

Strukturbildung doppelhydrophiler Blockcopolymere mit mehrwertigen organischen Gegenionen

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

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

Frank Reinhold

geboren in Merseburg

Mainz 2005

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Dezember 2005

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.11.2002 bis zum 31.10.2005 im Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz, unter Betreuung von Prof. Dr. Gerhard Wegner angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Problemstellung	12
3	Doppelhydrophile Blockcopolymer	14
3.1	Synthese	15
3.2	Charakterisierung	18
3.2.1	Gelpermeationschromatographie	18
3.2.2	Lichtstreuung	19
3.3	Komplexierungsverhalten	22
3.3.1	Anorganische Salze als Gegenionen	22
3.3.2	Tenside und Polyelektrolyte als Gegenionen	24
4	Methoden	27
4.1	Statische Lichtstreuung	27
4.2	Kleinwinkelneutronenstreuung	32
4.2.1	Formfaktor und Paarabstandsverteilungsfunktion	32
4.2.2	Indirekte Fouriertransformation	36
4.3	Dynamische Lichtstreuung	40
4.3.1	Photonenkorrelation	40
4.3.2	Datenanalyse	44
4.4	Ultrazentrifugation	49
5	Experiment und Auswertung	51
5.1	Anionische Polymerisation	51
5.1.1	Darstellung von Cumylmethylkalium und Diphenylkalium	51
5.1.2	Synthese der Copolymer	52
5.1.3	Verseifung von Polyethylenoxid- <i>b-tert</i> -butylmethacrylat	53
5.2	Herstellung der Proben	54
5.3	Lichtstreuung	54
5.3.1	Probenvorbereitung	54
5.3.2	Messung und Auswertung der Lichtstreuendaten	55

5.4	Ultrazentrifugation	58
5.5	Kleinwinkelneutronenstreuung	58
6	Ergebnisse und Diskussion	59
6.1	Synthese der Blockcopolymere	59
6.1.1	Poly- <i>tert</i> -butylmethacrylat-b-ethylenoxid	59
6.1.2	Polyethylenoxid-b- <i>tert</i> -butylmethacrylat	66
6.2	Charakterisierung und Verhalten in Lösung des Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und der Gegenionen	69
6.3	Diaminobenzidin als Gegenion	82
6.3.1	Pufferlösung pH 7	82
6.3.2	Pufferlösung pH 6	91
6.3.3	Wasser und Methanol als Lösungsmittel	94
6.3.4	Modell der Strukturbildung zwischen Diaminobenzidin und Polyethylenoxid-b-methacrylsäure	96
6.4	Polyamidoamin-Dendrimere als Gegenionen	103
6.4.1	Generation 4-Dendrimere als Gegenion in Pufferlösung pH 7	103
6.4.2	Generation 4-Dendrimere als Gegenion in Pufferlösung pH 6	109
6.4.3	Generation 2- und Generation 0-Dendrimere als Gegenionen	113
7	Zusammenfassung	115
A	Geräte und Chemikalien	I
A.1	Reinigung der Komponenten für die Anionische Polymerisation	I
A.2	Reinigung der Probengefäße	II
A.3	Geräte	II
A.4	Verwendete Chemikalien	V
B	Abbildungen zu 6.1 und 6.2	VII
C	Abbildungen und Tabellen zu 6.3	XVIII
D	Abbildungen und Tabellen zu 6.4	XXIII

1 Einleitung

In den letzten Jahren ist der Begriff *Nanotechnologie* immer mehr in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt und auch in der Wissenschaft ist er zu einem beliebten Schlagwort geworden, welches für nahezu alle Arbeiten im molekularen Größenbereich verwendet wird. Die kontrollierte Bildung von funktionalisierten Strukturen, die bis zu 100nm groß sind, wird dabei in vielen Projekten verfolgt, da dies eine Möglichkeit ist, bekannten Materialien neue Eigenschaften zu geben und so neue Anwendungsgebiete zu erschliessen.

Ein großer Anwendungsbereich für *Nanotechnologie* ist zum Beispiel die Pigmentherstellung in der Farb-, Kosmetik- und Lebensmittelindustrie. Um die nanometergroßen Teilchen herzustellen und in Dispersion zu halten, werden oft Polymere, oder spezieller, Polyelektrolyte benutzt.

Aufgrund ihrer Größe sind Makromoleküle äußerst gut geeignet, um *Nanoobjekte* zu bilden. Mit Polyelektrolyten, Polymeren, die ketten- oder seitenständige Ladungen tragen, ist es dabei, möglich elektrostatische Wechselwirkungen auszunutzen, die eine Strukturbildung z.B. mit entgegengesetzt geladenen Molekülen begünstigen. Diese Eigenschaft von Polyelektrolyten wird aber nicht nur in diesem Bereich, sondern auch in der Papierindustrie, Bauindustrie, sowie in der Medizin angewandt und so ist ein tieferes Verständnis der elektrostatischen Wechselwirkungen von Makroionen mit anderen Teilchen nötig, um sie gezielt einsetzen zu können.

Als einfachster Fall einer Strukturbildung mit entgegengesetztgeladenen Gegenionen kann die Wechselwirkung mit mehrwertigen anorganischen Salzen angesehen werden. Dabei wird eine intramolekulare Verknüpfung bei niedrigen Salzkonzentrationen beobachtet und eine intermolekulare Verknüpfung von Ketten, wenn die Konzentration der Gegenionen steigt [2, 3]. Im erstem Fall wird dadurch der Trägheits-, sowie der hydrodynamische Radius der Makromoleküle kleiner. Dieser Prozess verstärkt sich, wenn schwerere Gegenionen (z.B. Cu^{2+} statt Ca^{2+}) verwendet werden, ist aber reversibel, wenn die Konzentration der mehrwertigen Gegenionen durch Zugabe von monovalentem Salz verringert wird [4, 5]. Der Einfluß divalenter anorganischer Salze auf die Struktur von Polyelektrolyten ist dabei auch für das Verständnis biologischer Prozesse

interessant, da diese nahezu ausschliesslich in wässrigen, salzhaltigen Lösungen ablaufen. So wurde für faserartige Viren eine Bündelbildung durch Zugabe von zweiwertigen Gegenionen beobachtet [6]. Auch DNA [8] und Nukleosomen [9] zeigen dabei Aggregation, während für Actin-Fasern sogar eine Ringbildung gezeigt werden kann [7].

Biologische Komponenten können aber auch als Gegenionen für den Polyelektrolyten verwendet werden. So wurde zum Beispiel die Komplexbildung von Bovin Serum Albumin mit Heparin, einem Polysaccharid [39, 42] bzw. β -Lactoglobulin mit Polystyrolsulfonsäuresalzen [41, 40] untersucht und eine starke Abhängigkeit der Protein-Polyelektrolytkomplexbildung von der Ionenstärke und dem pH -Wert der Lösung beobachtet.

Um die Struktur derartiger Komplexe zu kontrollieren und sie bestenfalls reversibel durchzuführen, eignen sich besonders Tensidmoleküle, welche kooperativ an Polyelektrolyte binden [20, 21]. Dabei kann festgestellt werden, dass die Struktur der gebildeten Aggregate Micellen gleicht, die, auch ohne das Polymer, durch das Tensid in Lösung gebildet werden, wobei diese allerdings schon bei niedrigen Konzentrationen des Gegenions, unter der kritischen Micellkonzentration, auftreten [10, 11, 12, 13]. Hierbei ist die kooperative Wechselwirkung zwischen den Tensiden und den Polyelektrolyten natürlich auch vom pH -Wert, der Ionenstärke, sowie der Stärke der Hydrophobizität der Gegenionen abhängig [14, 15, 16, 17, 18, 19].

Neben den Untersuchungen in Lösung wurden auch Festphasenanalysen durchgeführt [22]. Wenn stöchiometrische Komplexe in wässriger Lösung unlöslich werden, bilden sie vor allem lamellare oder zylindrische, aber auch eine Reihe komplexerer Strukturen. Dies ist ebenfalls mit Polyelektrolytgelen zu beobachten [23, 24, 25] und findet Anwendung in der Herstellung elektrochemisch schaltbarer Membranen [26] oder in der Offset-Druck-Technik [27, 28].

Doch es gibt weitaus mehr Möglichkeiten, um mit Polyelektrolyten durch elektrostatische Wechselwirkungen übergeordnete Strukturen zu erhalten [108]. Will man hydrophobe Wechselwirkungen vermeiden, so bieten sich Farbstoffmoleküle als Gegenionen an, die ebenfalls mehrere Ladungen und eine wenig veränderliche Struktur besitzen [30, 31]. Dabei zeigt sich ebenfalls kooperatives Bindungsverhalten an die Polyelektrolytkette aufgrund von π - π -*stacking* der aromatischen Ringstruktur. Mittels Komplexie-

rung in Polyelektrolytbürsten lassen sich Farbstoffe sogar in Lösungsmittel einführen, in denen sie unlöslich sind [29] und man kann durch eine „Verbrückung“ mit Makroionen erreichen, dass die Farbstoffmoleküle an gleichgeladene Strukturen gebunden werden, was von großer Relevanz in Färbeprozessen ist.

Eine andere Möglichkeit, um mit mehrwertigen Gegenionen definierter, monodisperser Struktur zu arbeiten, sind Dendrimere. Dabei werden vor allem Polyamidoamin-Dendrimere verwendet, welche sich in verschiedenen Generationen und sowohl mit positiven, als auch mit negativen Ladungen an der Oberfläche herstellen lassen. Dabei führt die Komplexierung von Poly-L-glutamaten mit aminoterminierten Polyamidoamin-Dendrimeren zu ca. 1 μm großen Mikrogelen aus verschiedenen durch die Gegenionen verknüpften Ketten, die durch überschüssige Ladungen in Lösung gehalten werden. Wird diese Überschussladung geringer, aggregieren die Mikrogele und bilden schliesslich einen Niederschlag [32, 33, 34, 35]. Ein ähnliches Modell konnte auch für die Wechselwirkung von DNA und Polyamidoamin-Dendrimeren gefunden werden [36], wobei die daraus entstehenden Komplexe bei hohem Dendrimeraanteil, deutlich höhere Effektivitäten bei Zelltransfektionsexperimenten zeigten [37].

Doch Polyamidoamin-Dendrimere bilden auch mit mehrwertigen organischen Gegenionen definierte Strukturen, so zum Beispiel mit Naphthalindicarbonsäure. Dabei sind Unterschiede in Form und Größe sowohl bei Verwendung von Dendrimeren verschiedener Generation, als auch bei der Nutzung der verschiedenen Isomere 2,3- und 1,4-Naphthalindicarbonsäure als Gegenionen zu beobachten [38].

2 Problemstellung

Die in der Einleitung gezeigten Beispiele lassen erkennen, dass die Komplexierung von Polyelektrolyten mit Gegenionen verschiedenster Natur ein sehr umfangreiches Forschungsgebiet umfasst, welches viele Möglichkeiten der Anwendung ergibt. Ein Problem bei all diesen Experimenten ist allerdings, dass die Wasserlöslichkeit mit zunehmender Stärke der Wechselwirkung immer mehr verloren geht. Da die Hydrophilie zumeist durch die geladenen Gruppen hervorgerufen wird, ist sie immer weniger ausgeprägt, je mehr man sich dem stöchiometrischen Ladungsverhältnis $\lambda = 1$ und damit der Elektroneutralität nähert. Will man also die Wasserlöslichkeit erhalten, muss man die Konzentration der Gegenionen möglichst niedrig wählen. Dadurch wird aber wiederum vor allem, wie z.B. im Fall der anorganischen Salze, eine intramolekulare Komplexierung am Copolymer erreicht und keine intermolekulare, die zur Bildung größerer Strukturen führt.

Eine Möglichkeit, um die Wasserlöslichkeit von Polyelektrolytkomplexen zu erreichen, ist die Verwendung von doppelhydrophilen Blockcopolymeren. Dabei wird ein ladungstragendes Polymer (z.B. Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyridin oder Polystyrolsulfonsäure) mit einem ungeladenen, aber trotzdem wasserlöslichen Block (z.B. Polyethylenoxid, Polyacrylamid oder Polyvinylalkohol) verknüpft, welcher einen entstehenden Komplex aus mehrwertigem Gegenion und Polyelektrolyt stabilisiert.

Wie im Kapitel 3 beschrieben wird, sind mit diesen Copolymeren bisher vor allem Studien der Wechselwirkung mit anorganischen Salzen, zur Mineralisation oder Edelmetallkolloidbildung, und Untersuchungen der Komplexbildung mit anderen Polyelektrolyten und doppelhydrophilen Blockcopolymeren durchgeführt worden. Eine Untersuchung von kleinen mehrwertigen organischen Molekülen als Gegenionen (Farbstoffe oder Dendrimere), die nicht bereits durch hydrophobe Wechselwirkungen vorstrukturiert sind, fehlt jedoch.

In der vorliegenden Arbeit sollte deswegen die Strukturbildung von doppelhydrophilen Blockcopolymeren mit mehrwertigen Gegenionen untersucht werden. Dafür war es notwendig, mittels anionischer Polymerisation Polyethylenoxid-b-methacrylsäure-Copolymeren zu synthetisieren. Dieses Blockcopolymer wurde gewählt, da es vom syn-

thetischen Standpunkt aus am einfachsten herzustellen ist. Für Vinylpyridin und dessen Polymer lassen sich nur schlecht gleiche Lösebedingungen finden, so dass man mit Mischlösungsmitteln hätte arbeiten müssen, was in der anionischen Polymerisation leicht dazu führen kann, dass keine verunreinigungsfreien Bedingungen entstehen. Der Methacrylsäure wurde der Vorzug gegenüber der nichtmethylierten Form gegeben, weil die Polymerisation in ihrem Fall wesentlich langsamer abläuft und sich so besser kontrollieren lässt. Polyacrylamide wurden wegen der möglichen Protonierung in wässriger Lösung ausgeschlossen, ebenso Vinylalkohole aufgrund ihrer schweren Zugänglichkeit und Stabilität.

Ausgehend von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure sollte anschliessend die Komplexbildung mit mehrwertigen organischen Gegenionen mittels Streumethoden genauer verfolgt werden, wobei Parameter, wie die Polymerkonzentration c_p und das Ladungsverhältnis Polymer:Gegenion λ variiert wurden. Dabei zeigte sich recht bald, dass das Arbeiten in Pufferlösungen erst für vergleichbare Bedingungen unter den einzelnen Proben sorgte.

Als Gegenion wurde zum einen Diaminobenzidin verwendet, da es eine einfache Struktur besitzt, in der die Ladungen symmetrisch verteilt sind. Ausserdem besitzt das Molekül im Gegensatz zu den meisten anderen Farbstoffen den Vorteil, dass es nur eine Sorte von protonierbaren Gruppen besitzt, so dass keine allzu komplexe Abhängigkeit der vorhandenen Ladungen vom pH -Wert besteht. Um auch den Einfluss der Größe der Gegenionen auf die Komplexbildung zu bestimmen, wurden schliesslich ebenfalls Polyamidoamin-Dendrimere der Generation 4, mit 64 Ladungen an der Oberfläche, verwendet.

