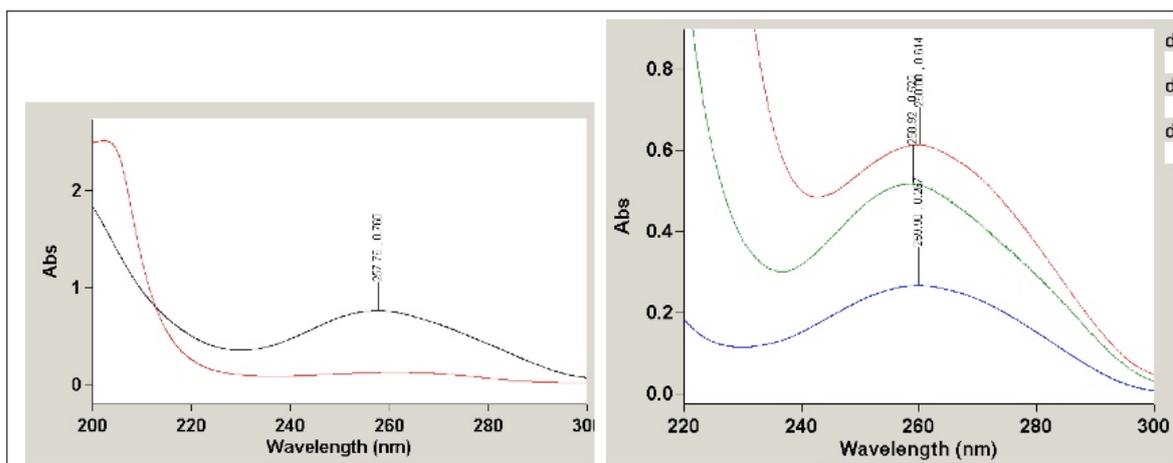


Abbildung A.4: Links: in rot ist die Reaktionslösung nach Komplexierung bei pH13 (Konzentration nicht bestimmt), schwarz die Reaktionslösung nach Komplexierung bei pH7 ($c = 75\mu\text{g}/\text{mL}$, Ansatz DMA-C16-07-b) Rechts: Umsetzung bei pH 13 (rot: Ethanol, $26\mu\text{g}/\text{mL}$; grün: Isopropanol, $31\mu\text{g}/\text{mL}$; blau: 2-Butanol, $15\mu\text{g}/\text{mL}$). Alle Konzentrationsannahmen wurden unter der Annahme von ds-DNA berechnet (Sin94).

von Null ergibt sich, dass sich ca. 80% der eingesetzten DNA noch in Lösung befinden. Im Gegensatz hierzu ist die Absorption bei pH13 vernachlässigbar klein. Die Spektren zeigen deutlich den Einfluss des pH-Wertes auf den Umsatz der Reaktion.

In Abbildung A.4 rechts sind die UV-Vis-Spektren von DNA-C16 (hergestellt bei pH13) in Ethanol, Isopropanol und 2-Butanol gezeigt. Die Spektren wurden gemessen, um die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln abzuschätzen und um die Konzentrationen der hergestellten Lösungen zu bestimmen. Alle später gemachten Konzentrationsangaben wurden aus UV-Vis-Spektren durch die Auswertung des Maximums der Absorption bei 260nm bestimmt. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich demnach nur auf die enthaltene Menge an DNA, unter der Annahme, dass ds-DNA vorliegt (Sin94). Der Tensidumsatz bleibt, da er nicht zu der Intensität dieses Peaks beiträgt, unberücksichtigt. Aus den Spektren lässt sich erkennen, dass sich die gebildeten Komplexe prinzipiell in den gewählten Alkoholen lösen.

B Probenpräparation

B.1 AFM

Die Probenpräparation erfolgte in den meisten Fällen durch Schleuderbeschichtung (2000-5000 Umdrehungen pro Minute, 10–15 μ L Probenvolumen, für ca. 2 Minuten) auf frisch gespaltenen Mica-Substraten. Die Konzentrationen der Lösungen betragen 0.01-0.03g/L. Zur Adsorption wurden 10 μ L der Probenlösung auf frisch gespaltenes Mica aufgetropft, die Probe wurde abgedeckt und ca. 2 Minuten stehen gelassen. Anschließend wurde das Mica Plättchen zweimal mit 500 μ L des entsprechenden Lösungsmittels abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

B.2 Lichtstreuung

Alle Lösungen wurden in einer staubfreien Flow-Box in Quarzglas-Küvetten mit einem Außendurchmesser von 2cm und einer Glasdicke von 0.1cm der Firma Hellma, Müllheim, filtriert. Vor der Filtration wurden die Küvetten mit Aceton staubfrei gespült. (Besonders vor den Komplezierungen wurden die Küvetten mit Wasser befüllt und bei einem Winkel von 15° durch Messen der Korrelationsfunktion auf Rückstände überprüft. Wenn nötig wurden die Küvetten dann über Nacht mit zwei Teilen H_2SO_4 konz. und einem Teil H_2O_2 behandelt.) Die Filtration der Lösungen erfolgte mit Millex-LG Filtern (Porengröße 0.20 μ m, Membran: hydrophilisiertes Teflon, \varnothing 4, 13 oder 25nm) der Firma Millipore, Schwalbach. In niedrigen Konzentrationen wurden die Filter durch mehrmaliges Filtrieren von 5-10mL Probenlösung konditioniert. Wenn nicht anders angegeben, wurde ein dn/dc von 0.1mL/g zugrunde gelegt. Typische Polymerkonzentrationen, die zur Lichtstreuung verwendet wurden, liegen zwischen 0.2 und 0.005g/L. Die jeweiligen Polymer-Salz-Systeme sind in Tab.B.1 aufgeführt.

Tabelle B.1: Übersicht der Polymer- Lösungsmittelsysteme die zur Lichtstreuung verwendet wurden.

Polymer	Lösungsmittel	Salz	Salzkonzentration / mol/L
PVP26 (Ste02)	DMF	LiBr	10E-3
PVP26-Q (Ste02)	Wasser	NaBr	10E-3
PVP26-C12	CHCl ₃	t-BuABr	5E-5
PVP26-C12	DMF	LiBr	2E-3
PS7 / PS3	THF	-	-
PSS7-Na / PSS3-Na	Wasser	NaBr	10E-3
PSS7-C12 / PSS3-C12	DMF	LiBr	2E-3

B.3 Konzentrationen zu Kap. 3.1.3

Die Konzentrationen der Lösungen aus Kap. 3.1.3 sind in Tab. B.2 zusammengefasst. Zur Reduktion der Goldsäure-haltigen Lösungen wurden zu 1mL der Lösungen 50 μ L einer Reduktionslösung (100 μ L Hydrazin auf 5mL CHCl₃) gegeben.

Tabelle B.2: Konzentrationen zu Kap. 3.1.3.

Konz. PVP26-DS / g/L	Salz	Salzkonz. / mol/L	Beobachtung
0,286 ; 0,194 ; 0,060	t-BuABr	5E-5	löslich
0,229 ; 0,161 ; 0,137 ; 0,118	t-BuABr	1E-4	löslich
0,092	t-BuABr	1E-4	kompaktiert ($R_g = 62nm$)
0,060	t-BuABr	1E-4	ausgefallen
0,4	HAuCl ₄	2E-3	ausgefallen
0,4	HAuCl ₄	1,6E-4	löslich
0,4	HAuCl ₄	1,4E-4	löslich
0,4	HAuCl ₄	4E-4	löslich

B.4 Polymer- und Salzkonzentrationen zu Kap. 4

Die Konzentrationen von DNAC16 (cp) und den jeweiligen Salzen (cs) sind in Tab. B.3 zu finden. Die Lösungen wurden direkt in Lichtstreaküvetten hergestellt indem die Polymerlösung vorgelegt und die Salzlösung zutitriert wurde.