Beide Gegenionen wurden mit dem Copolymer in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die Strukturbildung über die Änderung des hydrodynamischen und des Trägheitsradius verfolgt. Weitere Methoden, Ultrazentrifugation für Diaminobenzidin-Komplexe und Kleinwinkelneutronenstreuung für Polyamidoamin-Dendrimere, sollten die Informationen über die Struktur der gebildeten Teilchen erweitern.

3 Doppelhydrophile Blockcopolymer

Doppelhydrophile Blockcopolymer sind Makromoleküle, die zwei chemisch verschiedene Blöcke besitzen, welche beide wasserlöslich sind. Deswegen zeigen sie in wässriger Lösung, im Gegensatz zu Amphiphilen, ähnliches Verhalten wie normale Polyelektrolyte oder Homopolymere und es ist keine Micellbildung oder Änderung der Oberflächenspannung zu beobachten. Allerdings kann durch Ionenstärke, pH-Wertänderung oder Komplexierung erreicht werden, dass einer der beiden Blöcke hydrophob wird, so dass man amphiphile Eigenschaften gezielt hervorrufen kann.

Es gibt vor allem drei Gründe, warum doppelhydrophile Blockcopolymer immer mehr Beachtung in der Forschung, aber auch im Anwendungsbereich, finden [1]:

1. Viele anorganische Kristalle, Biomoleküle oder Kolloide sind nur dann wasserlöslich und können zur gezielten Bildung von Nanomaterialien genutzt werden, wenn sie mit einem Polymer interagieren, welches auch während der Wechselwirkung seiner funktionellen Gruppen mit diesen Stoffen seine Wasserlöslichkeit beibehält.
2. Wasser ist einer der billigsten und gefahrlosesten Lösungsmittel, so dass die Verwendung von Polymeren, die in diesem Medium löslich sind einen unschätzbaren Vorteil gegenüber Makromolekülen hat, die sich nur in organischen Verbindungen aufnehmen lassen.
3. Die Wasserlöslichkeit bietet vor allem die Möglichkeit doppelhydrophile Blockcopolymer so herzustellen, dass sie biokompatibel und damit in medizinischen Anwendungen nutzbar sind.

Im folgenden sollen Möglichkeiten zur Synthese und Charakterisierung sowie Beispiele für Eigenschaften und Anwendungen von doppelhydrophilen Blockcopolymeren näher betrachtet werden.

3.1 Synthese

Die Synthese von doppelhydrophilen Blockcopolymeren kann nur in wenigen Fällen direkt erfolgen, da Monomere, die ionische Gruppen enthalten, nur mit wenigen Methoden kontrolliert polymerisierbar sind. So ist es notwendig, Vorgängermoleküle, z.B. mit Styrol-, Vinylpyridin- oder Acrylat-Gruppen herzustellen, welche nach der Polymerisation dann anhand einer polymeranalogen Reaktion zu den gewünschten Produkten umgesetzt werden können. Als hydrophiler Block bieten sich dabei Polyvinylether und -alkohole, sowie (Meth)acrylate mit hydrophilen Estergruppen an; allerdings wird hauptsächlich Polyethylenoxid verwendet. Das bedeutet, dass in den meisten Fällen eine anionische Polymerisation notwendig ist, um den ungeladenen Block herzustellen, so dass die Vielfalt der möglichen Polymerisationsreaktionen erst bei der Synthese des zweiten Blockes Anwendung finden kann. Ausserdem ist es häufig der Fall, dass die Synthese des Polyethylenoxids zuerst erfolgt und dieses dann als Makroinitiator weiter eingesetzt wird. Für die Herstellung von Copolymeren mit Vinylethern oder -alkoholen als ungeladenem Block eignet sich die kationische Polymerisation, allerdings gibt es nur wenige Beispiele für eine erfolgreiche Kopplung eines ionisierbaren Blocks an diese Polymere [65].

Anionische Polymerisation

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Copolymeren definierter Blocklänge ist die anionische Polymerisation. Die Synthese eines Polyethylenoxid-b-methylmethacrylats, welches zur entsprechenden Säure umgesetzt werden kann, wurde erstmals in einem Patent der BASF AG beschrieben [66]. Allerdings zeigte sich auch in nachfolgenden Arbeiten, dass die Verwendung von Methylmethacrylat aufgrund dessen hoher Reaktivität und der niedrigen Löslichkeit des Polyethylenoxids in Tetrahydrofuran, die eine Polymerisation bei niedrigen Temperaturen nicht erlaubt, nicht zu einheitlichen und engverteilten Produkten führt. Der Grund dafür sind Abbruch- und Übertragungsreaktionen, welche bei der anionischen Polymerisation dieser Monomere zu finden sind. Ausserdem zeigt sich, dass die aktiven Acrylatenden zu Dimeren aggregieren, welche eine andere Wachstumsrate aufweisen, als die freien Kettenenden [67]. Der Unterschied ist für *tert*-Butylmethacrylat geringer. Da es ebenso die niedrigere Reaktivität aufweist ($k_p(\text{tBMA}) = 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und $k_p(\text{MMA}) = 12 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ und Lithium als Gegenion

(Werte relativ zu $k_p(\text{tBMA})$) [88] ist die Synthese von Polyethylenoxid-*b-tert*-butylmethacrylat mit kleiner Polydispersität möglich. Wang et al. [81] zeigten das sowohl für die Polymerisation sowohl mit Polyethylenoxid, als auch mit Poly-*tert*-butylmethacrylat als Prepolymer, allerdings ist aufgrund anderer Resultate [83, 91] anzunehmen, dass Letzteres nur dann funktioniert, wenn die Polymerisation des Ethylenoxid-Blocks von einem niedrigmolekularen *tert*-Butylmethacrylat-Prepolymer initiiert wird.

Neben Polymethacrylsäure ist Polystyrolsulfonsäure ein weiterer häufig verwendeter Polyelektrolyt. Die Synthese von Polyethylenoxid-*b*-styrol kann dabei ebenfalls anionisch in Benzol bzw. Tetrahydrofuran erfolgen [70, 71]. Allerdings sind die Reaktionsbedingungen für eine Sulfonierung des Polystyrols sehr drastisch und fördern eine Fragmentierung des Polyethylenoxid-Blocks, so dass die Bildung der Polyethylenoxid-*b*-styrolsulfonsäure Copolymere nur eingeschränkt möglich ist.

Auch die Synthese von Polykationen kann anionisch erfolgen. So kann sowohl 2-Vinylpyridin, als auch 4-Vinylpyridin mit Polyethylenoxid copolymerisiert werden [68, 69]. Während die Polymerisation des ersten Isomers in Tetrahydrofuran erfolgen kann, muss für die Polymerisation des 4-Vinylpyridin ein Lösungsmittelgemisch aus Pyridin und Tetrahydrofuran verwendet werden und zwar aufgrund der unterschiedlichen Lösungseigenschaften des Monomers und seines Polymers. Um die Quaternisierung durchzuführen, welche zum doppelhydrophilen Blockcopolymer führt, werden verschiedene Alkylbromide verwendet [72]. Es ist allerdings auch möglich, durch Protonierung des Stickstoffs im Pyridinring bei niedrigem *pH*-Wert geladene Gruppen zu erhalten.

Pseudolebende Polymerisation

Die kontrollierte radikalische Polymerisation bietet ebenfalls die Möglichkeit, doppelhydrophile Blockcopolymere herzustellen, indem ein Polyethylenoxid-Makroinitiator anionisch hergestellt und mit radikalbildenden Endgruppen versehen wird. So erlaubt die Synthese von Polyethylenoxid-*b*-acrylsäure mittels *atom transfer radical polymerization* (ATRP) nicht nur die Herstellung von linearen, sondern auch von Stern- oder Dendrimer-Strukturen. Dabei wird als zweiter Block zuerst *tert*-Butylacrylat mit einem CuBr/Pentamethyldiethylentriamin-Katalysator radikalisch an den Makroinitiator polymerisiert, bevor eine Verseifung die Säure liefert [78]. Auch zur Synthese von Styrolsulfonsäure Blockcopolymeren bietet sich über die Verwendung des TEMPO-Moleküls

als *capping agent* eine Möglichkeit, das Monomer ohne den Umweg über das Styrol direkt zu polymerisieren [73]. Gruppentransferpolymerisation ist ein dritter Weg, um definierte Blockcopolymer zu erhalten, indem (Meth)acrylate an einen Makroinitiator polymerisiert werden [74].

Ringöffnende Polymerisation

Zur Herstellung von Blockcopolyptiden wird in den meisten Fällen eine ringöffnenden Polymerisation des N-Carboxyanhydrids der entsprechenden Aminosäure durchgeführt, um doppelhydrophile Blockcopolymer zu erhalten. Dabei muss der Polyethylenoxid-Makroinitiator eine Aminoendgruppe enthalten, welche an einer Carbonylgruppe des N-Carboxyanhydrids der Aminosäure angreifen kann, so dass es zur Ringöffnung und Abspaltung von Kohlenstoffdioxid kommt. Dabei entsteht erneut eine Aminogruppe, die das Wachstum der Polymerkette fortsetzen kann. So können, zum Beispiel, aus ϵ -Benzyloxycarbonyl-L-Lysin-N-carboxyanhydrid und β -Benzyl-L-aspartat-N-carboxyanhydrid die entsprechenden Copolymer Polyethylenoxid-b-L-Lysin und Polyethylenoxid-b-Asparaginsäure hergestellt werden [59].

3.2 Charakterisierung

Obwohl doppelhydrophile Blockcopolymere anionisch hergestellt werden, sind sie natürlich nicht monodispers. Sie weisen sowohl eine Verteilung in der Molmasse der einzelnen Blöcke, wie auch eine chemische Heterogenität, d.h. unterschiedliche Blocklängenverhältnisse zwischen den einzelnen Polymerketten, auf. Dadurch nimmt die Gesamtverteilungsfunktion eine sehr komplexe Form an, die sich nur dreidimensional darstellen lässt (siehe Abb.1). Aus diesem Grund ist eine vollständige Erfassung der Molekulargewichtsverteilung durch Analysenmethoden nur schwer möglich. Meistens lassen sich lediglich Mittelwerte für die Blocklängen und Blocklängenverhältnisse bestimmen.

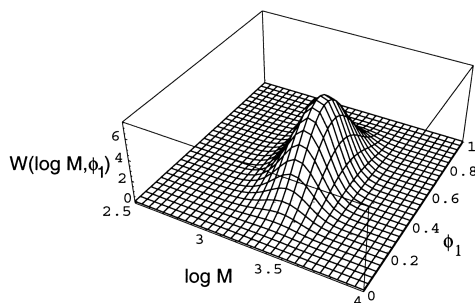


Abbildung 1: Zweidimensionale Verteilung von Molmasse M und chemischer Zusammensetzung ϕ_1 eines Copolymers mit einer Polydispersität von 1.2 und $M_n = 1000$ für jeweils beide Blöcke [75].

3.2.1 Gelpermeationschromatographie

Um eine Copolymerprobe mittels Gelpermeationschromatographie zu untersuchen und die Zusammensetzung zu ermitteln, ist es nötig ein Zwidetektorsystem zu verwenden [77, 76]. Für die einzelnen Blöcke des Copolymers A und B muss dabei die Empfindlichkeitsfaktoren von beiden Detektoren j durch Messungen an Homopolymeren ermittelt werden. Das Elugramm des Copolymers wird schliesslich in gleichgroße Streifen i aufgeteilt, so dass man eine Aussage über die Fläche unter dem Peak für diesen Bereich x_i machen und daraus den Massenanteil der beiden Blöcke bestimmen kann.

$$x_{i,j} = m_i (w_A f_{A,j} + w_B f_{B,j}) \quad (1)$$

$$\frac{1}{w_A} = 1 - \frac{\left(f_{2,A} - \frac{x_1}{x_2} f_{1,A} \right)}{\left(\frac{x_1}{x_2} f_{2,B} - f_{1,B} \right)} \quad (2)$$

$x_{i,j}$ Peakfläche im Streifen i des Peaks von Detektor j

- m_i Masse des Polymers (bzw. Konzentration $c_i \delta V = m_i$)
 $f_{A,j}$ Empfindlichkeitsfaktor des Blockes A für Detektor j
 w_A Massenanteilanteil des Blockes A

Mit dieser Methode kann man nicht nur die Zusammensetzung von Copolymeren bestimmen, sondern auch ermitteln, wie die Molmassen in einer Polymermischung von Homopolymeren verteilt sind.

3.2.2 Lichtstreuung

Betrachtet man ein Blockcopolymer mit den Blöcken A und B und den zugehörigen Molmassen M_A und M_B , so kann man die Gewichtszusammensetzung W nach Gleichung 3 definieren und bei einem polydispersen System die entsprechenden Molmassenmittelwerte einsetzen.

$$W = \frac{M_A}{M_A + M_B} = \frac{c_A}{c_A + c_B} = \frac{M_n^A}{M_n^A + M_n^B} \quad (3)$$

Das Brechungsindexinkrement eines solchen Copolymers ist gegeben durch die Summe der Brechungsindexinkremente der Blöcke A und B, gewichtet nach der Gewichtszusammensetzung.

$$\left(\frac{dn}{dc}\right) = W \left(\frac{dn}{dc}\right)_A + (1 - W) \left(\frac{dn}{dc}\right)_B \quad (4)$$

$$\nu = W\nu_A + (1 - W)\nu_B \quad (5)$$

In Kapitel 4.1, Seite 27ff. ist beschrieben, wie man die Molmasse eines Polymers aus Lichtstreuexperimenten bestimmen kann. Dabei kann man folgende Form schreiben:

$$\frac{1}{R_\theta} = \frac{1}{KM_c} = \frac{1}{K^*cM^*\nu^2} \quad (6)$$

- R_θ Rayleigh-Verhältnis in Abhängigkeit vom Winkel θ
 K optische Konstante
 c Konzentration des Polymers

Berücksichtigt man die Polydispersität der Molmasse M und die Polydispersität des Brechungsindexinkrements ν , so kann man eine apparente Molmasse M^* definieren, die von der relativen Konzentration γ_i der Moleküle der Zusammensetzung W_i abhängt.

$$M^* = \frac{1}{c\nu^2} = \sum c_i M_i \nu_i^2 = \frac{1}{\nu^2} \sum \gamma_i M_i \nu_i^2 \quad (7)$$

$$\gamma_i = \frac{c_i}{\sum c_i} \quad (8)$$

Setzt man nun die massengemittelten Molekulargewichte der einzelnen Blöcke in den Ausdruck für M^* ein, so erhält man Gleichung 11. In Abb. 2 ist dieses apparente mittlere Molekulargewicht in Abhängigkeit von ν aufgetragen.

$$M_w^A = \frac{\sum c_i^A M_i^A}{\sum c_i^A} = \frac{1}{W} \sum \gamma_i M_i W_i^2 \quad (9)$$

$$M_w^B = \frac{\sum c_i^B M_i^B}{\sum c_i^B} = \frac{1}{1-W} \sum \gamma_i M_i (1-W_i)^2 \quad (10)$$

$$M^* = \frac{1}{\nu^2} \left[W M_w^A \nu_A^2 + (1-W) M_w^B \nu_B^2 + 2\nu_A \nu_B \sum \gamma_i M_i W_i (1-W_i) \right] \quad (11)$$

Man erkennt, dass $M^* \rightarrow \infty$, wenn $\nu \rightarrow 0$. Das bedeutet, dass keine Messung der Molmasse möglich ist, wenn der Brechungsindex des Copolymers nur einen geringen Unterschied zu dem des Lösungsmittels aufweist. Allerdings lässt sich auch zeigen, dass, wenn ν nicht von i abhängt (ähnliche Brechungsindices der einzelnen Blöcke) $M^* = M_w$ ist, unabhängig vom Brechungsindex des Lösungsmittels.

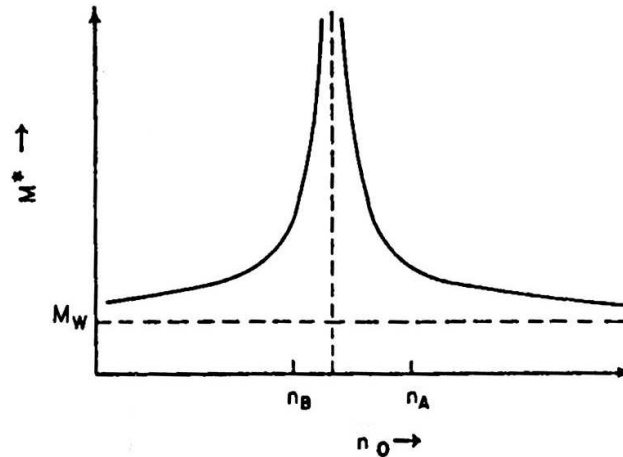


Abbildung 2: Apparente Molmasse M^* als Funktion des Brechungsindex des Lösungsmittels [80]
 $n_{A,B}$ - Brechungsindices der Blöcke A und B, n_0 - Brechungsindex des Lösungsmittels

$$M^* = M_w + 2P \left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} \right) + Q \left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} \right)^2 \quad (12)$$

Mit den Heterogenitätsparametern P und Q erhält man einen direkten Zusammenhang zwischen der apparenten und der wahren Molmasse des Copolymers. Um nach Gleichung 12 auswerten zu können, müssen die apparenten Molmassen des Copolymers in mehreren Lösungsmitteln bestimmt und M^* gegen $\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}$ aufgetragen werden. Wie in

Abb. 3 zu sehen ergibt sich dabei eine Parabel, aus der sich M_w bestimmen lässt. Das Problem dabei ist, dass im allgemeinen nur eine begrenzte Anzahl an Lösungsmitteln zur Verfügung steht, so dass die Zahl der Datenpunkte sehr eingeschränkt ist. Aus Gleichung 12 ist ersichtlich, dass mindestens drei verschiedene Messungen nötig sind, um ein Ergebnis zu erhalten. Dabei sollten A und B möglichst isorefraktiv sein, d.h. gleiches Vorzeichen und große Beträge besitzen.

Die Praxis zeigt allerdings auch, dass für viele Copolymere die Einflüsse der chemischen Heterogenität klein sind, so dass näherungsweise $M^* \approx M_w$ [79].

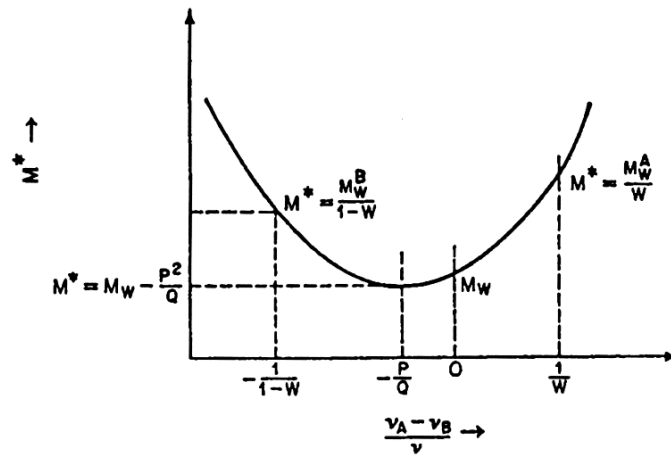


Abbildung 3: Demonstration der verschiedenen Parameter, die durch eine Auftragung von M^* gegen $\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}$ erhalten werden können [80].

Analog zu der apparenten Molmasse kann man auch einen apparenten Trägheitsradius definieren.

$$\langle R_{g,*}^2 \rangle = \frac{1}{\nu^2} [W^2 \nu_A^2 \langle R_{g,A}^2 \rangle + (1-W)^2 \nu_B^2 \langle R_{g,B}^2 \rangle + W(1-W) \nu_A \nu_B (\langle R_{g,A}^2 \rangle + \langle R_{g,B}^2 \rangle + l^2)] \quad (13)$$

$$l^2 = \langle (G_A G_B)^2 \rangle \quad (14)$$

l^2 ist dabei das mittlere Quadrat des Abstandes der beiden Trägheitszentren G_A und G_B . Für ein Blockcopolymer mit mehreren Blöcken hängt l^2 dabei sehr stark von deren Anzahl ab. Steigt diese, fällt der Abstand sehr schnell auf Null (Grenzfall statistische Copolymere). Für ein Diblockcopolymer kann man schreiben:

$$l^2 = \frac{1}{3} (N_A a^2 + N_B b^2) = 2 (\langle R_{g,A}^2 \rangle + \langle R_{g,B}^2 \rangle) \quad (15)$$

$N_{A,B}$ Anzahl der Segmente der Länge a in Block A bzw. der Länge b in Block B

3.3 Komplexierungsverhalten

3.3.1 Anorganische Salze als Gegenionen

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt wurde, hat die Zugabe von mehrfach geladenen Gegenionen zu einem Polyelektrolyten zur Folge, dass die einzelnen Ketten intra- oder intermolekular miteinander verknüpft werden und so Aggregate und schliesslich Niederschläge bilden. Es liegt nahe, ähnliche Untersuchungen auch mit doppelhydrophilen Blockcopolymeren durchzuführen. Sehr umfassend wurde dabei von François et al. [111] die Stabilität von Acrylamid-Acrylsäure-Copolymeren in Anwesenheit von divalenten Kationen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass mit zunehmender Ca^{2+} -Konzentration eine Trübung der Lösung auftritt. Bei höheren Konzentrationen wird die Lösung wieder transparent, wobei der Konzentrationsbereich für die Trübung durch Anwesenheit von einwertigen Salzen (NaCl) verkleinert werden kann, bis bei einer Konzentration von 1 M NaCl keine Veränderung der Transparenz der Lösung mit zunehmendem Ca^{2+} -Gehalt auftritt. Ähnliches wurde auch schon für Homopolyelektrolyte gefunden [4, 5]. Ebenso wird der Konzentrationsbereich des Salzes, in dem das Polymer einen Niederschlag bildet, in folgender Reihe größer: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$. Mit sinkendem pH -Wert wird hingegen die Stabilität der Komplexe größer, ebenso auch durch die Verwendung von Copolymeren mit größerem Acrylamid-Block. In der Lichtstreuung kann aufgrund von polydispersen Aggregaten für hohe Acrylsäureanteile in der Auftragung nach Zimm kein lineares Verhalten mehr beobachtet werden, während das für hohe Acrylamidanteile im Copolymer der Fall ist, wenn lediglich ein Kollaps der Ketten aber keine Aggregation auftritt. Die intermolekulare Verbrückung der Makromoleküle durch Calcium-Ionen kann auch durch Viskositätsmessungen nachgewiesen werden.

Für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure-Copolymere wurden das Verhalten mit divalenten Gegenionen von Li et al. [43] untersucht. Dabei zeigt sich, dass sich ab einem Ladungsverhältnis Gegenion:Polymer von 1:1 und Polymerkonzentrationen von 0.5 g/L bzw. 0.3 g/L Komplexe mit einer Größe von 115 nm (Ba^{2+}) bzw. 130 nm (Ca^{2+}) bilden. Nur für die kleinste Konzentration bei 0.1 g/L erhält man Komplexe erst ab einem Ladungsverhältnis von 2:1.

Die Struktur derartiger Komplexe wurde von Sanson et al. [44] mittels Kleinwinkelneu-

tronenstreuung untersucht. Für Polyacrylsäure-b-hydroxyethylacrylat und Aluminium-Gegenionen wurden dabei Komplexe mit bis zu 25 nm Radius mit einer Kern-Korona-Struktur gefunden.

Wie man erkennt, kann die Wechselwirkung zwischen anorganischen Gegenionen und doppelhydrophilen Blockcopolymeren zu einer Bildung von größeren Strukturen führen. Dies kann man nutzen, um die Kristallisation von Salzen zu beeinflussen, denn abhängig von den Reaktionsparametern, z.B. *pH*-Wert, Polymerkonzentration oder Kristallisationsgeschwindigkeit, lassen sich so zum Beispiel mit Polyethylenoxid-b-methacrylsäure für Calciumcarbonat kugel-, scheiben-, stäbchen-, aber auch „erdnuss“förmige Teilchen herstellen [45, 46, 47]. Der genaue Mechanismus der Einflussnahme des Copolymers ist dabei noch nicht geklärt. Allerdings lässt sich mit dem gleichen Polymer auch eine Änderung des Aspektverhältnisses von prismatischen ZnO-Kristallen beobachten. Dies wird auf die bevorzugte Anlagerung der Polyethylenoxid-b-methacrylsäure an eine bestimmte Fläche des Kristalls zurückgeführt [48, 49, 50]. Neben der Mineralisation können doppelhydrophile Blockcopolymere auch verwendet werden, um mittels Reduktion von Edelmetallsalzen Teilchen im Nanometerbereich herzustellen. So können mit Polyethylenoxid-b-ethylenimin-Copolymeren stabile Komplexe von Gold-, Platin- und Palladiumkolloiden hergestellt werden [51, 52]. Für AuCl_3 erhält man dabei ab einem molaren Verhältnis NH:Metall größer 10:1 stabile Komplexe mit 30 nm Radius, während mit H_2PtCl_6 ein kontinuierlicher Anstieg des Micellradius von 69 nm (für NH:Metall 8:1) auf 100 nm (für NH:Metall 1:1) zu beobachten ist. Die Wechselwirkung zwischen dem Copolymer und dem Metall erfolgt dabei allerdings nicht über elektrostatische Wechselwirkungen, sondern über Wasserstoffbrückenbindungen vom Imin zu den Chlorliganden. Deshalb ist es möglich, z.B. PtCl_4^{2-} zu komplexieren, das identisch aufgebaute PdCl_4^{2-} aber nicht, da bei letzterem der Ionenradius des Zentralions wesentlich kleiner ist und somit auch die negative Partialladung am Chlorid-Ion, die die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung bestimmt. Senkt man allerdings den *pH*-Wert, so werden die Imin-Gruppen protoniert und eine Micellbildung ist auch in diesem Fall möglich.

Abhängig von den Reaktionsbedingungen sind auch nach der Reduktion der Edelmetalle die entstandenen kolloidalen Teilchen weiterhin stabilisiert. So führt eine vor-

hergehende Zugabe von Salzsäure oder die Verwendung von H_2 zur Reduktion der Hexachloroplatinsäure H_2PtCl_6 zu einer Destabilisierung der entstehenden Teilchen, während eine Zugabe von Natriumhydroxid stabile Kolloide in Lösung zur Folge hat. Auch die Verwendung von Silbersalzen ist hierbei möglich, wobei nach Zhang et al. [53] mit Polyethylenoxid-b-methacrylsäure eine Autoreduktion stattfindet, die zu Silberdrähten führt, die allerdings erst nach einiger Zeit durch den Zusammenschluß von Primärteilchen entstehen.

3.3.2 Tenside und Polyelektrolyte als Gegenionen

Verwendet man Tensidmoleküle als Gegenionen für doppelhydrophile Blockcopolymer, so bilden sich Vesikel mit niedriger Polydispersität. Dabei ist eine kooperative Bindung an den Polyelektrolyten zu beobachten, wobei die Stabilität der entstehenden Komplexe in Lösung davon abhängt, in welchem Verhältnis die Länge des neutralen Blocks zu den im Komplex gebundenen Tensidmolekülen steht. Gegenionen mit ein bzw. drei hydrophoben Seitenketten bilden mit Polyethylenoxid-b-methacrylsäure wasserlösliche Komplexe, während dies bei Tensiden mit zwei hydrophoben Seitenketten nicht der Fall ist. Dies ist bedingt durch die Strukturen, welche die Gegenionen in Lösung ausbilden, bevor sie an das Copolymer gebunden werden [54].

Analog dazu können doppelhydrophile Blockcopolymer zum Beispiel als Transporter für ionische Anästhetika dienen, die nicht in hydrophobe Kerne von Micellen aufgenommen werden. Dabei hängt die Stärke der Wechselwirkung mit dem Copolymer auch von der Hydrophobizität der Moleküle ab. So bildet Polyethylenoxid-b-methacrylsäure mit Dibucainhydrochlorid einen Komplex, der im Kern eine höhere Mikroviskosität aufweist, als die umgebende Lösung, wie durch Fluoreszenzstudien an „Sonden“-molekülen gezeigt worden ist. Das weniger hydrophobe Tetracainhydrochlorid bildet zwar ebenfalls Komplexe, allerdings von weniger kompakter Struktur, so dass die Mikroviskosität innerhalb des Kerns nicht höher ist als die der wässrigen Umgebung, während Procainhydrochlorid keinerlei komplexbildende Wechselwirkung mit dem Copolymer zeigt [55]. Doch nicht nur für Moleküle geringer Größe werden doppelhydrophile Blockcopolymer als potentielle Transporter untersucht. Durch die Bildung von sogenannten Interpolyelektrolytkomplexen können auch Nukleotide gebunden werden, um deren Aufnahme in den Körper zu erleichtern [56]. Dabei hängt die Bildung derartiger Komplexe

sehr stark von verschiedenen Parametern ab. So ist eine Komplexierung von Polyethylenoxid-b-(2-vinylpyridine) und Polyethylenoxid-b-methacrylsäure Natriumsalz in einem pH -Bereich zwischen 2 und 6 zu beobachten, wobei allerdings nur ein Salzgehalt unter 0.4 mol/L die notwendigen elektrostatischen Wechselwirkungen ermöglicht. Bei einem höheren pH -Wert zeigen sich lediglich Micellen aus Polyethylenoxid-poly(2-vinylpyridin), während sich bei niedrigerem pH -Wert Polyethylenoxid-b-methacrylsäure Aggregate bilden [57].

Sind die beiden entgegengesetzt geladenen Blockcopolymere vollständig dissoziiert, so erhält man in Lösung stabile Interpolyelektrolytkomplexe lediglich bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 [59, 58, 64]. Ausserdem zeigen zum Beispiel Polyethylenoxid-b- α,β -asparaginsäure und Polyethylenoxid-b-L-Lysin eine hohe Selektivität bezüglich der Länge der geladenen Blöcke. So bilden sich nur wasserlösliche Komplexe, wenn das Polyanion und das Polykation die gleiche Anzahl geladener Monomereinheiten besitzen [60]. Aus einem Gemisch von verschiedener Polyethylenoxid-b- α,β -asparaginsäuren mit 18, 37 und 78 geladenen Gruppen und Polyethylenoxid-b-L-Lysin mit 37 Monomereinheiten bildet sich sogar ausschliesslich der Interpolyelektrolytkomplex zwischen den beiden Copolymeren gleicher Ladung, während die anderen Polyanionen ungebunden in der Lösung verbleiben. Dieses Verhalten kann für die beiden doppelhydrophilen Blockcopolymere nicht jedoch für einen Komplex des Polyanions mit Poly-L-Lysin beobachtet werden. In diesem Fall findet die Bildung wasserlöslicher Strukturen unabhängig von der Länge des Polykations statt, wobei die Größe der Komplexe ausschliesslich von der Länge der geladenen Monomereinheiten im Copolymer abhängt [61].