Tabelle B.3: Übersicht der Polymer- und Salzkonzentrationen zu Kap. 4, C16-Br: Hexadecyltrimethylammoniumbromid, t-BuABr: Tetrabutylammoniumbromid

Rg	cp / g/L	cs / mol/L	cp/cs	cp*cs
Methanol 5mmol C16-Br				
55,5	0,0786	5,00E-03	15,7	3,93E-04
55,2	0,0609	5,00E-03	12,2	3,04E-04
54,1	0,0378	5,00E-03	7,57	1,89E-04
49,7	0,0199	5,00E-03	4,0	9,93E-05
Methanol Titration I mit C16-Br				
63,6	0,0851	1,63E-03	52,3	1,38E-04
60,4	0,0605	1,45E-03	41,8	8,76E-05
59,1	0,0359	1,27E-03	28,3	4,55E-05
57,1	0,0293	1,04E-03	28,3	3,04E-05
54,2	0,0247	1,03E-03	23,9	2,55E-05
54,0	0,0272	1,13E-03	23,9	3,08E-05
49,1	0,0247	1,96E-03	12,6	4,85E-05
45,0	0,0226	2,66E-03	8,47	6,01E-05
43,2	0,0209	3,19E-03	6,56	6,69E-05
Methanol Titration II mit C16-Br				
48,6	0,0263	5,00E-03	5,26	1,32E-04
45,0	0,0202	0,0138	1,46	2,80E-04
41,5	0,0155	0,0207	0,753	3,21E-04
38,2	0,0127	0,0268	0,472	3,40E-04
2-Butanol 2.5mmol C16-Br				
26,6	0,0501	2,50E-03	20,0	-
22,7	0,0378	2,50E-03	15,1	-
15,7	0,0255	2,50E-03	10,2	-
2-Butanol 2.5mmol t-BuABr				
22,4	0,0513	2,50E-03	20,5	-
18,2	0,0407	2,50E-03	16,3	-
15,2	0,0256	2,50E-03	10,2	-
Ethanol 2.5mmol C16-Br				
32,0	0,0794	5,00E-03	15,9	-
30,4	0,0583	5,00E-03	11,7	-

Tabelle B.4: Übersicht der einzelnen IPEK / Lösungsmittel Systeme

Komplexe aus	Lösungsmittel	Titration/Mischung
PSS7-Na / PVP47-Q	H_2O / 5mmol/L Natriumphosphatpuffer	Titration
PSS7-Na / PEI	H_2O / 5mmol/L Natriumphosphatpuffer	Titration
PSS7-C12 / PVP26-C12	DMF / 2mmol/L LiBr	Titration
PSS3-C12 / PEI-PEO·HCl	DMF / 2mmol/L LiBr	Titration
DNA-C16 / PEI	Methanol / 5mmol/L C16-Br	Titration
DNA-C16 / PEI	2-Butanol / 2.5mmol/L C16-Br	Titration
DNA-C16 / PEI	Isopropanol	Mischung
PSS3-C12 / PVP47	DMF / 2mmol/L LiBr	Mischung
PSS3-C12 / PAMAM-G5	DMF / 2mmol/L LiBr	Mischung
PSS7-C12 / PEI-PEO	DMF / 2mmol/L LiBr	Titration

B.5 IPEK

Die Komplexlösungen für die Lichtstreuung wurden so angesetzt, dass in den Küvetten immer Polymerkonzentrationen von 5-10mg/L eingestellt wurden. Welche Komplexe in welchem Lösungsmittel hergestellt wurden ist Tabelle B.4 zu entnehmen.

Titration: Die Herstellung der Komplexe erfolgt direkt in den Küvetten für die Lichtstreuung um den Verlust gebildeter Aggregate durch Filtration zu vermeiden. Eine Komponente wird vorgelegt und der Komplexpartner tropfenweise zugegeben. Kurz später wird die Mischung für ca. 1min geschüttelt. Eine weitere Zugabe erfolgte erst nach der Messung in der Lichtstreuung. Die Bestimmung der Zusammensetzung erfolgte gravimetrisch. AFM-Proben wurden in der Regel aus den Lichtstreuoküvetten entnommen, oder parallel hergestellt. Eventuelle Konzentrationsverluste wurden durch Messung der reinen Homopolymerlösungen vor ersten und (im Fall der zugegebenen Komponente) nach der letzten Zugabe bestimmt.

Mischung: Die Mischungsverhältnisse wurden durch einmalige Zugabe in verschiedenen Küvetten hergestellt.

IPEK mit DNA-C16: Die DNA-C16 Lösungen in den verschiedenen Alkoholen wurden, um bei gleicher DNA-Tensidkomplexkonzentration zu arbeiten, aus einer Stammlösung durch Einrotieren und anschließendem Wiederauflösen in den entsprechenden Lösungsmitteln hergestellt. Die Probenlösungen in Isopropanol wurden durch Mischen hergestellt, Methanol und 2-Butanol sind Titrationsexperimente.

C Auswertung der AFM-Bilder der IPEK

AFM-Bilder für die in den Kapitel 7 gezeigten Auswertungen wurden mit $2\mu m$ Kantenlänge, einer Auflösung von 512 Bildpunkten pro Scanlinie und bei einer Oberflächenbelegung von ca. 10-20% aufgenommen. Anschließend wurden die Bilder mit dem Programm SPIP geglättet und der Untergrund (Mica-Oberfläche) auf $0nm$ gesetzt. Die Bilder wurden im ASCII-Format exportiert und mit einem Tabellenkalkulationsprogramm (pro FIT, Quantum Soft) statistisch ausgewertet. Um nur den Höhenzuwachs der Polykationen zu bestimmen und nicht daneben liegende Polykationen mitzuzählen, wurden nur Höhenwerte berücksichtigt, die $2nm$ überschreiten. Die Normierung der Verteilungen erfolgte durch das Verhältnis Anzahl Pixel mit einer Höhe zur Gesamtzahl Pixel mit Werten über $2nm$. Die Längenspolydispersität der Polymere hat nach dieser Methode keinen Einfluss auf das Ergebnis und muss daher nicht berücksichtigt werden. Je Probe wurden mindestens 10 AFM-Bilder ausgewertet.

Die Höheninformation in AFM-Bildern stellt eine Faltung der Höheninformation der Probe mit der Geometrie der AFM-Spitze dar. Abbildung C.1 soll die Diskrepanz zwischen der realen Probe und der Abbildung unter Annahme einer runden Spitze und eines halbkreisförmigen Probenprofils veranschaulichen. Unter diesen Annahmen soll nun abgeschätzt werden, ob der Durchmesser der AFM-Spitze die Auswertung beeinflusst.

Wie schon erwähnt, werden Höheninformationen kleiner $2nm$ nicht berücksichtigt. Es gilt daher:

$$h_{Schwelle} = 2nm \tag{C.1}$$

Die Fläche unter der Abbildung wird zur Vereinfachung daher mit einem rechteckigen Sockel der Höhe $2nm$ und einer noch zu bestimmenden Länge $2a$ und einer halben Ellipse mit den Halbachsen $r_{Probe} - 2nm$ und a angenähert. Die Länge a berechnet sich

nach dem Satz von Pythagoras aus dem Radius der Spitze und der Probe zu:

$$a = \sqrt{(r_{Spitze} + r_{Probe})^2 - (r_{Spitze} + h_{Schwelle})^2} \quad (C.2)$$

Die Fläche der halben Ellipse ist dann gegeben durch:

$$A_{Ellipse/2} = 1/2 \cdot a \cdot (r_{Probe} - h_{Schwelle}) \cdot \pi \quad (C.3)$$

Die Auswertung der AFM-Bilder führte zur Bestimmung der gemittelten Höhe der Moleküle. Diese lässt sich nun auch theoretisch berechnen.

$$\langle h \rangle = \frac{A_{Ellipse/2} + 2a \cdot h_{Schwelle}}{2a} = \frac{1/2 \cdot a \cdot (r_{Probe} - h_{Schwelle}) \cdot \pi + 2a \cdot h_{Schwelle}}{2a} \quad (C.4)$$

$$\langle h \rangle = \pi/4 \cdot (r_{Probe} - h_{Schwelle}) + h_{Schwelle} \quad (C.5)$$

Gleichung C.5 zeigt, dass bei der verwendeten Auswertemethode der Spitzenradius in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Zudem wird unter der Annahme des halb-kreisförmigen Probenprofils ein linearer Zusammenhang zwischen dem Radius der maximalen Probenhöhe und der bestimmten gemittelten Probenhöhe hergestellt. Gleichung C.5 wird bei der Auswertung nicht zur Korrektur der ermittelten Höhenwerte benutzt, da zur Auswertung ein Verhältnis aus den quadrierten Höhenwerten gebildet wird. In dem untersuchten Höhenbereich kann man die Beziehung zwischen r^2 und h^2 bereits linear annähern (s. Abb. C.1, rechts), wodurch ersichtlich wird, dass der Einfluss der Höhenkorrektur vernachlässigt werden kann.

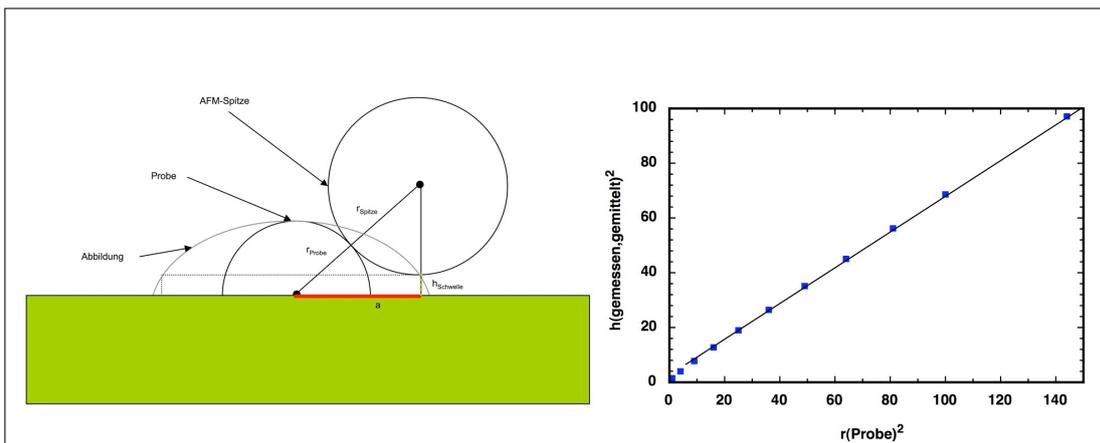


Abbildung C.1: Links: Vereinfachte Darstellung der Verfälschung der Probenoberfläche durch die Spitzengeometrie bei der Abbildung mit einem AFM. Rechts: Zusammenhang zwischen der, unter obigen Annahmen hergeleiteten, realen quadrierten Probenhöhe und der, durch die Höhenauswertung der AFM-Bilder, bestimmten quadrierten Höhe.