Verwendet man statt des Poly-L-Lysins ein Enzym (Lysozym) als Polykation, erhält man ebenfalls Komplexe, die sich durch Zugabe von Natriumchlorid wieder auflösen, sich aber bei erneuter Erniedrigung der Ionenstärke wieder bilden können. Führt man diese Komplexe in eine Zelle ein, so wird eine Enzymaktivität erst erkennbar, wenn die Salzkonzentration hoch genug ist, um die Komplexbildung zu unterdrücken [62].

Verknüpft man dagegen einige der Aminogruppen des Poly-L-Lysins mit einer thioltragenden Gruppe, so kann erhält man zusammen mit Polyethylenoxid-b- α,β -asparaginsäure nach der Komplexbildung und Oxidation eine im Kern vernetzte Micelle, deren Struktur sich auch bei hohen Ionenstärken in Lösung nicht mehr ändert. Erst

bei Zugabe eines Reduktionsmittel bei hohen Salzkonzentrationen wird der Komplex wieder in die Einzelketten zerlegt. Da im menschlichen Körper die Konzentration des Reduktionsmittels Glutathion im Blut um mehr als vier Größenordnungen geringer ist, als in den Zellen, könnte dieses System durchaus erfolgreich als Transporter, z.B. für Nukleotide, eingesetzt werden [63].

4 Methoden

4.1 Statische Lichtstreuung

Trifft ein Lichtstrahl in einer Lösung auf ein Teilchen, kann es in diesem einen Dipol induzieren. Das induzierte Dipolmoment ist dabei gegeben durch:

$$\mathbf{p}_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E}_i \quad (16)$$

α Polarisierbarkeit des Teilchens

\mathbf{E}_i elektrisches Feld des einstrahlenden Lichts

Der Dipol oszilliert mit einer Frequenz, die der des elektrischen Feldes gleich ist und sendet aus diesem Grund selbst Strahlung mit gleicher Frequenz aus. Die Polarisierbarkeit legt dabei die elektrische Feldstärke des ausfallenden Strahls fest. Der Streuvektor q gibt die Differenz der Wellenvektoren des einfallenden und des ausfallenden Strahls an.

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{x}, t) = \mathbf{e}_y E_0(x, y) \exp(ikz - i\omega t) \quad (17)$$

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{e}_z k \quad (18)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (19)$$

$$\mathbf{E}_f(\mathbf{q}, t) = \mathbf{e}_y E_0(x, y) b_j \exp(i\mathbf{q}\mathbf{x} - i\omega t) \quad (20)$$

\mathbf{e}_y Einheitsvektor in Richtung der Polarisation bzw. des elektrischen Feldes

\mathbf{e}_z Einheitsvektor in Ausbreitungsrichtung des Strahls

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$ Ausbreitungsvektor

\mathbf{k}_i Wellenvektor des einfallenden Lichtes

\mathbf{k}_f Wellenvektor des gestreuten Lichtes

ω Frequenz des elektrischen Feldes

x, y Koordinaten des Teilchens

b_j Streulänge

λ Wellenlänge

θ Streuwinkel

Verwendet man polarisiertes Licht, so wird der Dipol in Richtung der Polarisation des elektrischen Feldes oszillieren. Dabei wird die Streustrahlung in der Ebene senkrecht

dazu ausgesendet. Die Winkelabhängigkeit der elektrischen Feldstärke wird durch die Maxwell-Gleichungen berechnet, wobei das Dipolmoment aus Gleichung 16 verwendet werden kann.

$$E_s = \frac{1}{c^2} \frac{d^2 p \sin \phi}{dt^2 r} \quad (21)$$

$$= -\frac{\alpha \omega^2 \sin \phi}{c^2 r} E_0 \cos(\omega t - kx) \quad (22)$$

$$I_s = E_s^2 = I_0 \frac{\alpha^2 \omega^4}{c^4} \left(\frac{\sin \phi}{r} \right)^2 \cos^2(\omega t - kx) \quad (23)$$

$$\frac{\omega^4}{c^4} = \frac{2\pi^4}{\lambda^4} \quad (24)$$

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{\sin^2 \phi}{r^2} \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 \cos^2(\omega t - kx) \quad (25)$$

- ϕ Winkel zwischen Dipolachse und Detektor
- c Lichtgeschwindigkeit
- r Abstand zwischen Streuzentrum und Detektor
- I_0 Intensität des einfallenden Strahls

Man erhält schliesslich Gleichung 25 für die Streuintensität. Nach Rayleigh lässt sich die Intensität von mehreren Molekülen in einem „Pseudogas“-Zustand nun bestimmen, indem mit der Anzahl N der Moleküle multipliziert wird.

Versucht man nun einen Ausdruck für die Polarisierbarkeit zu finden, so lässt sich diese beschreiben durch:

$$\alpha(r) = \alpha_0 + \delta\alpha(r) \quad (26)$$

α_0 zeitgemittelte Polarisierbarkeit

$\delta\alpha(r)$ Änderung der Polarisierbarkeit durch lokale Fluktuationen

Die lokalen Fluktuationen können dabei durch Dichte- und Konzentrationsänderungen in der Lösung hervorgerufen werden. Da allerdings positive und negative Werte gleich wahrscheinlich sind, ist $\alpha_0 = 0$. Das bedeutet, dass lediglich Terme zur Streuintensität beitragen, die ausschliesslich $\delta\alpha(r)$ enthalten. Geht man ausserdem davon aus, dass Konzentrations- und Dichtefluktuationen unabhängig voneinander sind, erhält man den Term:

$$\langle (\delta\alpha)^2 \rangle = \left(\frac{\delta\alpha}{\delta\rho} \right)_{p,T}^2 \langle (\delta\rho)^2 \rangle + \left(\frac{\delta\alpha}{\delta c} \right)_{p,T}^2 \langle (\delta c)^2 \rangle \quad (27)$$

Nimmt man an, dass die Dichtefluktuationen einer Probenlösung denen im Lösungsmittel entsprechen, kann man diese durch Subtraktion der Streuintensität des Lösungsmittels $I_{s,LM}$ von der Gesamtstreuintensität I_s eliminieren, so dass lediglich der Einfluss der Konzentration auf die Polarisierbarkeit betrachtet werden muss.

$$I_{s,Probe} = I_s - I_{s,LM} \quad (28)$$

Da die Polarisierbarkeit α nicht direkt messbar ist, muss man versuchen eine andere mit ihr verbundene Größe zu finden, die experimentell zugänglich ist. Betrachtet man die Lösung erneut als „Pseudo-Gas“, so ist der Brechungsindex n über einen einfachen Zusammenhang mit der Polarisierbarkeit verbunden und kann, ebenso wie seine Änderung mit der Konzentration, mit einem Refraktometer leicht ermittelt werden. Deshalb kann er die Änderung der Polarisierbarkeit mit der Konzentration ersetzen.

$$n^2 - 1 = 4\pi \frac{1}{dV} \alpha \quad (29)$$

$$\left(\frac{\delta\alpha}{\delta c}\right)^2 = \left(\frac{\delta\alpha}{\delta n}\right)^2 \left(\frac{\delta n}{\delta c}\right)^2 = \frac{(dV)^2 n^2}{4\pi^2} \left(\frac{\delta n}{\delta c}\right)^2 \quad (30)$$

dV Volumen der „Pseudo-Gasmoleküle“

Somit bleibt lediglich noch der Term $\langle(\delta c)^2\rangle$ zu berechnen, wobei dieser, laut Einstein-Smoluchowski mit der Gibbs-Energie verbunden ist. Betrachtet man das chemische Potential μ der Lösung, so kann man diese ersetzen und erhält einen Ausdruck, in dem $\langle(\delta c)^2\rangle$ abhängig von der osmotischen Kompressibilität ist.

$$\langle(\delta c)^2\rangle = kT \left(\frac{\delta^2 G}{\delta c^2}\right)^{-1} \quad (31)$$

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (32)$$

$$dn_1 = -\left(\frac{V_2}{V_1}\right) dn_2 \quad (33)$$

$$\frac{n_2}{dV} = \frac{c_2}{M_2} \quad (34)$$

$$dn_2 = \left(\frac{dV}{M_2}\right) dc_2 \quad (35)$$

$$0 = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \quad (\text{Gibbs-Duhem-Gleichung}) \quad (36)$$

$$\left(\frac{\delta^2 G}{\delta c^2}\right)_{T,p} = -\left[\frac{dV}{c_2 V_1}\right] \left(\frac{\delta\mu_1}{\delta c_2}\right)_{T,p} \quad (37)$$

$$\langle(\delta c)^2\rangle = -\frac{kT c_2 V_1}{dV} \left(\frac{\delta\mu_1}{\delta c_2}\right)_{T,p}^{-1} \quad (38)$$

$n_{1,2}$	Stoffmenge
dV	Gesamtvolumen
$V_{1,2}$	partielle Molvolumina
k	Boltzmannkonstante
T	Temperatur

μ_1 lässt sich, wie in Gleichung 39 gezeigt, durch andere Größen ausdrücken, so dass man schliesslich die osmotische Kompressibilität erhält. Daraufhin kann man nun $\left(\frac{\delta\alpha}{\delta c}\right)$ und $\langle(\delta c)^2\rangle$ in die Gleichung für die Streuintensität einsetzen, wobei noch $N = \frac{V}{dV}$ berücksichtigt werden muss, und erhält die fundamentale Gleichung für die Lichtstreuung kleiner Teilchen ($d < \lambda/20$).

$$\mu_1 = \mu_1^0 - RT\bar{V}_1 (M_2^{-1}c_2 + A_2c_2^2 + A_3c_2^3 + \dots) \quad (39)$$

$$\left(\frac{\delta\mu_1}{\delta c_2}\right)_{T,p} = -RT\bar{V}_1 (M_2^{-1} + A_2c_2 + A_3c_2^2 + \dots) \quad (40)$$

$$\frac{I_s - I_{s,LM}}{I_0} = \frac{4\pi^2 n^2 V \sin^2\phi}{N_A \lambda^4 r^2} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 c_2 (M_2^{-1} + A_2c_2 + A_3c_2^2 + \dots)^{-1} \quad (41)$$

$A_{2,3}$ Virialkoeffizienten

Fasst man nun noch einige Konstanten in der optischen Konstante K_2 zusammen und definiert die Streuintensität als Rayleigh-Verhältnis $R(\theta)$ so, dass die Winkelabhängigkeit ausserhalb der Streuebene kompensiert wird, erhält man eine übersichtlichere Form, in der die messbaren Größen (M_2, A_2, A_3) erkennbar werden.

$$R(\theta) = \frac{r^2 \frac{I_s - I_{s,LM}}{I_0}}{V \sin^2\phi} \quad (42)$$

$$K_2 = \frac{4\pi^2 n^2 V}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \quad (43)$$

$$\frac{K_2 c_2}{R(\theta)} = \frac{1}{M_2} + 2A_2 c_2 + 3A_3 c_2^2 + \dots \quad (44)$$

Somit kann mit der statischen Lichtstreuung das Molekulargewicht, für eine polydisperse Probe genauer das Massenmittel des Molekulargewichts, sowie die Virialkoeffizienten bestimmt werden, die eine Aussage über die Lösungsmittelqualität machen.

Sind die Teilchen größer als $\lambda/20$, befinden sich mehrere Streuzentren in einem Teilchen, so dass der Formfaktor $P(q)$ der Teilchen mit berücksichtigt werden muss. Dieser

wird in Kapitel 4.2 näher erklärt.

$$R(\theta) = K_2 c_2 (M_2^{-1} + 2A_2 c_2 + 3A_3 c_2^2 + \dots)^{-1} P(q) \quad (45)$$

$$P(q) = 1 - \frac{q^2 \langle R_g^2 \rangle}{3} \quad (\text{für } qR_g \ll 1) \quad (46)$$

Die Berücksichtigung des Formfaktors führt also dazu, dass ebenfalls der Trägheitsradius R_g ermittelt werden kann. Mit einem Blick auf die Zimm-Gleichung 47 erkennt man, dass eine Extrapolation auf $q = 0$ für die Werte bei $c = 0$ den Trägheitsradius R_g als Steigung liefert, während über eine Extrapolation der Werte bei $q = 0$ gegen $c = 0$ der zweite Virialkoeffizient A_2 ermittelt werden kann. Der y-Achsenabschnitt ergibt schliesslich das reziproke Molekulargewicht M_w .

$$\frac{K_2 c_2}{R(\theta)} = \frac{1}{M_2} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle \right) + 2A_2 c_2 + \dots \quad (47)$$

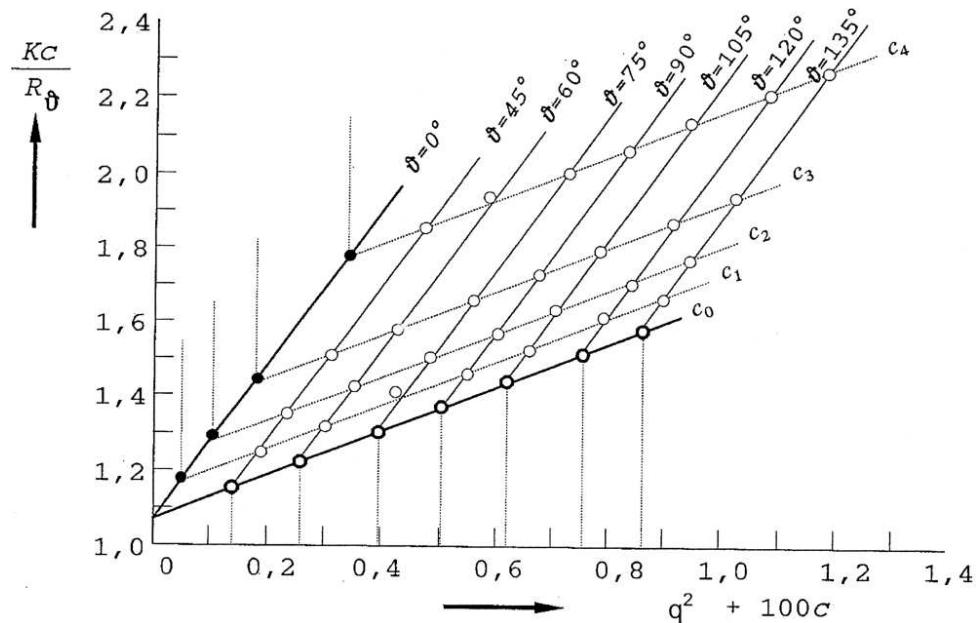


Abbildung 4: Auftragung nach Zimm für eine typische Probe in der statischen Lichtstreuung [120].

4.2 Kleinwinkelneutronenstreuung

4.2.1 Formfaktor und Paarabstandsverteilungsfunktion

Die grundlegenden Zusammenhänge für Streuexperimente an Teilchen in einer Lösung wurden bereits in Kapitel 4.1 beschrieben. Diese gelten auch im Falle anderer Strahlenquellen als Licht, allerdings wurde im vorhergehenden Kapitel speziell auf diese am häufigsten verwendete Form des Streuexperimentes eingegangen, während nun ein etwas allgemeinerer Überblick gegeben werden soll, welcher auch die Kleinwinkelneutronen- und Kleinwinkelröntgenstrahlung berücksichtigt.

Da Lichtwellen ($\lambda = 400 - 800$ nm), Röntgenwellen ($\lambda = 0.07 - 0.15$ nm) und Neutronenstrahlung ($\lambda = 0.1 - 10$ nm) unterschiedliche Wellenlängen besitzen und deshalb im Experiment verschiedenen q -Bereiche abdecken, sind auch die Informationen, welche man über die gemessenen Proben erhalten kann, unterschiedlich. Deshalb und aufgrund der allgemeineren Form der Gleichungen wird hier eine etwas andere Notation, als in Kapitel 4.1 benutzt, die aber im Prinzip analog auf die Lichtstreuung anwendbar ist. Zu Beginn betrachtet man erneut die Intensität, welche sich aus dem Quadrat des elektrischen Feldes der Streustrahlung $E_s(\mathbf{R}, t)$ ergibt, und durch die Summe der Streuamplituden $u_j(\mathbf{q}, t)$ aller N Teilchen j gebildet wird. Sie hängt dabei von der Streulänge $b_j(\mathbf{q}, t)$, einem Maß für die Verteilung des streuenden „Materials“ innerhalb eines Teilchens, sowie dem Phasenfaktor in der Exponentialfunktion, welcher durch die Position des Teilchens in der Probe beeinflusst wird, ab.

$$E_s(\mathbf{R}, t) = -E_0 \frac{\exp[i(kR - \omega t)]}{R} \sum_{j=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j(\mathbf{t})] \quad (48)$$

$$u_j(\mathbf{q}, t) = -E_0 \sum_{j=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j(\mathbf{t})] \quad (49)$$

$$\langle I_s(\mathbf{q}) \rangle = \frac{E_0^2}{R^2} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\mathbf{q}) b_k^*(\mathbf{q}) \exp[-i\mathbf{q}(R_j - R_k)] \right\rangle \quad (50)$$

$$b_j(\mathbf{q}, t) = \int_{V_j} \Delta\rho(\mathbf{r}_j, t) \exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j) d^3r_j \quad (51)$$

Die Streulängendichte $\Delta\rho(\mathbf{r}_j, t)$ ist eine Größe, welche den Kontrast zwischen dem streuenden Teilchen und der umgebenden Flüssigkeit wiedergibt. Für die Lichtstreuung wird dieser durch die Polarisierbarkeit und damit durch den Brechungsindex bzw. die

dielektrische Konstante bestimmt.

$$\Delta\rho(\mathbf{r}_j, t) = \frac{k^2}{4\pi} \left[\frac{\epsilon_p(\mathbf{r}_j, t) - \epsilon_L}{\epsilon_0} \right] \quad (52)$$

- ϵ_p lokale dielektrische Konstante an Position r_j
- ϵ_L mittlere dielektrische Konstante der Flüssigkeit
- ϵ_0 mittlere dielektrische Konstante der gesamten Lösung

Um die Streulängendichte auch für die Röntgen- und Neutronenstreuung zu verwenden, kann man die Gleichung auch allgemeiner schreiben.

$$\Delta\rho(\mathbf{r}_j, t) = \frac{1}{\Delta V} \sum_j \left[b_j^P - \frac{v_P}{v_L} b^L \right] \quad (53)$$

- b_j^P Streulänge des Atoms j , wobei über alle j in δV summiert wird
- b^L Streulänge des Lösungsmittels
- v_P, v_L Volumen der Moleküle

Für Röntgenstrahlung, welche mit der Elektronenhülle der Atome wechselwirkt, hängt die Streulänge von der Anzahl der Elektronen z ab.

$$b_j^X = z b_0^X \quad (54)$$

$$b_0^X = 2.8 \cdot 10^{-15} \text{ m} \quad (55)$$

Neutronenstrahlen hingegen wechselwirken mit den Atomkernen, weshalb die Streulängen keiner einheitlichen Reihe folgen. Am wichtigsten für die Kleinwinkelneutronenstreuung ist dabei der große Unterschied zwischen dem Wasserstoffatom ($b = -3.74$ fm) und dem Deuteriumatom ($b = 6.67$ fm). Dadurch ist es möglich einen hohen Kontrast zu erzielen, indem man deuterierte Lösungsmittel verwendet. Ebenso kann man Teile einer Probe abwechselnd „unsichtbar“ und „sichtbar“ machen, indem man diese ebenfalls deuteriert und ein Lösungsmittel mit dem gleichen oder dem anderen Isotop verwendet.

In verdünnter Lösung kann man unkorreliertes Verhalten der Teilchen annehmen. Deshalb lassen sich die Summen in Gleichung 50 aufspalten in einen Teil der abhängig

ist von der Position des Teilchens und einer der die innere Struktur der Teilchen beschreibt. Da die Teilchen dann in der Lösung zufällig verteilt sind und jede Position einnehmen können, wird der Mittelwert des zweiten Terms in Gleichung 56 Null.

$$\langle I_s(\mathbf{q}) \rangle = \sum_{j=1}^N \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle + \sum_{j \neq k}^N \sum_{k=1}^N \langle b_j(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j) \rangle \langle b_k^* \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_k) \rangle \quad (56)$$

$$= \sum_{j=1}^N \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle \quad (57)$$

Da die Streuintensitäten für identische Teilchen jeweils gleich sind, kann man statt der Summe auch schreiben:

$$\langle I_s(\mathbf{q}) \rangle = N \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle = N \langle |b_0(\mathbf{q})|^2 \rangle P(q) \quad (58)$$

$$P(q) = \frac{\langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle}{\langle |b_0(\mathbf{q})|^2 \rangle} \quad (59)$$

$P(q)$ wird Formfaktor genannt und beinhaltet Informationen über die Struktur des Teilchens. Für $q \rightarrow 0$ gilt $P(q) \rightarrow 1$.

In konzentrierten Lösungen ist die Trennung der Summen in Gleichung 50 nicht ohne weiteres möglich, da man nun auch Interferenzterme von Streuzentren unterschiedlicher Teilchen in der Lösung berücksichtigen muss.

$$\langle I_s(q) \rangle = \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp[-i\mathbf{q}(R_j - R_k)] \rangle = N \langle |b_0(\mathbf{q})|^2 \rangle P(q) S(q) \quad (60)$$

$$S(q) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp[-i\mathbf{q}(R_j - R_k)] \rangle \quad (61)$$

Der Strukturfaktor $S(q)$ enthält somit alle Informationen über die Anordnung der Teilchen in der Lösung. Da sich in der Streukurve Form- und Strukturfaktor überlagern, ist es schwierig letzteren zu erhalten. Um dies zu erreichen, muss man zuerst in verdünnter Lösung $P(q)$ bestimmen. Anschliessend kann man die Streukurve in konzentrierter Lösung durch diesen dividieren und so $S(q)$ ermitteln.

Betrachtet man den Formfaktor $P(q)$ für ein beliebiges homogenes Teilchen, so kann man dieses in N_p gleichgroße Volumenelemente mit den Positionen $\{\mathbf{R}_m\}$ einteilen. Nimmt man weiterhin ein steifes Teilchen an, in dem sich der Abstand $\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n$ nicht

ändert, aber welches beliebig orientiert ist, so kann man schreiben:

$$P(q) = \frac{1}{N_p^2} \sum_{m=1}^{N_p} \sum_{n=1}^{N_p} \langle \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)] \rangle_{OR} \quad (62)$$

$$= \frac{1}{N_p^2} \sum_{m=1}^{N_p} \sum_{n=1}^{N_p} \frac{\sin q |\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n|}{q |\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n|} \quad (63)$$

Diesen orientierungsgemittelten Formfaktor kann man nun in einer Reihe mit Potenzen von q entwickeln und die Definition des Trägheitsradius für einen Irrflug einsetzen.

$$R_g^2 = \frac{1}{2N_p^2} \sum_{m=1}^{N_p} \sum_{n=1}^{N_p} |\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n|^2 \quad (64)$$

$$P(q) = 1 - q^2 R_g^2 + O(q^4) = 1 - q^2 \langle R_g^2 \rangle + O(q^4) \quad (65)$$

Man erhält den Formfaktor für ein steifes Teilchen, wobei man R_g^2 über alle Konfigurationen mitteln muss, um schliesslich den Ausdruck für ein flexibles Teilchen zu erhalten. Der Trägheitsradius kann so für $q \rightarrow 0$ ermittelt werden, da dann der Term $O(q^4)$ vernachlässigt und R_g aus der Steigung der Auftragung $\frac{1}{P(q)}$ gegen q^2 erhalten werden kann. Dieser lineare Bereich wird normalerweise von Lichtstreuexperimenten abgedeckt und kann ebenfalls für kleine Winkel in der Kleinwinkelröntgen- und Kleinwinkelneutronenstreuung gefunden werden. Für die letzten beiden Messmethoden wird dabei allerdings nur ein kleiner Teil der Streukurve genutzt, um Informationen über den Aufbau der Teilchen zu erhalten. Betrachtet man sich stattdessen $b(\mathbf{q})$ genauer, so kann man einen vollständigen Verlauf der Dichte des Teilchens berechnen.

$$b(\mathbf{q}) = \int_V \Delta\rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (66)$$

$$\langle |b(\mathbf{q})|^2 \rangle = 4\pi \int_V P(R) \frac{\sin qR}{qR} dR \quad (67)$$

$$P(R) = R^2 \overline{\Delta\rho^2}(\mathbf{R}) \quad (68)$$

Wenn man $b(\mathbf{q})$ ähnlich wie $P(q)$ umformt, erhält man einen Ausdruck in welchem die Paarabstandsverteilungsfunktion $P(R)$ vorkommt. Sie beschreibt welche Zahl von Streuzentren in einem bestimmten Abstand R zu finden ist.

$$P(R) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \langle |b(q)|^2 \rangle qR \sin qR dq \quad (69)$$

Für eine Kugel kann sowohl für $P(q)$, als auch für $P(R)$ ein analytischer Ausdruck gefunden werden. Für andere Formen des Streuers ist das, besonders für die Paarabstandsverteilungsfunktion, nur selten möglich. Trotzdem kann auch ohne eine analytische Form aus dem Verlauf von $P(R)$ eine Aussage über die Struktur der Teilchen in Lösung getroffen werden (siehe Abb. 5). Weiterhin lässt sich über den maximalen Durchmesser des Teilchen, der Schnittpunkt der Kurve mit der x-Achse, eine Aussage über die Größe machen. So entspricht dieser Wert für eine homogene Kugel dem geometrischen Durchmesser, für einen dünnen Zylinder der Länge des Teilchens. Allerdings ist die Ermittlung von $P(R)$ über eine Fourier-Transformation nicht trivial. Die Prozedur, welche von Glatter [116, 117] entwickelt wurde, wird im nachfolgenden kurz beschrieben.

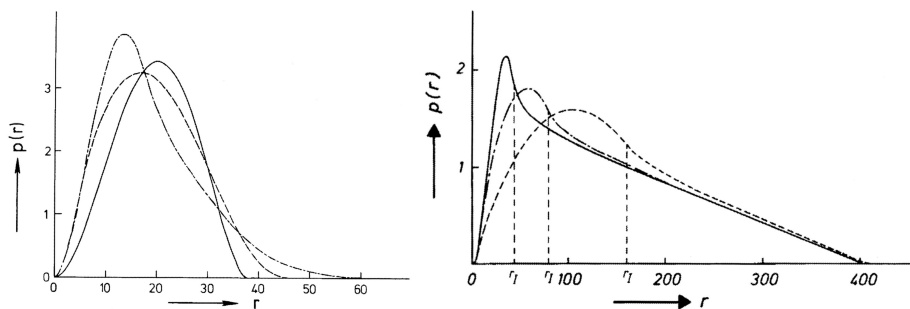


Abbildung 5: Paarabstandsverteilungsfunktionen für [119]

links: Kugel (durchgezogen), gestreckter Ellipsoid (Punktstrich), abgeflachter Ellipsoid (gestrichelt)
 rechts: Zylinder mit gleicher Länge und gleicher Querschnittsfläche, aber unterschiedlichem Verhältnis der Kantenlängen, 40:40 (durchgezogen), 80:20 (Punktstrich), 160:10 (gestrichelt)

4.2.2 Indirekte Fouriertransformation

Normalerweise werden in der Datenanalyse experimentelle Daten als Grundlage genommen, um durch geeignete Transformationen Ergebnisse im „realen Raum“ zu erhalten, die etwas über das untersuchte System aussagen. Bei der indirekten Fouriertransformation wird der umgekehrte Weg gegangen. Man versucht vom „realen Raum“ aus zum „Datenraum“ des Experiments zu gelangen, um ein optimales Funktionensystem zu finden, welches die Messung gut beschreibt und erhält „auf dem Weg zurück“ die gewünschte Lösung.

Als physikalische Randbedingung kann man dabei in Streuexperimenten den maximalen Durchmesser der Teilchen D_{max} verwenden. Daraufhin kann man einen Ansatz für

die Paarabstandsverteilungsfunktion als Linearkombination mehrerer kubischer Spline-Funktionen $\phi_i(r)$ machen.

$$p(r) = 0 \text{ für } r \geq D_{max} \quad (70)$$

$$p_a(r) = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i(r) \text{ für } 0 \leq r \leq D_{max} \quad (71)$$

Um zur Funktion der experimentellen Daten zu gelangen, müssen nun weitere Transformationen angewendet werden, die ein Verschmieren der Funktion durch Blendenhöhe und -breite, sowie der Wellenlängenverteilung berücksichtigen. Wendet man nun die entsprechenden Transformationen an, um die Streukurve zu darzustellen, erhält man zwei weitere Funktionen $\psi_i(q)$ und $\chi_i(q)$ (siehe Abb. 6).