D Materialien und Geräte

D.1 Materialien

Chemikalien Alle Chemikalien wurden, wenn nicht anders beschrieben, bei den Herstellern Sigma-Aldrich, Merck und Fisher Scientific in den Qualitäten „zur Analyse“ oder „reinst“ bezogen und verwendet wie erhalten.

Lithiumbromid Bei Komplexierungen in DMF verwendetes Lithiumbromid wurde „wasserfrei 99.9999%“ in Ampullen von Sigma-Aldrich (Best. Nr. 429465) bezogen und sofort nach dem Öffnen vollständig verbraucht.

Milli-Q Wasser Alle wässrigen Lösungen wurden mit Milli-Q Wasser hergestellt. Das Milli-Q Wasser wurde aus Leitungswasser mit Hilfe eines Elix 10 Wasseraufbereitungssystems gewonnen, an das ein auf dem Umkehr-Osmose-Prinzip arbeitendes Milli-Q Filtersystem (ausgestattet mit vier Patronen: 1 Super-C Aktivkohlepatrone, 2 Ion-Exchange Patronen und 1 Organex-Q Patrone) angeschlossen ist, alles von der Firma Millipore, Schwalbach.

PAMAM-G5-Dendrimere Die PAMAM-G5-Dendrimere (Chargennummer: 11430 TD, $M_w = 28000 \text{ g/mol}$, $R_{h,z-1} = 3,42 \text{ nm}$ in 5mM Natriumphosphatpuffer, $R_{h,z-1} = 3,42 \text{ nm}$ in DMF/LiBr (Stö07)) wurden von der Firma Dendritech (Midland, MI) hergestellt und in Form einer ca. 5% -igen Lösung in Methanol über Sigma-Aldrich bezogen. Zum Lösen in DMF wurde die methanolische Lösung eingedampft, der Rückstand mit DMF überschichtet und über Nacht bei 70-100°C in den Trockenschrank gestellt.

Poly(2-vinylpyridin)-Bürste PVP26 Die Poly(2-vinylpyridin)-Bürste PVP26 wurde von Dr. Tim Stephan im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert (Ste02). $M_{n,PVP-MM} = 2848$, $P_{n,PVP-MM} = 25.5$ (MALDI-TOF-MS), $PD = 5.3$ (GPC).

Poly(2-vinylpyridin)-Bürste PVP47 Die Poly(2-vinylpyridin)-Bürste PVP47 wurde von Dr. Tim Stephan im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert (Ste02). $M_{n,PVP-Makromonomer} = 5078$, $P_{n,PVP-Makromonomer} = 46.7$ (MALDI-TOF-MS), $PD = 3.9$ (GPC).

Poly(ethylenimin)-Bürsten: PEI und PEI-PEO Die PEI bzw. PEI-PEO-Bürste wurde von D. Störkle synthetisiert und ist in (Stö07, Anhang C.3, S. 186) ausführlich charakterisiert.

Polystyrol-Bürste PS3 Die Polystyrol-Bürste PS3 wurde im Rahmen wie bereits beschrieben synthetisiert.

Polystyrol-Bürste PS7 Die Polystyrol-Bürste PS7 wurde von Dr. Adrian Strack im Rahmen seiner Dissertstion aus Makromonomeren mit Styrolendgruppe synthetisiert und fraktioniert (Str00). $M_{n,PS-Makromonomer} = 4450$, $P_{n,PS-Makromonomer} = 43$ (MALDI-TOF-MS); $M_{w,Bürste} = 4.12 \cdot 10^6 g/mol$ (SLS in THF, $dn/dc = 0.193 mL/g$ (Die74)).

pUC19-supercoiled-DNA Die pUC19-supercoiled-DNA wurde von der Firma Elim-Biopharmaceuticals bezogen. Es handelt sich dabei um Plasmid-DNA die aus Escherichia coli Bakterien isoliert wird. Laut Hersteller ist der Anteil an sc(supercoiled)-DNA höher als 90% (Bestimmt durch Gel-Elektrophorese). pUC19-sc DNA ist aus 2686 Basenpaaren aufgebaut (Adenin: 659, Cytosin: 684, Guanin; 677, Thymin: 666). Die Konturlänge beträgt (bei $0.34 nm/Basenpaar$ (Fis96)) $913.2 nm$, die Momasse $1.66 \cdot 10^6 g/mol$ und die Masse pro Mol negativer Ladungen (Phosphordiestergruppe) $309.6 g$. Die Charakterisierung mittels SLS und DLS ist (Stö07) entnommen und in Tabelle D.1 gezeigt.

D.2 Geräte

AFM Die gezeigten AFM-Bilder wurden an einem an einem Nanoscope IIIa (Multi-mode) AFM-Mikroskop (Veeco Instruments, Santa Barbara, CA, USA) aufgenommen,

das im Tapping Mode betrieben wurde. Es kamen Silicium-Spitzen mit einer ungefähren Resonanzfrequenz von $300kHz$ (Nanosensors, Wetzlar-Blankenfeld, Deutschland) zum Einsatz.

Elementaranalysen Die Elementaranalysen wurden bei „Mikroanalytisches Labor Pascher“ in Remagen-Bandorf in Auftrag gegeben.

Lichtstreuung Die Lichtstreuungsmessungen wurden alle bei 20°C durchgeführt. Die statischen Messungen wurden ausschließlich an einer Anlage gemessen, die mit einem Helium-Neon-Laser (JDS Uniphase 1145p-3083, Wellenlänge $632.8nm$, Leistung 25 mW) ausgestattet ist. Die Detektionseinheit besteht aus einem Goniometer ALV-SP-86, einem ALV/High QEAPD Avalanche-Photodioden / Faseroptikdetektionssystem und dem Digital Korrelator / Strukturator ALV-3000, alles von der Firma ALV, Langen. Dynamische Messungen wurden, neben der oben beschriebenen, auch an einer Anlage aus einem Goniometer SP-125 mit ALV/SO-SIPD Single Photon Detector (Lichtwellenleiter-Optik), einem ALV-5000/EPP/60X0 Multitau Realtime Digital Correlator, alles von der Firma ALV, Langen, und einem Argon-ionen-Laser (SpectraPhysics Stabilität 2060-4S, Wellenlänge $514.5nm$, Leistung $500mW$) durchgeführt.

Neutronenstreuung Die Neutronenstreuung, sowie die Aufbereitung der erhaltenen Rohdaten, wurde von Dr. F. Gröhn an der D11 beamline des Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble, Frankreich, bei einer Wellenlänge von $0.6nm$ durchgeführt.

UV Die UV-Vis-Spektren wurden an einem Cary 100 Bio Spektrometer der Firma Varian aufgenommen. Zum Einsatz kamen Quarzglas-Küvetten des Typs 100-QS der Firma Hellma mit einer Schichtdicke 10 mm . Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Tabelle D.1: SLS und DLS an pUC19-sc-DNA aus (Stö07) in $5mM$ Natriumphosphatpuffer (pH7) und $0.1M NaOH$ (pH13).

pH	$M_w/g/mol$	$R_{g,z}$	$R_{h,1/z}$	ρ -Verhältnis
7	$1.66 \cdot 10^6 g/mol$	65.6	43.1	1.5
13	$1.76 \cdot 10^6 g/mol$	33.1	26.8	1.2

Abbildungsverzeichnis

1.1	Bildung stöchiometrischer und unstöchiometrischer Polyelektrolyttensidkomplexe in wässriger Lösung (aus (Mac98))	20
1.2	Mitte: AFM-Bilder zylindrischen IPEK aus dendronisierten Polymerbürsten (Struktur siehe oben) und DNA. Unten: Modell der helical um die Bürsten gewickelten DNA. Entommen aus (Gös02).	22
2.1	Eine Erhöhung der Pfropfdichte bewirkt eine Streckung des Polymerrückgrats	26
2.2	Links: Wirkungsbereiche einzelner Spitze-Probe-Wechselwirkungen, Rechts: Kraft-Abstandskurve bei Annäherung der Spitze an die Probe mit den Bereichen der einzelnen Messmodi	29
2.3	Prinzipielle Funktionsweise eines AFM mit Lichtzeiger Detektion (im <i>tappingTM mode</i>)	30
3.1	Schematische Synthese der Poly(2-Vinylpyridinium)bürsten-Tensidkomplexe.	38
3.2	Statischer Zimplot für PVP26-C12 in Chloroform unter Zusatz von 5e-5g/mol t-BuABr (dn/dc=0.086mL/g).	39
3.3	Veranschaulichung der Lichtstreuungsergebnisse. Im Gegensatz zu dem Polyelektrolyten liegen das reine PVP26 und der Tensidkomplex entlang der Hauptkette eher gestaucht vor.	40
3.4	Daten der Kleinwinkel-Neutronenstreuung für PVP26-Q (schwarz) und PVP26-C12 (grau) in D_2O , bzw. $CDCl_3$ in doppellogarithmischer Auftragung der Intensität gegen den Streuvektor.	41
3.5	Modell für PVP26-Q im Vergleich mit PVP26-C12, die Umsetzung mit dem Tensid führt zu einer Streckung entlang der Seitenketten, aber auch zu einer leicht erhöhten Flexibilität entlang des Rückgrats.	42
3.6	Links: Radiale Paarverteilungsfunktion und rechts: Daraus errechnetes Dichteprofil für PVP26-Q (schwarz) und PVP26-C12 (grau).	42
3.7	Links: Kombination der statischen Lichtstreuung (rot, dn/dc=0.081mL/g) und der Kleinwinkelneutronenstreuung für PVP26-C12, $C = 2g/L$. Rechts: Holtzer-Auftragung zur Ermittlung der Masse pro Länge	43
3.8	AFM Aufnahmen nach spincasting auf Mica, Größe: 2 μ m. Links: PVP26-Q aus Wasser Rechts: PVP26-C12 aus 2-Butanol	45

3.9	Links: Häufigkeitsverteilung der Konturlängen von PVP26-Q (blau) und PVP26-C12 (rot). Rechts: Mittlerer Fadenendenabstand in Abhängigkeit von der Persistenzlänge für auf die Oberfläche projizierte Moleküle ($\langle R_{proj} \rangle$, gestrichelte Linie) und eine ideale 2-dimensionale Lösung ($\langle R_{2D} \rangle$, durchgezogene Linie). Raute: $\langle R_{AFM} \rangle$ für PVP26-Q; Kreis: $\langle R_{AFM} \rangle$ für PVP26-C12.	46
3.10	Links: AFM-Abbildung von PVP26-Q auf unbehandeltem Mica. Rechts: PVP26-Q auf einer Mica Oberfläche die vor der Adsorption mit Magnesiumchlorid-Lösung behandelt wurde.	48
3.11	Auftragung des Fadenendenabstandes einzelner Moleküle gegen deren Konturlänge, rot ist der Fit für die Persistenzlänge nach dem wormlike-chain Model. Links: PVP26-Q, $l_{p,AFM,fit} = 21.1nm$, rechts: PVP26-C12 $l_{p,AFM,fit} = 30.2nm$, die gestrichelte Linie zeigt den hypothetischen Fit mit der aus der Neutronenstreuung erhaltenen Persistenzlänge.	48
3.12	Oben: Schema der Beladung von PVP26-C12 mit Goldsäure. Unten: Fotos von den einzelnen Stufen ($c(\text{PVP26-C12})=0.4g/L$, $c(\text{HAuCl}_4)=4E-4g/L$).	50
3.13	Links: blaue Lösung, Kantenlänge $2\mu m$. Rechts: pinke Lösung, Kantenlänge $4\mu m$	50
3.14	Schematische Darstellung des Ausfallpunktes von PVP26-C12 bei Salzzugabe in Chloroform. Bei Zugabe von t-BuABr in der Lichtstreuung (rot) und bei Zugabe von HAuCl_4 (schwarz) beobachtet.	50
3.15	Zimpolt von PSS7-C12 in DMF (2mmol LiBr), $M_{w,app} = 8.59 \cdot 10^6 g/mol$, (nicht korrigiert: $dn/dc=0.1ml/g$)	53
3.16	AFM-Bilder von PSS7-Na (links) und PSS7-C12 (rechts) auf Mica (spinning aus Wasser, bzw. DMF), Kantenlänge $3\mu m$	53
4.1	Beispiel der Löslichkeit eines in neutraler Lösung hergestellten DNA-Tensidkomplexes in einer Wasser-Alkohol-Mischung (nach: (Ser99a)).	55
4.2	Bei der Umsetzung mit kationischen Tensiden fällt der DNA-Tensidkomplex aus und soll im Anschluss in einem organischen Lösungsmittel molekular löslich sein.	56
4.3	DNA-C16-07-a adsorbiert aus 2-Butanol. Links: $c=1\mu g/mL$, Rechts: $c=0.1\mu g/mL$	57
4.4	pUC19 DNA adsorbiert auf Mica aus Wasser/ $MgCl_2$	58
4.5	Bei pH13 hergestellter DNA-C16-Komplex aus Ethanol, Links: $c=1\mu g/mL$, Rechts: $c=0,1\mu g/mL$	59
4.6	Zimm-Auftragungen von DNA-C16 (bei pH13 synthetisiert) in den reinen Alkoholen. Oben links: Ethanol, rechts: Isopropanol, unten: 2-Butanol.	61
4.7	Statische Lichtstreuung mit Salz in Methanol	62
4.8	Statische Lichtstreuung mit Salz. Links 2-BuOH mit t-BuABr, rechts 2-BuOH mit C16-Br	62
4.9	$R_{g,z,app}$ in Methanol, Ethanol und 2-Butanol unter Zusatz von Salz gegen c_p/c_s . Für Ethanol und 2-Butanol sind die $R_{g,z,app}$ in den reinen Lösungsmitteln mit eingezeichnet, da nur ein kleiner Bereich in c_p/c_s abgedeckt wurde.	64
4.10	$R_{g,z,app}$ von DNA-C16 in Methanol unter Zusatz von Trimethylhexadecylammoniumbromid (C16) links: gegen $c_p \cdot c_s$, rechts: c_p/tc_s	65

5.1	AFM-Abbildung einer bei pH=7 hergestellten Komplexlösung der Zusammensetzung ca. 0.7w% PSS3-Na auf Mica.	71
5.2	Komplexierung von PSS7-Na mit PVP26-Q und PEI in Wasser. Aufgetragen ist das konzentrationsnormierte Molekulargewicht gegen den Gewichtsbruch PSS7-Na. Rechts: Vergrößerung des Anfangsbereichs	72
5.3	Komplexierung von PSS7-Na mit PVP26-Q und PEI in Wasser. Aufgetragen ist der R_g (links), oder R_h (rechts), der Mischung gegen den Gewichtsbruch PSS7-Na.	72
5.4	Komplexierung von PSS7-Na mit PVP26-Q und PEI in Wasser. Aufgetragen ist das ρ -Verhältnis der Mischung gegen den Gewichtsbruch PSS7-Na	72
5.5	Komplexierung von PSS7-Na mit PVP26-Q und PEI in Wasser. Aufgetragen ist $M_{w,app} \cdot (dn/dc)^2$ gegen den Molenbruch an Sulfonatgruppen. Rechts: Vergrößerung des Anfangsbereichs	73
5.6	Komplexierung von PSS7-Na mit PVP26-Q und PEI in Wasser. Aufgetragen ist der R_g (links), oder R_h (rechts), der Mischung gegen den Molenbruch an Sulfonatgruppen.	73
5.7	Komplexierung von PSS7-Na mit PVP26-Q und PEI in Wasser. Aufgetragen ist das ρ -Verhältnis der Mischung gegen den Molenbruch an Sulfonatgruppen.	73
5.8	$M_{w,app} \cdot (dn/dc)^2$ und $R_{g,z,app}$ der Komplexlösungen bei Komplexierung von PSS7-C12 mit PVP26-C12 in DMF, bzw. PSS7-Na mit PVP26-Q in Wasser	77
5.9	$R_{g,z,app}$ (links) und R_h (rechts) der Komplexlösungen bei Komplexierung von PSS7-C12 mit PVP26-C12 in DMF, bzw. PSS7-Na mit PVP26-Q in Wasser	77
5.10	Komplexierung von PSS7-C12 mit PVP26-C12 in DMF und PSS7-Na mit PVP26-Q in Wasser. Aufgetragen ist das ρ -Verhältnis der Mischung gegen den Molenbruch an Sulfonatgruppen.	77
5.11	AFM-Bilder der Komplexierung von PSS3-C12 mit PVP26-C12 in DMF; oben links: $w(PSS3 - C12) = 0.9$, oben rechts: $w(PSS3 - C12) = 0.8$, unten links: $w(PSS3 - C12) = 0.7$, unten rechts: $w(PSS3 - C12) = 0.1$	78
5.12	AFM von in DMF hergestellten IPEK aus PSS3-C12 und PEI-PEO·HCl. Links: Massenüberschuss PEI-PEO, rechts: Massenüberschuss PSS3-C12, Kantenlänge $0.5\mu m$	80
5.13	$M_{w,app} \cdot (dn/dc)^2$ und $R_{g,z,app}$ der Komplexlösungen bei einer Komplexierung von PSS3-C12 mit PEI-PEO·HCl in DMF, für die Berechnung der x-Achse wurde angenommen, dass PEI-PEO durch die zugegebene HCl vollständig protoniert wurde (Stö07).	81
5.14	Schematische Darstellung der IPEK-Bildung zwischen hochgeladenen Polyelektrolyt-Bürsten.	83
6.1	$M_{w,app}$ und $R_{g,z,app}$ der Komplexlösungen bei einer Komplexierung von DNA-C16 mit PEI DNA-C16 mit PEI in verschiedenen Alkoholen, aufgetragen gegen unterschiedliche Mischungsverhältnisse.	86