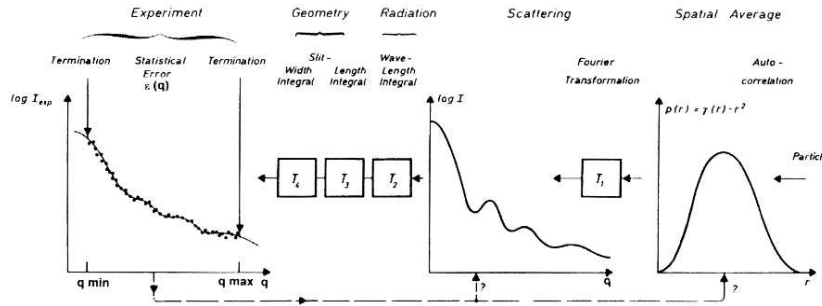


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Verbindung zwischen den Teilcheneigenschaften und den beobachtbaren experimentellen Daten [119].

$$I_a(q) = T_1 p_a(r) = T_1 \left[\sum_{i=1}^N c_i \phi_i(r) \right] = \sum_{i=1}^N c_i T_1 \phi_i(r) = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i(q) \quad (72)$$

$$\bar{I}_a(q) = T_4 T_3 T_2 I_a(q) = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(q) \quad (73)$$

$$\chi_i(q) = T_4 T_3 T_2 \psi_i(q) = T_4 T_3 T_2 T_1 \phi_i(r) \quad (74)$$

Hat man eine gute Funktion $\chi_i(q)$ für die experimentellen Daten gefunden, so weiß man sofort $\psi_i(q)$ (eine Streufunktion ohne die Verschmier-Effekte der experimentellen Kurve), sowie die Verteilung im „realen Raum“, die Paarabstandsverteilungsfunktion ϕ_i (siehe Abb. 7). Die Koeffizienten c_i kann man mit einer gewichteten Ermittlung der kleinsten Fehlerquadrate berechnen.

$$L = \sum_{k=1}^M \frac{\left[I_{exp}(q_k) - \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(q_k) \right]^2}{\sigma^2(q_k)} \quad (75)$$

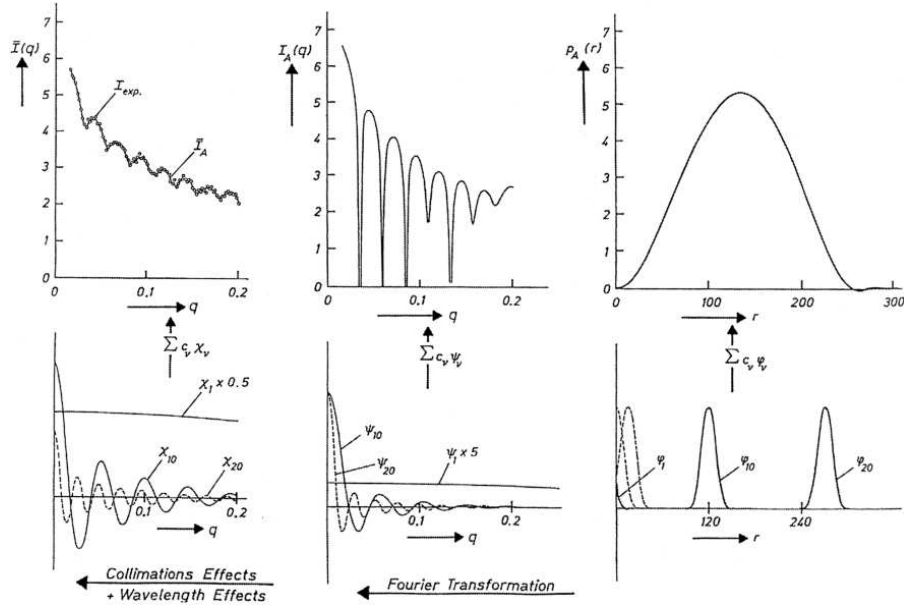


Abbildung 7: Die Funktionen $\chi_i(q)$, $\psi_i(q)$ und $\phi_i(q)$, sowie die Linearkombinationen derselben, wie sie bei der indirekten Fouriertransformation verwendet werden [119].

Problematisch dabei sind die starken Oszillationen der Funktion aufgrund experimenteller Fehler, welche das Finden der richtigen Lösung nahezu unmöglich machen (siehe Abb. 8 links). Dies liegt daran, dass es sich hier um ein sogenanntes „schlecht gestelltes Problem“ handelt. Um dieses zu lösen muss eine Stabilisierungsfunktion eingesetzt werden, welche dafür sorgt, dass die Kurve geglättet wird. Man verwendet in diesem Fall eine minimierte Form der ersten Ableitung der Lösungskoeffizienten c_i , welche mit einem Lagrange-Multiplikator gewichtet wird.

$$L + \lambda \underbrace{\sum_{i=1}^{N-1} (c_{i+1} - c_i)^2}_{N_c'} = Min. \quad (76)$$

Dabei muss nun das entsprechende λ gefunden werden, welches die Fluktuationen unterdrückt, aber gleichzeitig nicht die Lösung verfälscht (siehe Abb. 8 rechts). Dafür vergleicht man mehrere Ergebnisse mit unterschiedlichen λ und wählt die Lösung in dem Bereich, in dem die Steigung für N_c' nahe Null ist, während λ bei niedrigen Werten konstant bleibt (siehe Abb. 9).

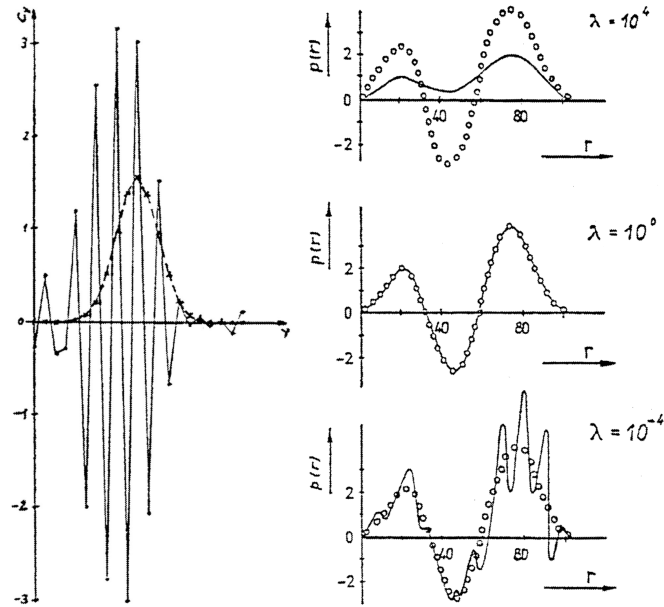


Abbildung 8: links: Funktion mit exakten Expansionskoeffizienten und instabile Lösung
rechts: Vergleich der erhaltenen Lösungen für $p(r)$ mit unterschiedlichen Werten für λ [119]

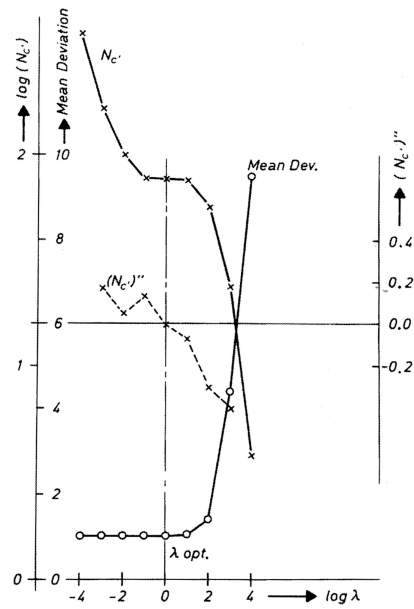


Abbildung 9: Stabilitätsplot für das Problem in Abb. 8 rechts, wobei λ_{opt} als der optimale Lagrange-Multiplikator ermittelt wird [119].

4.3 Dynamische Lichtstreuung

Mittels dynamischer Lichtstreuung lassen sich Diffusionsprozesse direkt beobachten und so Informationen über die Dynamik in Lösungen oder Gelen gewinnen. Dabei wird die Streulichtintensität in einem bestimmten Volumen betrachtet, welche sich aufgrund der Bewegung der streuenden Teilchen verändert. Eine Analyse der zeitlichen Änderung der Streulichtintensität lässt dann die Berechnung von Relaxationszeiten bzw. Diffusionskoeffizienten zu.

4.3.1 Photonenkorrelation

Wie bereits in Kapitel 4.1 erklärt, wird die Streuung einer elektromagnetischen Welle an einem Teilchen j durch das elektrische Feld des einfallenden Strahls $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$, den Streuvektor \mathbf{q} und das elektrische Feld der Streustrahlung $\mathbf{E}_s(\mathbf{q}, t)$ beschrieben.

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{e}_y E_0(x, y) \exp(ikz - i\omega t) \quad (77)$$

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{q}, t) = \mathbf{e}_y E_0(x_j, y_j) b_j \exp(i\mathbf{q}\mathbf{x}_j - i\omega t) \quad (78)$$

Geht man davon aus, dass sich die Polarisation des Strahls während des Experiments nicht ändert und man über N Teilchen summiert, kann man die Streuamplitude $u_j(\mathbf{q}, t)$, wie in Gleichung 79 beschreiben. Die Abhängigkeit der Streuamplitude $u_j(\mathbf{q}, t)$ von t ergibt sich so aus der Bewegung der Teilchen $\mathbf{x}_j(t)$, wobei das zeitliche Verhalten hauptsächlich von der Änderung des Phasenfaktors bestimmt wird, während $E_0(x_j, y_j)$ sich nur geringfügig mit der Position des Teilchens ändert.

$$u_j(\mathbf{q}, t) = \sum_{j=1}^N a_j(x_j) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{x}_j) \quad (79)$$

$$a_j = E_0(x_j, y_j) b_j \quad (80)$$

Um die statistischen Eigenschaften der Streuamplitude in Abhängigkeit von der Zeit zu bestimmen, werden folgenden Annahmen gemacht, die es ermöglichen den Zentralen Grenzwertsatz auf diese Fall anzuwenden.

1. Die Teilchenpositionen x_j sind statistisch unabhängig voneinander. Das heißt die Größe der Teilchen, beziehungsweise die Reichweite der Wechselwirkungen untereinander, ist deutlich kleiner, als das Volumen $(\frac{V}{N})^{\frac{1}{3}}$, welches jedem Teilchen zur Verfügung

steht. Dies gilt für einzelne Teilchen nur in stark verdünnten Lösungen. Allerdings kann man für konzentrierte Lösungen ein Korrelationsvolumen definieren, in dem Wechselwirkungen möglich sind, das aber von anderen statistisch unabhängig ist. Statt über die Teilchen muss man dann über die Korrelationsvolumina summieren, um die Amplitude zu erhalten.

2. Die Zeit, die ein Teilchen braucht, um den Strahl zu durchqueren, ist wesentlich größer als die hier betrachteten Zeitskalen. Unter dieser Annahme wird a_j zeitunabhängig.

3. Man nimmt eine ausreichend große Menge an Teilchen im Streuvolumen an, das heißt $(\frac{V}{N})^{\frac{1}{3}}$ muss deutlich kleiner als der Strahldurchmesser sein, was für die mit dynamischer Lichtstreuung gut messbaren Teilchengrößen selbst bei kleinen Konzentrationen erfüllt ist.

Sind diese Voraussetzungen erfüllt, kann man den Zentralen Grenzwertsatz auf die Amplitude $u_j(\mathbf{q}, t)$ anwenden und sie durch eine Gauß-Statistik beschreiben. Um den zeitlichen Verlauf zu beschreiben, muss man die die Amplitude bei zumindest zwei unterschiedlichen Zeitpunkten $t' = 0$ und $t' = t$ betrachten. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein bestimmtes $u'_j(\mathbf{q}, t)$ aus einem gegebenem $u_j(\mathbf{q}, 0)$ ergibt, lässt sich mit einer Gaußverteilung beschreiben, deren Erwartungswert, das erste Moment, als zeitliche Amplitudenauteokorrelationsfunktion $G_u(\tau)$ bezeichnet wird.

$$G_u(\tau) = \langle u_f(0)u'_f(t)^* \rangle = N \langle a_j^2 \rangle \langle \cos\{\mathbf{q} [x_j(0) - x_j(t)]\} \rangle \quad (81)$$

Für Gauß-Statistiken lassen sich alle weiteren Momente höhere Ordnung aus diesem ersten Moment berechnen, so dass dieses nicht nur die niedrigste zu berücksichtigende Größe des statistischen Prozesses ist, sondern auch die einzige, die man benötigt, um ihn zu beschreiben.

In einem Lichtstreuexperiment misst man die Zahl der Photonen, die pro Zeiteinheit auf den Detektor treffen. Ermittelt man die zeitliche Autokorrelationsfunktion des Photonenzählprozesses, so stellt man fest, dass diese mit der Intensitätskorrelationsfunktion gleich ist, unabhängig von der für die Intensität zugrunde gelegten Statistik. Die zeitliche Intensitätskorrelation $G_I(\tau)$ (auch Korrelation zweiter Ordnung genannt) ist ein Moment vierter Ordnung der Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Amplituden

$u_j(\mathbf{q}, 0)$ und $u'_j(\mathbf{q}, t)$ und lässt sich deshalb aus der zeitlichen Amplitudenautokorrelationsfunktion bilden.

$$G_I(\tau) = \langle |u_f(0)|^2 |u_f(t)|^2 \rangle \quad (82)$$

Es wird also über alle möglichen Vertauschungen der Amplituden summiert, wobei nur die Paare ungleich Null sind, die einen komplex konjugierten Teil enthalten.

$$G_I(\tau) = \langle |u_f(0)|^2 \rangle \langle |u_f(t)|^2 \rangle + \langle u_f(0)u_f(t)^* \rangle \langle u_f(0)^*u_f(t) \rangle = G_I(0)^2 + |G_I(t)|^2 \quad (83)$$

Diese Beziehung wird Siegert-Relation genannt und bildet eine Verbindung zwischen den gemessenen Daten und der von der Teilchenbewegung abhängigen Amplitude.

Bisher wurde lediglich die Intensität eines einzigen Punktes der Probe betrachtet. Um die dritte Annahme, eine große Zahl an Teilchen im Streuvolumen, zu erfüllen, muss man mit großen Aperturen arbeiten und so eine räumliche Mittelung durchführen. Dabei wird davon ausgegangen, dass sie die Teilchen räumlich unabhängig verhalten und durch ein zweidimensionales Gauß-Profil beschrieben werden können. Die Amplitude lässt sich dann schreiben als

$$u_s(x, y) = u_0 \exp \left[-\frac{(x^2 + y^2)}{R^2} \right] \exp [i\Theta(x, y)] \quad (84)$$

Eine Fourier-Transformation ergibt

$$u_s(q_x, q_y) = u_0 \int \int \exp \left[\frac{(-x^2 + y^2)}{R^2} + i\Theta(x, y) - iq_x x - iq_y y \right] dx dy \quad (85)$$

Nun kann man die räumliche Amplitudenkorrelationsfunktion aufstellen. Für $\delta q_x = \delta q_y = 0$ erhält man aus dieser Gleichung die mittlere Streuintensität $\langle I_f \rangle$.

$$\langle u_f(q_x, q_y) u_f^*(q_x + \delta q_x, q_y + \delta q_y) \rangle = u_0^2 \left(\frac{\pi R^2}{2} \right) \exp \left[-\frac{R^2 (\delta q_x^2 + \delta q_y^2)}{8} \right] \quad (86)$$

$$\langle I_f \rangle = u_0^2 \left(\frac{\pi R^2}{2} \right) \quad (87)$$

Unter der Annahme, dass sich räumliche und zeitliche Korrelation faktorisieren lassen, erhält man die Amplitudenkreuzkorrelationsfunktion $G_u(\delta q_x, \delta q_y, \tau)$.

$$G_u(\delta q_x, \delta q_y, \tau) = \langle u_f(q_x, q_y, t) u_f^*(q_x + \delta q_x, q_y + \delta q_y, t + \tau) \rangle \quad (88)$$

$$= \langle I_f \rangle \exp \left[\frac{-R^2 (\delta q_x^2 + \delta q_y^2)}{8} \right] \chi(t) \quad (89)$$

Wendet man nun die Siegert-Relation an, um eine Verbindung mit der messbaren Intensitätsautokorrelationsfunktion zu erhalten und integriert man anschliessend über δq_x und δq_y , so ergibt sich die räumlich gemittelte Intensitätskreuzkorrelationsfunktion $G_2(t)$, welche schliesslich noch auf $\langle I^2 \rangle$ normiert wird.

$$G_u(\delta q_x, \delta q_y, t) = G_u(0, 0, 0)^2 + |G_u(\delta q_x, \delta q_y, t)|^2 \quad (90)$$

$$= \langle I_f \rangle^2 \left\{ 1 + \exp \left[\frac{-R^2 (\delta q_x^2 + \delta q_y^2)}{4} \right] |\chi(t)|^2 \right\} \quad (91)$$

$$G_2(t) = \langle I^2 \rangle \{ 1 + \beta |\chi(t)|^2 \} \quad (92)$$

$$g_2(t) = \frac{G_2(t)}{\langle I^2 \rangle} - 1 = \beta |\chi(t)|^2 \quad (93)$$

β kann hierbei sowohl experimentell, als auch als Fitparameter in der Datenanalyse erhalten werden.