6.2	$R_{h,z^{-1}}$ und ρ Verhältnisse der Komplexlösungen bei der Komplexierung von DNA-C16 mit PEI in verschiedenen Alkoholen, aufgetragen gegen unterschiedliche Mischungsverhältnisse. Die Daten von vorgelegtem DNA-C16 in Methanol sind aufgrund des direkten, sehr starken Anstiegs der Werte nicht aufgenommen.	86
7.1	Links: M_w, app , rechts: $R_{g,z,app}$ der Mischung von PSS3-C12 mit PVP26-C12 in DMF (verwendetes $dn/dc = 0.1mL/g$).	91
7.2	$R_{h,z^{-1}}$ der Mischung von PSS3-C12 mit PVP26-C12 in DMF	91
7.3	Titrationsskurve bei Zugabe von HCl zu einer Mischung der Zusammensetzung $w(PSS3-C12)=0.5$. Links: M_w, app , rechts: $R_{g,z,app}$ (verwendetes $dn/dc = 0.1mL/g$)	91
7.4	$M_w, app \cdot (dn/dc)^2$ und $R_{g,z,app}$ der Komplexlösungen bei einer Komplexierung von PSS7-C12 mit PAMAM in DMF. Links ist der Verlauf der hypothetischen Homopolymermischung in schwarz mit eingezeichnet. . .	93
7.5	$R_{h,z^{-1}}$ und ρ -Verhältnis der Komplexlösungen bei einer Komplexierung von PSS7-C12 mit PAMAM in DMF	93
7.6	Höhenverteilungen und exemplarische AFM-Höhenbilder der Komplexe aus PSS7-C12 und PAMAM bei verschiedenen Zusammensetzungen oben: $w(PSS7 - C12) = 1$, mittig: $w(PSS7 - C12) = 0.89$, unten: $w(PSS7 - C12) = 0.67$	95
7.7	Höhenverteilungen und exemplarische AFM-Höhenbilder der Komplexe aus PSS7-C12 und PAMAM bei verschiedenen Zusammensetzungen oben: $w(PSS7 - C12) = 0.47$, mittig: $w(PSS7 - C12) = 0.44$, unten: $w(PSS7 - C12) = 0.29$	96
7.8	Höhenverteilung und ein exemplarisches AFM-Höhenbild bei $w(PSS7 - C12) = 0.06$	97
7.9	Links: Verlauf der Population der einzelnen Höhenintervalle mit der Zusammensetzung. Rechts: Auftragung der aus den Höhenverteilungen errechneten mittleren Höhen gegen den Gewichtsbruch an PSS7-C12 mit linearer Extrapolation auf $w(PSS7-C12)$ gegen 0 zur Bestimmung einer theoretischen gemittelten Maximalhöhe.	97
7.10	Schematische Darstellung der aus PAMAM-G5 und PSS7-C12 gebildeten IPEK.	99
7.11	Berechnete Dichte der Komplexe bei maximaler Beladung mit PAMAM bei zwei Höhen ($6.7nm$ und $15.8nm$) gegen die Länge der Halbachse a bei halb-ellipsoidalem Probenprofil.	101
7.12	Links: Polystyrolsulfonat-Tensidkomplex, rechts: Ethylenoxid-gegraftete Polyethylenimin-Bürsten	102
7.13	AFM-Bilder der Ausgangskomponenten auf Mica, je $1.5\mu m$ Kantenlänge nach spincasting aus DMF. Links: PSS3-C12 Rechts: PEI-PEO	103
7.14	Höhenverteilungen und exemplarische AFM-Höhenbilder der Komplexe aus PSS3-C12 und PEI-PEO-Bürsten oben: $w(PEI - PEO) = 0.00$, mittig: $w(PSS7 - C12) = 0.33$, unten: $w(PEI - PEO) = 0.70$	104
7.15	Höhenverteilungen und exemplarische AFM-Höhenbilder der Komplexe aus PSS3-C12 und PEI-PEO-Bürsten $w(PEI - PEO) = 0.87$	105

7.16	Links: Verlauf der Population der einzelnen Höhenintervalle mit der Zusammensetzung. Rechts: Aus den AFM-Bildern bestimmte mittlere Höhen gegen die Zusammensetzung	105
7.17	AFM von Co-Adsorption (links) und Mischung mit anschließender Adsorption von PSS3-C12 und PEI-PEO aus DMF (rechts) auf Mica. Kantenlänge $0.5\mu m$, Mischungsverhältnis: $w(PEI - PEO) \approx 0.3$	106
7.18	Streuverhalten der Komplexe, die bei der Komplexierung von PSS3-C12 mit niedriggeladenem PEI-PEO (hier PMM-PEI-PEO genannt) erhalten werden. Links: Konzentrationsnormierte (auf $q = 0$ extrapolierte) Rayleigh-Verhältnisse der Streuintensität der Komplexe bezogen auf die jeweilige Streuintensität einer Homopolymermischung. Rechts: Verlauf des $R_{g,z,app}$ in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung, aus (Stö07).	107
8.1	Schematische Gegenüberstellung der IPEK-Bildung zwischen hochgeladenen Polyelektrolyt-Bürsten und zylindrischen IPEK aus PEI-PEO-Bürsten (rot-grün) und PSS3-C12-Bürsten (blau).	113
A.1	Schematische Darstellung der Synthesen von anionischen und kationischen PE-Bürsten-Tensidkomplexen	115
A.2	Anionische Synthese der Makromonomere am Beispiel der Polymerisation von 2-Vinylpyridin	116
A.3	Schonende Umsetzung von Polystyrol zu Poly(styrolsulfonat) mit Acetanhydrid und Schwefelsäure	118
A.4	Links: in rot ist die Reaktionslösung nach Komplexierung bei pH13 (Konzentration nicht bestimmt), schwarz die Reaktionslösung nach Komplexierung bei pH7 ($c = 75\mu g/mL$, Ansatz DMA-C16-07-b) Rechts: Umsetzung bei pH 13 (rot: Ethanol, $26\mu g/mL$; grün: Isopropanol, $31\mu g/mL$; blau: 2-Butanol, $15\mu g/mL$). Alle Konzentrationsannahmen wurden unter der Annahme von ds-DNA berechnet (Sin94).	121
C.1	Links: Vereinfachte Darstellung der Verfälschung der Probenoberfläche durch die Spitzengeometrie bei der Abbildung mit einem AFM. Rechts: Zusammenhang zwischen der, unter obigen Annahmen hergeleiteten, realen quadrierten Probenhöhe und der, durch die Höhenauswertung der AFM-Bilder, bestimmten quadrierten Höhe.	128

Tabellenverzeichnis

2.1	Vor- und Nachteile der einzelnen Routen zur Synthese von Kammpolymeren	26
3.1	Übersicht über die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung an PVP26 (DMF/LiBr), PVP26-Q (H ₂ O/NaBr) und PVP26-C12 (CHCl ₃ /t-BuABr). Die Molmassen von PVP26-Q und PVP26-C12 wurden aus der von T. Stephan bestimmten Molmasse berechnet (Ste02).	39
3.2	Durch statistische Bildanalyse erhaltenen Werte für l_n , R_{AFM} für PVP-Q und PVP-DS.	45
3.3	Aus Abbildung 3.9 erhaltene Persistenzlängen ($l_{p,AFM}$) für den Polyelektrolyten und den Tensidkomplex im Vergleich mit den aus der Neutronenstreuung bestimmten ($l_{p,SANS}$).	47
3.4	Übersicht über die Molmassen der Seitenketten und die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung an den Polymerbürsten der PS3- und PS7-Serie (PS: Polystyrol-, PSSx-Na: Poly(styrolsulfonat)- PSSx-C12:Tensidkomplex-Bürste)	52
4.1	Dynamische Lichtstreuung an (DNA-C16-07-a) um die Löslichkeit in den Lösungsmitteln zu testen	56
4.2	Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung an DNA-C16 in Ethanol, Isopropanol und 2-Butanol ohne Fremdsalzzugabe	61
5.1	Charakteristika der zur Komplexierung in Wasser verwendeten Polyelektrolyte	70
5.2	Vergleich der Ladungsstöchiometrie (ausgedrückt durch das Verhältnis P^-/N^+ bzw. S^-/N^+) der in Wasser gebildeten Komplexe, in Klammern: Anzahl Ladungen pro nm	75
5.3	Vergleich der Ladungsstöchiometrie (ausgedrückt durch das Verhältnis S^-/N^+) der in Wasser gebildeten Komplexe mit den in DMF gebildeten, in Klammern: Anzahl Ladungen pro nm	76
5.4	Die aus der statischen Lichtstreuung ermittelten $R_{g,z,app}$ für die Komplexierung von hochgeladenem PEI-PEO mit PSS3-C12	81
5.5	Zusammung der Komplexstöchiometrien der IPEK aus Kapitel 5 (ausgedrückt durch das Verhältnis S^-/N^+).	83
7.1	Berechnete Seitenkettenmolmassen der PSS7-Bürste	99
7.2	Die aus der statischen Lichtstreuung ermittelten $R_{g,z,app}$ für die Komplexierung von niedriggeladenem PEI-PEO mit PSS3-C12	107

B.1	Übersicht der Polymer- Lösungsmittelsysteme die zur Lichtstreuung verwendet wurden.	124
B.2	Konzentrationen zu Kap. 3.1.3.	124
B.3	Übersicht der Polymer- und Salzkonzentrationen zu Kap. 4, C16-Br: Hexadecyltrimethylammoniumbromid, t-BuABr: Tetrabutylammoniumbromid	125
B.4	Übersicht der einzelnen IPEK / Lösungsmittel Systeme	126
D.1	SLS und DLS an pUC19-sc-DNA aus (Stö07) in 5mM Natriumphosphatpuffer (pH7) und 0.1M NaOH (pH13).	131

Literaturverzeichnis

- Ani05** R. R. ANIS UND K. R. KARSCH, **2005** ‘The future of drug eluting stents’. In *Heart* 585–588.
- Ant94a** M. ANTONIETTI, J. CONRAD UND A. THÜNEMANN, **1994** ‘Polyelectrolyte-Surfactant Complexes: A New Type of Solid, Mesomorphous Material’. In *Macromolecules* 27:6007–6011.
- Ant94b** M. ANTONIETTI UND C. F. J. FAUL, **1994** In *Advanced Materials* 15:673.
- Ant95** M. ANTONIETTI, S. FÖRSTER UND M. ZISENIS, **1995** ‘Solution Viscosity of Polyelectrolyte-Surfactant Complexes: Polyelectrolyte Behavior in Nonaqueous Solvents’. In *Macromolecules* 28:2270–2275.
- Ant96** M. ANTONIETTI UND M. MASKOS, **1996** ‘Fine-Tuning of Phase Structures and Thermoplasticity of Polyelectrolyte-Surfactant Complexes: Copolymers of Ionic Monomers with N-Alkylacrylamides’. In *Macromolecules* 29 (12):4199–4205.
- Bak96** K. N. BAKEEV, Y. M. SHU, A. B. ZEZIN, V. A. KABANOV ET AL., **1996** ‘Structure and Properties of Polyelectrolyte-Surfactant Nonstoichiometric Complexes in Low-Polarity Solvents’. In *Macromolecules* 29:1320–1325.
- Bar96** J. BARRAT UND J. JOANNY, **1996** ‘Theory of Polyelectrolyte Solutions’. In *Arxiv preprint cond-mat/9601022* .
- Bie97** A. BIELINSKA, J. KUKOWSKA-LATALLO UND J. BAKER JR, **1997** ‘The interaction of plasmid DNA with polyamidoamine dendrimers: mechanism of complex formation and analysis of alterations induced in nuclease sensitivity and transcriptional activity of the complexed DNA.’ In *Biochim Biophys Acta* 1353 (2):180–90.
- Bin82a** G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER UND E. WEIBEL, **1982** ‘Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy’. In *Physical Review Letters* 49 (1):57–61.
- Bin82b** G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER UND E. WEIBEL, **1982** ‘Tunneling through a controllable vacuum gap’. In *Applied Physics Letters* 40 (2):178–180.
- Bin86** G. BINNIG, C. QUATE UND C. GERBER, **1986** ‘Atomic Force Microscope’. In *Physical Review Letters* 56 (9):930–933.

- Blo96** V. BLOOMFIELD, **1996** 'DNA condensation'. In *Curr Opin Struct Biol* 6 (3):334–41.
- Boe04** S. BOECKLE, K. VON GERSDORFF, S. VAN DER PIEPEN, C. CULMSEE ET AL., **2004** 'Purification of polyethylenimine polyplexes highlights the role of free polycations in gene transfer'. In *The Journal of Gene Medicine* 6 (10):1102–1111.
- Bor97** M. BORKOVEC UND G. KOPER, **1997** 'Proton Binding Characteristics of Branched Polyelectrolytes'. In *Macromolecules* 30 (7):2151–2158.
- Bör01** H. BÖRNER, K. BEERS, K. MATYJASZEWSKI, S. SHEIKO ET AL., **2001** 'Synthesis of molecular brushes with block copolymer side chains using atom transfer radical polymerization'. In *Macromolecules* 34 (13):4375–4383.
- Bot98** L. A. BOTTOMLEY, **1998** In *Anal Chem* 70:425R.
- Cla03** J. P. CLAMME, J. AZOULAY UND Y. MELY, **2003** 'Monitoring of the Formation and Dissociation of Polyethylenimine/DNA Complexes by Two Photon Fluorescence Correlation Spectroscopy'. In *Biophysical Journal* 84 (3):1960–1968.
- Col98** R. J. COLTON, A. ENGEL, J. E. FROMMER, H. E. GAUB ET AL., **1998** Procedures in Scanning Probe Microscopies. John Wiley and Sons Chichester.
- Dau94** H. DAUTZENBERG, W. JÄGER, J. KÖTZ, B. PHILLIPP ET AL., **1994** Polyelectrolytes. Carl Hanser Verlag München.
- Dau00** H. DAUTZENBERG, **2000** 'Light Scattering Studies on Polyelectrolyte Complexes'. In *Macromolecular Symposium* 162:1–21.
- Dau04** H. DAUTZENBERG UND G. ROTHER, **2004** 'Response of Polyelectrolyte Complexes to Subsequent Addition of Sodium Chloride: Time-Dependent Static Light Scattering Studies'. In *Macromolecular Chemistry and Physics* 205:114–121.
- Def99** A. DEFFIEUX UND M. SCHAPPACHER, **1999** 'Synthesis and characterization of star and comb polystyrenes using isometric poly (chloroethyl vinyl ether) oligomers as reactive backbone'. In *Macromolecules* 32 (6):1797–1802.
- Die74** W. DIETRICH UND A. BASCH, **1974** In *Angewandte Makromolekulare Chemie* 40/41:159.
- Dja02** R. DJALALI, **2002** Amphiphile, zylindrische Bürsten als Template zur Bildung metallischer Nanostrukturen. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Dob05** A. V. DOBRYNIN UND M. RUBINSTEIN, **2005** 'Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces'. In *Progress in Polymer Science* 30:1049–1118.
- DS00** S. DE SMEDT, J. DEMEESTER UND W. HENNINK, **2000** 'Cationic Polymer Based Gene Delivery Systems'. In *Pharmaceutical Research* 17 (2):113–126.