Bis zu diesem Punkt ist die zeitliche Korrelation nicht spezifiziert und lediglich in $\chi(t)$ zusammengefasst.

$$\chi(t) = \frac{G_u(t)}{\langle I_f \rangle} \quad (94)$$

Betrachtet man die Zeitskalen in welcher die Diffusion der Teilchen in Lösung stattfindet, so stellt man fest, dass die hydrodynamische Relaxationszeit der Brownschen Molekularbewegung wesentlich kleiner ist, als die im Millisekundenbereich liegende Zeitskala des Experiments.

$$t_r = \frac{m}{6\pi\eta r_H} = \frac{\rho^2 r_H^2}{9\eta} \quad (95)$$

$$\rho = 1 \text{ g/cm}^3, r_h = 100 \text{ nm, in Wasser} \Rightarrow t_r = 1 \text{ ns}$$

Das bedeutet, dass die messbaren Bewegungen der Teilchen aus vielen kleinen Einzelbewegungen zusammengesetzt sind, die über den Zentralen Grenzwertsatz mit einer Gauß-Statistik beschrieben werden können.

Da sich, nach dem Dissipations-Fluktuationstheorem, die Diffusion von einem Gradienten in einen Gleichgewichtszustand und die Fluktuationen um einen Gleichgewichtszustand mit demselben Formalismus beschreiben lassen, ist es möglich, den, über das erste und zweite Ficksche Gesetz bekannten, Ausdruck für die Änderung der Konzentration bzw. die Teilchendichte $\rho(x, t)$ in Abhängigkeit von der Zeit, für die statistische Beschreibung heranzuziehen. Aus dieser Gauß-Verteilung kann man dann das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle \delta x_j^2 \rangle$ berechnen.

$$\rho(x, t) = (4\pi Dt)^{-\frac{d}{2}} \exp\left\{-\frac{x^2}{4Dt}\right\} \quad (96)$$

$$\langle \delta x_j^2 \rangle = \int_0^\infty x^2 \rho(x, t) dx = 2dDt \quad (97)$$

D Diffusionskoeffizient

d Zahl der Dimensionen

Die zeitliche Korrelation zwischen zwei Zeitpunkten t' und $t' + t$ lässt sich nun in der Amplitudenkorrelationsfunktion herstellen. Anschliessend wird $G_1(t)$ auf $\langle I^2 \rangle$ normiert, so dass man einen Ausdruck für $\chi(t)$ erhält.

$$G_1(t) = \left\langle \sum_{j=1}^N a_j \exp[i\mathbf{q}\mathbf{x}_j(t')] \sum_{m=1}^N a_m^* \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{x}_m(t' + t)] \right\rangle \quad (98)$$

$$= \sum_j^N \sum_m^N \langle a_j a_m^* \rangle \langle \exp[i\mathbf{q}\delta\mathbf{x}_j(t)] \rangle = N \langle |a_j|^2 \rangle \exp(-q^2 Dt) \quad (99)$$

$$\chi(t) = \exp(-q^2 Dt) \quad (100)$$

Setzt man dieses Ergebnis in die räumlich gemittelte Intensitätskorrelationsfunktion $G_2(t)$ ein, so ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Korrelationsfunktion vom Diffusionskoeffizienten.

$$g_2(t) = \beta \exp(-2q^2 Dt) \quad (101)$$

4.3.2 Datenanalyse

Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben entspricht der zeitliche Verlauf der Korrelationsfunktion einen exponentiellen Abfall, mit der Relaxationsrate Γ . Um diese, und damit den Diffusionskoeffizienten zu berechnen, kann man sowohl lineare, als auch nichtlineare Fitverfahren anwenden. Bei ersterem wird Gleichung 104 verwendet, allerdings ist diese Methode stark abhängig von der Qualität der Basislinienmessungen. Standardmäßig werden deswegen nichtlineare Verfahren angewandt, wobei Γ und β ohne weitere Annahmen aus einer Iteration erhalten werden.

$$g_2(t) = \beta \exp(-2\Gamma t) \quad (102)$$

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = q^2 D \quad (103)$$

$$\log \left(\frac{G_2(t)}{\langle I^2 \rangle} - 1 \right) = \log \beta - 2\Gamma t \quad (104)$$

Allerdings hat man im Experiment nur selten monodisperse Proben, so dass auch keine eindeutige Relaxationsrate, sondern eine Verteilung von Γ gefunden wird. Um diese

Verteilung $w(\Gamma)$ aus den experimentellen Daten zu erhalten, ist eine inverse Laplace-Transformation notwendig.

$$\chi(t) = \int w(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma \quad (105)$$

Allgemein kann eine inverse Laplace-Transformation mit folgendem Formalismus durchgeführt werden:

$$G(r) = \int K(r, s) A(s) ds \quad (106)$$

- $G(r)$ experimentell bestimmbare Variable
(in der dynamischen Lichtstreuung: $g_2(t)$)
- $A(s)$ für das System charakteristische Funktion
(in der dynamischen Lichtstreuung: $w(\Gamma)$)
- $K(r, s)$ Kernfunktion, charakteristisch für die experimentelle Methode
(in der dynamischen Lichtstreuung: $\exp(-rs)$)

Mit einer Funktion $G(r)$ sollte man deshalb eine eindeutige Lösung $A(s)$ erhalten. Allerdings sind experimentelle Daten aufgrund von Rauschen und Rundungsfehlern nicht exakt, so dass man keine einzelne, sondern mehrere mögliche Funktionen $G(r)$ vorliegen hat und so auch mehrere Lösungen $A(s)$ existieren. Zusätzlich bewirken kleine Unterschiede in $G(r)$ große Veränderungen in $A(s)$. Dies wird in der Numerik als „schlecht gestelltes Problem“ bezeichnet, und lässt, wie bereits auch schon für $p(r)$ in Kapitel 4.2 gezeigt, ohne weitere Lösungsansätze ein sinnvolles Berechnen von $A(s)$ nicht zu.

Um die richtige Lösung für die Verteilung der Relaxationsrate zu finden, muss man Einschränkungen machen, die andere Lösungen ausschliessen oder die Kondition des Problems verbessern. Dafür gibt es mehrere Ansätze.

1. Einfügen von a priori Informationen

- (a) Ausschluss aller negativen Werte für $w(\Gamma)$
- (b) Annahme einer analytischen Form für $w(\Gamma)$ aufgrund theoretischen Basis oder durch Raten
- (c) Annahme bestimmter Eigenschaften der Relaxationsratenverteilung, z.B. ob ein oder zwei Peaks vorhanden sind, ohne die genaue Form der Kurve festzulegen

2. Regularisierung

Wenn mehrere Lösungen vorhanden sind, sollte stets die einfachste Lösung, welche die Daten gut wiedergibt, als richtige Lösung verwendet werden, da sie die wenigsten Artefakte enthält.

- (a) Tikhonovs Regularisierungsmethode ausformuliert von Provencher (CONTIN)

$$\chi_2(\alpha) = \sum_i \frac{1}{\sigma^2} \left[g_i - \int K(t, \Gamma) w(\Gamma) d\Gamma \right]^2 + \alpha \| \hat{L}w(\Gamma) \|^2 \quad (107)$$

\hat{L} Operator, meistens die zweite Ableitung,

welcher die Oszillationen in $w(\Gamma)$ glätten soll

α Variable, die bestimmt, wie stark $w(\Gamma)$ geglättet wird.

- (b) Maximumentropie-Methode, wobei der Regularisierungsterm der Shannon-Jaynes Entropie entspricht

Aus den obengenannten Möglichkeiten muss jeweils die für das entsprechende Experiment sinnvollste gefunden werden, um die Relaxationsratenverteilung zu bestimmen. Im Vergleich von regularisierten und nichtregularisierten Methoden ist dabei festzustellen, dass für letztere lediglich diskrete Werte für Γ bzw. τ erhalten werden, so dass keine Aussage darüber gemacht werden kann, ob es sich um eine breite oder eine bimodale Verteilung handelt, wie es mit einer Regularisationsanalyse möglich ist (siehe Abb. 10).

Verwendet man die CONTIN-Regularisierung so muss man berücksichtigen, dass mit

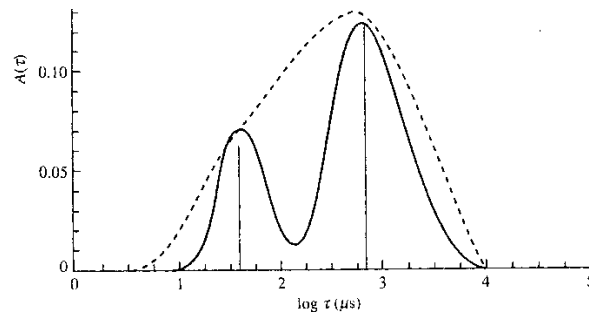


Abbildung 10: Ein doppeltexponentieller Fit einer unbekanntem Funktion kann als Näherung einer breiten unimodalen Verteilungsfunktion (gestrichelt) oder einer bimodalen Verteilungsfunktion (durchgezogen) betrachtet werden [118].

steigendem Regularisierungsparameter α $w(\Gamma)$ immer mehr geglättet wird, so dass, zum

Beispiel eine bimodale Verteilung, immer schlechter aufgelöst wird, bis schliesslich nur eine einzelne breite Verteilung erhalten wird (siehe Abb. 11). Um zu bestimmen, welches die richtige Lösung für $w(\Gamma)$ ist, muss deshalb der Regularisierungsparameter systematisch verändert und die Verteilung gesucht werden, die über einen großen Bereich von α stabil bleibt.

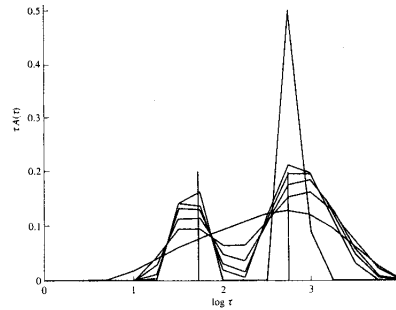


Abbildung 11: Relaxationszeitverteilungen aus CONTIN-Fits mit unterschiedlichen Regularisierungsparametern α (0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9; 0.999). Die unregularisierte Lösung für $\alpha = 0$ entspricht dem Ergebnis für einen doppeltexponentiellen Fit [118].

Hat man so die Relaxationsrate Γ bzw. ihr Reziprokes, die Relaxationszeit τ bestimmt, kann man über die Landau-Placzek-Beziehung den Diffusionskoeffizienten D berechnen, aus dem sich, mittels der Stokes-Einstein-Gleichung und unter der Annahme einer Kugelform, der hydrodynamische Radius ermitteln lässt.

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = q^2 D \quad (108)$$

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad (109)$$

- k Boltzmannkonstante
- T Temperatur
- η Viskosität des Lösungsmittels
- R_H Hydrodynamischer Radius

Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten, können aufgrund von internen Bewegungen, eine q -Abhängigkeit besitzen. Mittels einer Extrapolation von $q^2 \rightarrow 0$ kann das z -Mittel des realen Diffusionskoeffizienten erhalten werden. Ausserdem lassen sich dabei diffusive Prozesse und lokale Bewegungen unterscheiden, da für erstere eine q^2 -Abhängigkeit zu

sehen ist, für letztere allerdings nicht.

$$D_{app}(q) = D_0 \frac{H(q)}{P(q)S(q)} \quad (110)$$

$$= D_0 (1 + CR_g^2 q^2) + \dots \quad (111)$$

$H(q)$ Term für hydrodynamische Wechselwirkungen

$P(q)$ Formfaktor

$S(q)$ Strukturfaktor

C charakteristische Konstante ($C = 13/75$ für Knäuel; $C = 0$ für Kugel)

R_g Trägheitsradius

4.4 Ultra-zentrifugation

Setzt man Teilchen in Lösung einem Gravitationsfeld aus, welches durch eine Ultra-zentrifuge erzeugt wird, so wirken der Zentrifugalkraft F_z die Auftriebskraft F_b und die Reibungskraft F_f entgegen. Wird ein stationärer Zustand erreicht, kann man schreiben:

$$0 = F_z + F_b + F_f \quad (112)$$

$$F_z = \omega^2 r m_2 \quad (113)$$

$$F_b = -\omega^2 r m_1 \quad (114)$$

$$F_f = -f u \quad (115)$$

ω	Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge
r	radialer Abstand des Teilchens von der Rotationsachse
m_2	Masse des Teilchens
m_1	Masse des verdrängten Lösungsmittels
f	Reibungskoeffizient
u	Sedimentationsgeschwindigkeit

Der Reibungskoeffizient f lässt sich dabei über den Diffusionskoeffizienten D ausdrücken. Das Verhältnis der Sedimentationsgeschwindigkeit u und der radialen Beschleunigung $\omega^2 r$ ist konstant und wird als Sedimentationskoeffizient s bezeichnet. Er ist abhängig von der Masse und der Größe der sedimentierenden Teilchen.

$$f = \frac{kT}{D} \quad (116)$$

$$m_1 = V_2 \rho_1 = m_2 v_2 \rho_1 \quad (117)$$

$$s = \frac{u}{\omega^2 r} = \frac{m_2 (1 - v_2 \rho_1)}{f} = \frac{M_2 D (1 - v_2 \rho_1)}{RT} \quad (118)$$

V_2	Volumen des sedimentierenden Teilchens
ρ_1	Dichte des Lösungsmittels
v_2	partielles spezifisches Volumen des Teilchens
M_2	Molmasse des Teilchens

Um also die Molmasse der Partikel in Lösung zu erhalten, muss der Diffusionskoeffizient und das partielle spezifische Volumen bekannt sein. Für eine homogene Kugel kann ersteres über die Stokes-Einstein-Gleichung und letzteres über die Dichte des Teilchens ausgedrückt werden. Die Dichte zu ermitteln, stellt den kritischsten Teil der Molmassenbestimmung dar, da sie mit hoher Genauigkeit durchgeführt werden muss und besonders bei Komplexsystemen schwierig zu messen ist.

Um die Sedimentationsgeschwindigkeit u im Experiment zu bestimmen wird der Konzentrationsgradient in der Zelle gemessen, wobei eine Wanderung der Sedimentationsfront zum Zellenboden beobachtet wird. Über die zeitliche Änderung der Wendestelle der Sedimentationsfront r_{bnd} , wobei der Meniskus der Lösung r_m als Bezugspunkt genommen wird, kann nun s ermittelt werden.

$$u = \frac{dr_{bnd}}{dt} \quad (119)$$

$$s = \frac{u}{\omega^2 r} \quad (120)$$

$$\ln \frac{r_{bnd}}{r_m} = s \int \omega^2 dt \quad (121)$$

Das Laufzeitintegral ist ein Maß für die Zentrifugalbeschleunigung, der das Teilchen bis zu dem Zeitpunkt t ausgesetzt war. Eine Auftragung von $\ln \frac{r_{bnd}}{r_m}$ gegen das Laufzeitintegral ergibt einen linearen Verlauf, dessen Steigung den Sedimentationskoeffizienten ergibt.