- Dun03** R. DUNCAN, **2003** 'The Dawning era of polymer therapeutics'. In *Nature Reviews - Drug Discovery* 2:347–360.
- Dus03** S. DUSCHNER, **2003** Zylindrische Polyelektrolytbürsten-Tensid-Komplexe. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Dus06** S. DUSCHNER, F. GRÖHN UND M. MASKOS, **2006** 'Cylindrical polyelectrolyte-comb-surfactant complexes'. In *Polymer* 47:7391–7396.
- Dzi95** P. DZIEZOK, S. SHEIKO, M. SCHMIDT UND M. MOLLER, **1995** 'Cylindrical Molecular Brushes'. In *Angewandte Chemie International Edition* 36:2812.
- Eli97** H. ELIAS, **1997** An introduction to polymer science. VCH Weinheim.
- Fau03** C. FAUL UND M. ANTONIETTI, **2003** 'Ionic Self-Assembly: Facile Synthesis of Supramolecular Materials'. In *Advanced Materials* 15 (9):673–683.
- Fei87** L. A. FEIGIN UND D. I. SVERGUN, **1987** Structure analysis by small angle X-ray and neutron scattering. Plenum Press New York.
- Fis96** D. FISHMAN UND G. PATTERSON, **1996** In *Biopolymers* 38:535.
- Gal06** M. O. GALLYAMOV, S. G. STARODUBTSEV UND A. R. KHOKHLOV, **2006** 'Synthesis and SFM Study of Comb-Like Poly(4-vinylpyridinium) Salts and Their Complexes with Surfactants'. In *Macromolecular Rapid Communications* 27:1048–1053.
- Gal07** M. O. GALLYAMOV, S. G. STARODUBTSEV, T. P. BRAGINA, L. V. DUBROVINA ET AL., **2007** 'Conformational Behaviour of Comb-Like Poly(4-vinylpyridinium) Salts and their Complexes with Surfactants in Solution and on a Flat Surface'. In *Macromolecular Chemistry and Physics* 208:164–174.
- Gen02** S. GENERAL UND M. ANTONIETTI, **2002** 'Supramolekulare Organisation von Oligopeptiden durch Komplexierung mit Tensiden'. In *Angewandte Chemie* 114 (16):3081–3084.
- God86** E. D. GODDARD, **1986** 'Polymer-surfactant interaction. II: Polymer and surfactant of opposite charge'. In *Colloids and Surfaces* 19:301.
- God01** W. GODBEY UND A. MIKOS, **2001** 'Recent progress in gene delivery using non-viral transfer complexes.' In *J Control Release* 72 (1-3):115–25.
- Gol99** R. GOLAN, L. PIETRASANTA, W. HSIEH UND H. HANSMA, **1999** 'DNA toroids: stages in condensation'. In *Biochemistry* 38 (42):14069–14076.
- Gös02** I. GÖSSL, L. SHU, A. D. SCHLÜTER UND J. P. RABE, **2002** 'Molecular Structure of Single DNA Complexes with Positively Charged Dendronized Polymers'. In *Journal of the American Chemical Society* 124:6860–6865.
- Grö04** F. GRÖHN UND K. FISCHER, **2004**. persönliche Mitteilung.
- Haa06** R. HAAG UND F. KRATZ, **2006** 'Polymer Therapeutics : Concepts and Applications'. In *Angewandte Chemie International Edition* 45:1198–1215.

- Han06** S. HANSKI, N. HOUBENOV, J. RUOKOLAINEN, D. CHONDRONICOLA ET AL., **2006** 'Hierarchical Ionic Self-Assembly of Rod-Comb Block Copolypeptide-Surfactant Complexes'. In *Biomacromolecules* 7:3379–3384.
- Hay83** K. HAYAKAWA, J. P. SANTERRE UND J. C. T. KWAK, **1983** 'Study of Surfactant-Polyelectrolyte Interactions. Binding of Dodecyl- and Tetradecyltrimethylammonium Bromide by Some Carboxylic Polyelectrolytes'. In *Macromolecules* 16:1642–1645.
- Hil06** H. HILDEBRAND, N. BLANCHEMAIN, G. MAYER, F. CHAI ET AL., **2006** 'Surface coatings for biological activation and functionalization of medical devices'. In *Surface and Coatings Technology* 200:6318 – 6324.
- Hol55** A. J. HOLTZER, **1955** 'Interpretation of the Angular distribution of the Light Scattered by a Polydisperse System of Rods'. In *Journal of Polymer Science* 17:432–434.
- Hub93** K. HUBER, **1993** 'Calcium-induced shrinking of polyacrylate chains in aqueous solution'. In *The Journal of Physical Chemistry* 97 (38):9825–9830.
- Ike98** Y. IKEDA, M. BEER, M. SCHMIDT UND K. HUBER, **1998** 'Ca²⁺ and Cu²⁺ Induced Conformational Changes of Sodium Polymethacrylate in Dilute Aqueous Solution'. In *Macromolecules* 31 (3):728–733.
- Ikk02** O. IKKALA UND G. TEN BRINKE, **2002** 'Functional Materials Based on Self-Assembly of Polymeric Supramolecules'. In *Science* 295:2407 – 2409.
- Isr85** J. ISRAELACHVILI, **1985** Intermolecular and Surface Forces with Applications to Colloidal and Biological Systems. Academic Press.
- Kab85** V. KABANOV, A. ZEZIN, V. IZUMRUDOV, T. BRONICH ET AL., **1985** 'Co-operative Interpolyelectrolyte Reactions'. In *Makromol Chem, Suppl* 13:137–155.
- Kab95** A. KABANOV UND V. KABANOV, **1995** 'DNA Complexes with Polycations for the Delivery of Genetic Material into Cells'. In *Bioconjugate Chemistry* 6 (1):7–20.
- Kab00** V. A. KABANOV, V. G. SERGEYEV, O. A. PYSHKINA, A. A. ZINCHENKO ET AL., **2000** 'Interpolyelectrolyte Complexes Formed by DNA and Astramol Poly(propylene imine) Dendrimers'. In *Macromolecules* 33:9587–9593.
- Kar97** N. KARIBYANTS, H. DAUTZENBERG UND H. COLFEN, **1997** 'Characterization of PSS/PDADMAC-co-AA Polyelectrolyte Complexes and Their Stoichiometry Using Analytical Ultracentrifugation'. In *Macromolecules* 30 (25):7803–7809.
- Kir01** R. KIRCHEIS, L. WIGHTMAN, A. SCHREIBER, B. ROBITZA ET AL., **2001** 'Polyethylenimine/DNA complexes shielded by transferrin target gene expression to tumors after systemic application'. In *Gene Therapy* 8 (1):28–40.

- Kom02** A. S. KOMOLOV, A. B. MEL'NIKOV, K. SCHAUMBURG, E. I. RYUMTSEV ET AL., **2002** 'Sizes and Conformation of the Molecules of DNA-Surfactant Complexes in Dilute Solutions and on the Atomic Smooth Substrates'. In *Colloid Journal* 64 (2):155-159.
- Kop03** G. KOPER, R. VAN DUIJVENBODE, D. STAM, U. STEUERLE ET AL., **2003** 'Synthesis and Protonation Behavior of Comblike Poly (ethyleneimine)'. In *Macromolecules* 36 (7):2500-2507.
- Kra49** O. KRATKY UND G. POROD, **1949** 'X-ray investigation of dissolved chain molecules'. In *Recl Trav Chim* 68:1106-1122.
- Lan03** R. LANGER UND N. A. PEPPAS, **2003** 'Advances in Biomaterials, Drug Delivery, and Bionanotechnology'. In *AIChE Journal* 49 (121):2990-3006.
- Lec02** S. LECOMMANDOUX, F. CHECOT, R. BORSALI, M. SCHAPPACHER ET AL., **2002** 'Effect of dense grafting on the backbone conformation of bottlebrush polymers: Determination of the persistence length in solution'. In *Macromolecules* 35 (23):8878-8881.
- Len99** A. LENDLEIN, **1999** 'Polymere als Implantatwerkstoffe'. In *Chemie in unserer Zeit* 23:279-295.
- Lil00** P. T. LILLEHEI UND L. A. BOTTOMLEY, **2000** In *Anal Chem* 72:189R.
- Luo00** D. LUO UND W. SALTZMAN, **2000** 'Enhancement of transfection by physical concentration of DNA at the cell surface'. In *Nature Biotechnology* 18:893-895.
- Luo03** D. LUO UND W. SALTZMAN, **2003** Synthetic DNA Delivery Systems. Landes Bioscience/Eurekah. com-Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- Mac98** W. J. MACKNIGHT, E. A. PONOMARENKO UND D. A. TIRRELL, **1998** 'Self-Assembled Polyelectrolyte-Surfactant Complexes in Nonaqueous Solvents and in the Solid State'. In *Accounts of Chemical Research* 31 (12):781-788.
- Mak75** H. S. MAKOWSKI, R. D. LUNDBERG UND G. S. SINGHAL, **1975**. U.S. Patent 3,870,841.
- Mal00** N. MALIK, R. WIWATTANAPATAPEE, R. KLOPSCH, K. LORENZ ET AL., **2000** 'Dendrimers: relationship between structure and biocompatibility in vitro, and preliminary studies on the biodistribution of ¹²⁵I-labelled polyamidoamine dendrimers in vivo.' In *J Control Release* 65 (1-2):133-48.
- Man69** G. S. MANNING, **1969** 'Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties'. In *The Journal of Chemical Physics* 51:924-933.
- Muc01** Z. MUCHTAR, M. SCHAPPACHER UND A. DEFFIEUX, **2001** 'Hyperbranched nanomolecules: regular polystyrene dendrigrafts'. In *Macromolecules* 34 (22):7595-7600.

- mul96** 1996. 'Multi-Mode Scanning Probe Microscope'. Instruction Manual Digital Instruments Santa Barbara USA.
- Mut97** M. MUTHUKUMAR, C. OBER UND E. THOMAS, 1997 'Competing Interactions and Levels of Ordering in Self-Organizing Polymeric Materials'. In *Science* 277 (5330):1225–1232.
- Obe97** C. OBER UND G. WEGNER, 1997 'Polyelectrolyte-Surfactant Complexes in the Solid State: Facile building blocks for self-organizing materials'. In *Advanced Materials* 9 (1):17–31.
- Oos71** F. OOSAWA, 1971 Polyelectrolytes. M. Dekker, New York.
- Ou06** Z. OU UND M. MUTHUKUMAR, 2006 'Entropy and Enthalpy of Polyelectrolyte Complexation: Langevin Dynamics Simulations'. In *The Journal of Chemical Physics* 124:154902.
- Par06** T. PARK, J. JEONG UND S. KIM, 2006 'Current status of polymeric gene delivery systems'. In *Advanced Drug Delivery Reviews* 58 (4):467–486.
- Ped96a** J. PEDERSEN, M. LASO UND P. SCHURTENBERGER, 1996 'Monte Carlo study of excluded volume effects in wormlike micelles and semiflexible polymers'. In *Physical Review E* 54 (6):R5917–5920.
- Ped96b** J. PEDERSEN UND P. SCHURTENBERGER, 1996 'Scattering functions of semiflexible polymers with and without excluded volume effects'. In *Macromolecules* 29 (23):7602–7612.
- Pog02** M. A. POGGI, L. A. BOTTOMLEY UND P. T. LILLEHEI, 2002 In *Anal Chem* 74:2851.
- Pon96** E. A. PONOMARENKO, A. J. WADDON, K. N. BAKEEV, D. A. TIRRELL ET AL., 1996 'Self-Assembled Complexes of Synthetic Polypeptides and Oppositely Charged Low Molecular Weight Surfactants. Solid-State Properties'. In *Macromolecules* 29:4340–4345.
- Pyu01** J. PYUN UND K. MATYJASZEWSKI, 2001 'Synthesis of nanocomposite organic/inorganic hybrid materials using controlled/living radical polymerization'. In *Chem Mater* 13 (10):3436–3448.
- Pyu03** J. PYUN, T. KOWALEWSKI UND K. MATYJASZEWSKI, 2003 'Synthesis of Polymer Brushes Using Atom Transfer Radical Polymerization'. In *Macromolecular Rapid Communications* 24 (18):1043–1059.
- Reh05** H. REHAGE, 2005 'Biomimetische Synthesen von Nanomaterialien - Selbstorganisation von Tensiden'. In *Cemie in unserer Zeit* 39:36–44.
- Riv96** C. RIVETTI, M. GUTHOLD UND C. BUSTAMANTE, 1996 'Scanning Force Microscopy of DNA Deposited onto Mica: Equilibration versus Kinetic Trapping Studied by Statistical Polymer Chain Analysis'. In *Journal of Molecular Biology* 264:919–932.

- Ros05** M. ROSA, R. DIAS, M. G. MIGUEL UND B. LINDMAN, **2005** 'DNA-Cationic Surfactant Interactions Are Different for Double- and Single-Stranded DNA'. In *Biomacromolecules* 6:2164–2171.
- Rüh04** J. RÜHE, M. BALLAUFF, M. BIESALSKI, P. DZIEZOK ET AL., **2004** 'Polyelectrolyte brushes'. In 'Advances in polymer science', Bd. 165, 79–150. Springer.
- Ruo96** J. RUOKOLAINEN, G. TEN BRINKE, O. IKKALA, M. TORKKELI ET AL., **1996** 'Mesomorphic Structures in Flexible Polymer-Surfactant Systems Due to Hydrogen Bonding: Poly (4-vinylpyridine)-Pentadecylphenol'. In *Macromolecules* 29 (10):3409–3415.
- Sch00** A. SCHLÜTER UND J. RABE, **2000** 'Dendronisierte Polymere: Synthese, Charakterisierung, Grenzflächenverhalten und Manipulation'. In *Angewandte Chemie* 112:860–880.
- Ser99a** V. G. SERGEYEV, S. V. MIKHAILENKO, O. A. PYSHKINA, I. V. YAMINSKY ET AL., **1999** 'How Does Alcohol Dissolve the Complex of DNA with a Cationic Surfactant?' In *Journal of the American Chemical Society* 121:1780–1785.
- Ser99b** V. G. SERGEYEV, O. A. PYSHKINA, A. V. LEZOV, A. B. MEL'NIKOV ET AL., **1999** 'DNA Complexed with Oppositely Charged Amphiphile in Low-Polar Organic Solvents'. In *Langmuir* 15:4434–4440.
- Sin94** R. R. SINDEN, **1994** DNA Structure and Function. Academic Press, London.
- Sko77** J. SKOLNICK UND M. FIXMAN, **1977** 'Electrostatic Persistence Length of a Wormlike Polyelectrolyte'. In *Macromolecules* 10 (5):944–948.
- Smi93** R. SMITS, G. KOPER UND M. MANDEL, **1993** 'The influence of nearest- and next-nearest-neighbor interactions on the potentiometric titration of linear poly (ethylenimine)'. In *The Journal of Physical Chemistry* 97 (21):5745–5751.
- Ste02** T. STEPHAN, **2002** Amphipolare Zylindrische Bürsten. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Stö03** D. STÖRKLE, **2003** Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Stö07** D. STÖRKLE, **2007** Interpolyelektrolytkomplexe zylindrischer Bürstenpolymere. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Str00** A. STRACK, **2000** Polymakromonomere als anisotropes Modellsystem zur Untersuchung kolloidaler Mehrkomponentensysteme. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Stu97** S. STUPP, V. LEBONHEUR, K. WALKER, L. LI ET AL., **1997** 'Supramolecular Materials: Self-Organized Nanostructures'. In *Science* 276 (5311):384–389.
- Tan96** M. TANG, C. REDEMANN UND F. SZOKA JR, **1996** 'In vitro gene delivery by degraded polyamidoamine dendrimers'. In *Bioconjugate Chem* 7 (6):703–714.

- Thü02** A. THÜNEMANN, **2002** ‘Polyelectrolyte – surfactant complexes (synthesis, structure and materials aspects)’. In *Progress in Polymer Science* 27:1473–1572.
- Thü04** A. F. THÜNEMANN, M. MÜLLER, H. DAUTZENBERG, J.-F. JOANNY ET AL., **2004** ‘Polyelectrolyte Complexes’. In ‘Advances in Polymer Science - Polyelectrolytes with Defined Molecular Architecture II’, Bd. 166. Springer Berlin / Heidelberg.
- Tsu89** Y. TSUKAHARA, K. MIZUNO, A. SEGAWA UND Y. YAMASHITA, **1989** ‘Study on the radical polymerization behavior of macromonomers’. In *Macromolecules* 22 (4):1546–1552.
- Tsu90** Y. TSUKAHARA, K. TSUTSUMI, Y. YAMASHITA UND S. SHIMADAS, **1990** ‘Radical Polymerization Behavior of Macromonomers. 2. Comparison of Styrene Macromonomers Having a Methacryloyl End Group and a Vinylbenzyl End Group’. In *Macromolecules* 23:5201–5208.
- Vij01** V. VIJAYANATHAN, T. THOMAS, A. SHIRAHATA UND T. THOMAS, **2001** ‘DNA condensation by polyamines: a laser light scattering study of structural effects’. In *Biochemistry* 40 (45):13644–13651.
- Vij02** V. VIJAYANATHAN, T. THOMAS UND T. THOMAS, **2002** ‘DNA nanoparticles and development of DNA delivery vehicles for gene therapy’. In *Biochemistry* 41 (48):14085–14094.
- Wag91** E. WAGNER, M. COTTEN, R. FOISNER UND M. BIRNSTIEL, **1991** ‘Transferrin-Polycation-DNA Complexes: The Effect of Polycations on the Structure of the Complex and DNA Delivery to Cells’. In *Proceedings of the National Academy of Sciences* 88 (10):4255–4259.
- Wah05** C. WAHNES, **2005** ‚Responsive‘ Bürstenpolymere. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Wel00** P. WELCH UND M. MUTHUKUMAR, **2000** ‘Dendrimer-Polyelectrolyte Complexation: A Model Guest-Host System’. In *Macromolecules* 33:6159–6167.
- Whi02** G. M. WHITESIDES UND B. GRZYBOWSKI, **2002** ‘Self-Assembly at All Scales’. In *Science* 295 (5564):2418–2421.
- Win94** M. WINTERMANTEL, M. SCHMIDT, Y. TSUKAHARA, K. KAJIWARA ET AL., **1994** ‘Rodlike combs’. In *Macromolecular Rapid Communications* 15 (3):279–284.
- Zha03** M. ZHANG, T. BREINER, H. MORI UND A. MÜLLER, **2003** ‘Amphiphilic cylindrical brushes with poly (acrylic acid) core and poly (n-butyl acrylate) shell and narrow length distribution’. In *Polymer* 44 (5):1449–1458.
- Zha06** B. ZHANG, F. GRÖHN, J. S. PEDERSEN, K. FISCHER ET AL., **2006** ‘Conformation of Cylindrical Brushes in Solution: Effect of Side Chain Length’. In *Macromolecules* 39:8440–8450.

- Zho00** S. ZHOU UND B. CHU, **2000** ‘Assembled Materials: Polyelectrolyte Surfactant Complexes’. In *Advanced Materials* 12:545–556.
- Zin06** A. A. ZINCHENKO UND N. CHEN, **2006** ‘Compaction of DNA on nanoscale three-dimensional templates’. In *Journal of Physics: Condensed Matter* 18:R453–R480.