Anstatt den Mittelwert zu berechnen, ist es auch möglich, mittels einer Differentiation die Sedimentationskoeffizientenverteilung zu erhalten.

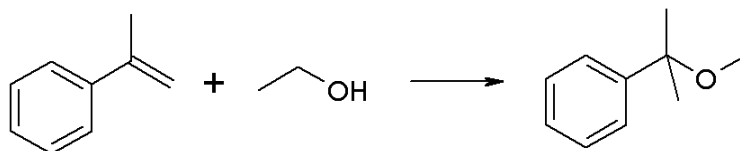
5 Experiment und Auswertung

5.1 Anionische Polymerisation

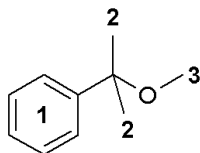
5.1.1 Darstellung von Cumylmethylkalium und Diphenylkalium

Synthese von Cumylmethylether

Die Synthese wurde nach Ziegler et al. [114] durchgeführt. Dabei wurden 30 mL



(0.231 g) α -Methylstyrol, 21 mL (0.493 mol) Methanol und 0.2 mL Perchlorsäure (HClO₄) eingesetzt und bei 50°C 48 Stunden gerührt, wobei sich die Lösung gelb färbt. Danach gibt man 50 mL 15 %ige Natriumhydroxidlösung in das Reaktionsgemisch, wobei eine Trübung zu beobachten ist. Es wird schliesslich dreimal mit 50 mL Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase anschliessend mit Calciumchlorid getrocknet, bevor das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt wurde. Eine Destillation unter Ölpumpenvakuum führte zu drei Fraktionen, bei 27°C, 48°C und 53°C, die allerdings alle ähnliche Zusammensetzung aufweisen. Deshalb wurde schliesslich über eine Kieselsäule fraktioniert, wobei bei einem Lösungsmittelverhältnis n-Hexan:Essigester 12:1 zuerst α -Methylstyrol und schliesslich Cumylmethylether als Fraktionen aufgefangen werden konnten.



¹H-NMR δ / ppm (250MHz, CDCl₃): 7.33 (5H, H-1), 3.07 (3H, H-2), 1.53 (6H, H-3)

Synthese von Cumylmethylkalium und Diphenylkalium

In eine ausgeheizte und mit Stickstoff gefüllte Ampulle wird 1 g Kalium in kleinen

Stücken eingebracht. Anschliessend wird Vakuum angelegt und das Metall mit der Heizpistole geschmolzen, so dass an der Glaswand der Ampulle ein Spiegel entsteht. Nach dem Abkühlen werden 200 mL Tetrahydrofuran hineinkondensiert und schliesslich 2.5 mL Cumylmethylether bzw. eine moläquivalente Menge Diphenylmethan zugegeben. Die Reaktionslösung wird drei Tage lang auf dem Schüttler bewegt. Dabei sollte eine Rotfärbung und im Falle des Cumylmethylethers ein weißer Niederschlag von Kaliummethanolat entstehen.

Die erhaltene Lösung wird unter Luftausschluss über eine Glasfritte filtriert, um den Niederschlag und überschüssiges Kalium abzutrennen. Um die Starteraktivität zu bestimmen, wird anschliessend eine Polymerisation von *tert*-Butylmethacrylat mit bekannter Menge Initiator und Monomer durchgeführt. Aus dem erhaltenen Molekulargewicht kann so die Konzentration des Starters bestimmt werden.

5.1.2 Synthese der Copolymere

Poly-*tert*-butylmethacrylat-b-ethylenoxid

In einen ausgeheizten Reaktionskolben wird Tetrahydrofuran einkondensiert. Anschliessend wird das Lösungsmittel mit Starter titriert. Dabei wird solange die Initiatorlösung zugetropft, bis ein Farbumschlag anzeigt, dass sich keine protischen Verunreinigungen mehr in der Lösung befinden. Dann wird die berechnete Menge Starter zugegeben und anschliessend mit einer Ethanol/Trockeneis-Mischung auf -78°C gekühlt. Daraufhin wurde das *tert*-Butylmethacrylat zügig hinzugefügt und zwei Stunden lang gerührt. Anschliessend wurde eine Probe aus dem Reaktionsgefäß entnommen, um die Molmasse des Prepolymers zu bestimmen. Danach wurde der Reaktionslösung Ethylenoxid zugegeben und das Kältebad entfernt. Nun wurde drei Tage lang gerührt, bevor die Reaktion mit der Zugabe von entgastem Methanol abgebrochen wurde.

Die Aufarbeitung erfolgte durch Ausfällen des Polymers. Dabei fallen Ethylenoxidreiche Polymere in tiefsiedendem Petrolether, während *tert*-Butylmethacrylat-reiche Copolymere in einem Methanol:Wasser 3:1-Gemisch einen weißen Niederschlag bilden. Polymere welche nicht auf diese Weise gefällt werden konnten, wurden mit Chloroform ausgeschüttelt, und dieses schliesslich, nach Trocknen mit Calciumchlorid, im Rotationsverdampfer entfernt.

Polyethylenoxid-b-*tert*-butylmethacrylat

In einen ausgeheizten Reaktionskolben wird Tetrahydrofuran einkondensiert. Anschliessend wird das Lösungsmittel mit Starter titriert. Dabei wird solange die Initiatorlösung zugetropft, bis ein Farbumschlag anzeigt, dass sich keine protischen Verunreinigungen mehr in der Lösung befinden. Dann wird die berechnete Menge Starter zugegeben und anschliessend mit einer Ethanol/Trockeneis-Mischung auf -78°C gekühlt. Daraufhin wurde das Ethylenoxid hinzugefügt, das Kältebad wieder entfernt und drei Tage lang gerührt.

Anschliessend wurde eine Probe aus dem Reaktionsgefäß entnommen, um die Molmasse des Prepolymers zu bestimmen. Danach wurde der Reaktionslösung *tert*-Butylmethacrylat zugegeben und zwei Stunden lang gerührt, bevor die Reaktion mit der Zugabe von entgastem Methanol beendet wurde. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu der Prozedur, wie sie für Poly-*tert*-butylmethacrylat-b-ethylenoxid beschrieben wurde.

$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (250MHz, Benzol- d_6): 3.49 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.55, 2.27 (CH_2), 1.80 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.32, 1.27 (CH_3).

5.1.3 Verseifung von Polyethylenoxid-b-*tert*-butylmethacrylat

3,5 g des Copolymers wurden, neben einigen Tropfen Methanol und 5 mL konzentrierter Salzsäure, in 200 mL 1,4-Dioxan gegeben und über Nacht bei 85°C unter Rückfluss gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsprodukt ausgefällt und getrocknet. Hat das Copolymer einen hohen Ethylenoxid-Anteil (Copolymer **2**), so kann es in Diethylether, bei ähnlichen Längen der beiden Blöcke (Copolymer **3**) in tiefsiedendem Petrolether ausgefällt werden.

$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (250MHz, Methanol- d_4): 3.52 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.86, 1.74 (CH_2), 1.04, 0.94 (CH_3).

Um Polyethylenoxid-b-*tert*-butylmethacrylat Tetramethylammoniumsalz zu erhalten, wurde 1 g Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und 2 g Tetramethylammoniumhydroxid in 300 mL MQ-Wasser gelöst, wobei sich ein pH-Wert von ca. 12.5 einstellt. Es wurde 2 Stunden gerührt und die Lösung dann mit 1 N Salzsäure auf einen pH-Wert von 8.5 eingestellt. Anschliessend wurde eine Dialyse gegen MQ-Wasser durchgeführt. Dabei

wurden Spectra/Por[®] MWCO:1000-Dialyseschläuche der Fa. Spectrum Laboratories Inc., Rancho Dominguez verwendet.

¹H-NMR δ / ppm (250MHz, D₂O): 3.52 (CH₂CH₂O), 3.06 ((CH₃)₄N⁺), 1.80, 1.56 (CH₂), 0.93, 0.83 (CH₃).

5.2 Herstellung der Proben

Für das Ansetzen der Proben wurden Stammlösungen der Copolymere und der Polyamidoamin-Dendrimere in den entsprechenden Lösungsmitteln hergestellt. Die Polyamidoamin-Dendrimere lagen in methanolischer Lösung vor. Mit Proben, bei denen Methanol vor dem Ansetzen der Stammlösung entfernt worden war, konnte festgestellt werden, dass dies keinen Einfluss auf die Wechselwirkung mit dem Copolymer hat. Für Diaminobenzidin konnte das aufgrund der Löslichkeit nur für das Tetrahydrochlorid durchgeführt werden. Die Stammlösungen wurden mindestens über Nacht gerührt, bevor sie weiter verwendet wurden.

Schliesslich wurden die benötigten Mengen der Stammlösungen zusammengegeben. Es wurde eine feste Polymerkonzentration c_p gewählt und die entsprechende Konzentration des Gegenions c_{ci} ermittelt, um ein bestimmtes Ladungsverhältnis $\lambda = \frac{c_p}{c_{ci}}$ zu erhalten. Es wurde immer zuerst die Stammlösung des Copolymers, dann das Lösungsmittel und schliesslich die Polyamidoamin-Dendrimer-Lösung hinzugegeben. Für die Proben mit Diaminobenzidin wurde dieses zuerst eingewogen, dann das Lösungsmittel und zum Schluss die Copolymerlösung hinzugegeben. Um die Einstellung eines Gleichgewichts in der Lösung zu erreichen, wurden die Proben mindestens zwei Tage lang gerührt, bevor sie weiter verwendet wurden.

5.3 Lichtstreuung

5.3.1 Probenvorbereitung

Die Probenlösungen wurden dreimal filtriert, bevor sie in die Lichtstreuküvetten gelangten, wobei immer derselbe Filter verwendet wurde, um Filtrationsverluste zu vermeiden. Erst 2 Tage nach der Filtration wurde die Proben gemessen, da Messungen ergaben, dass direkt nach dem Filtrieren andere Ergebnisse erhalten wurden, als nach längerer

Wartezeit.

5.3.2 Messung und Auswertung der Lichtstreudaten

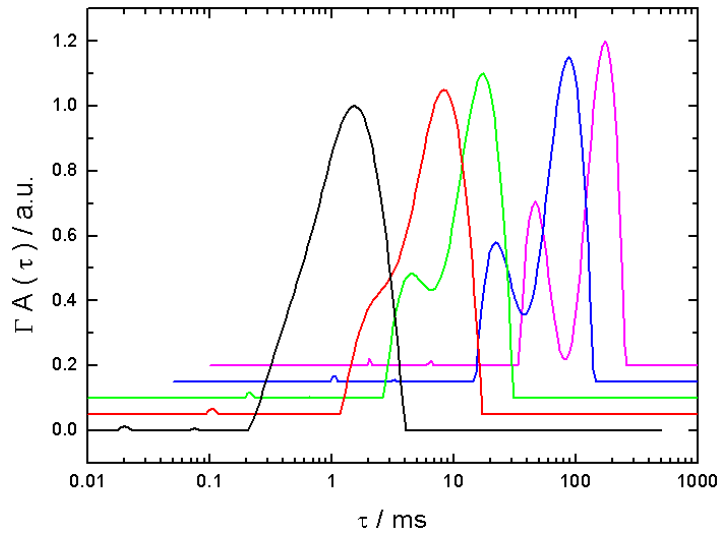


Abbildung 12: Relaxationszeitverteilung für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5$ g/L, $\lambda = 2$ und $\theta = 90^\circ$, ermittelt durch CONTIN-Fit mit unterschiedlichen Regularisierungsparametern α . $\alpha = 0.1$ (violett), $\alpha = 0.3$ (blau), $\alpha = 0.5$ (grün), $\alpha = 0.7$ (rot), $\alpha = 0.9$ (schwarz)

Die Messungen wurden in einem Bereich von 30° bis 150° in 15° -Abständen mit einfacher Kreuzkorrelation zweier Avalanche-Photodioden gemessen. Die Messzeit pro Winkel belief sich auf 120 s, wurde aber für schwach streuende Proben bis auf 360 s erhöht.

Für die Messungen mit Krypton-Ionenlaser wurde die Laserleistung zwischen 100 mW und 300 mW eingestellt und bei stark streuenden Proben noch mit einem Abschwächer reduziert. Der Nd-YAG-Laser wurde nur bei einer Laserleistung von 375 mW betrieben, wobei zur Reduzierung der Leistung Grau-Filter unterschiedlicher Stärke in den Strahl eingesetzt wurden. In beiden Fällen wurde eine Zählrate von 200-250 kHz pro Detektor als optimal angesehen. Der Dunkelstrom betrug 0.5 kHz pro Detektor, so dass bei einer Zählrate von 50 kHz eine Dunkelstromkorrektur durchgeführt wurde.

Während der dynamischen Lichtstreuung wurden ebenfalls Daten über die mittlere Streuintensität bei jedem Winkel gespeichert, so dass eine Auswertung nach statischer Lichtstreuung möglich war.

Die Auswertung der Korrelationsfunktionen der dynamischen Lichtstreuung erfor-

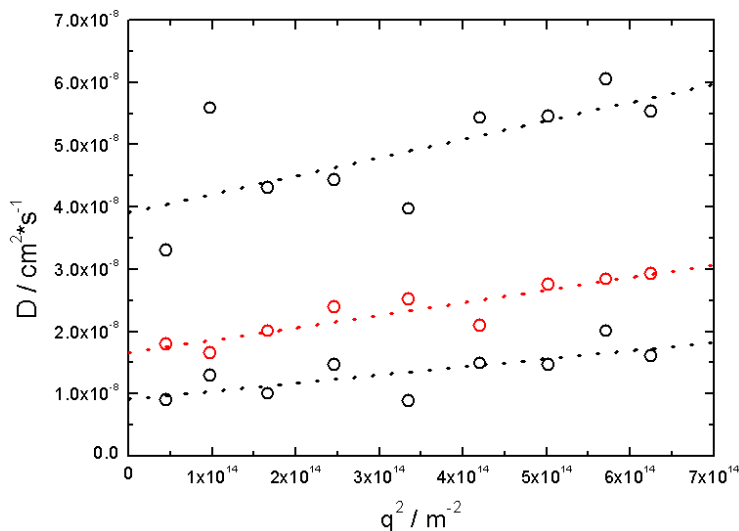


Abbildung 13: q^2 -Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin $pH = 7$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5 \text{ g/L}$ und $\lambda = 2$ aus Fits der Korrelationsfunktionen mit CONTIN (rot) bzw. gestreckten Exponentialfunktionen (schwarz)

dert eine Auseinandersetzung mit den verschiedenen Möglichkeiten, um eine Lösung für die inverse Laplacetransformation zu erhalten. Die vielfach angewandte CONTIN-Auswertung bietet, wie bereits in Kapitel 4.3, Seite 40 erwähnt, die Möglichkeit eine vollständige Relaxationszeitverteilung zu erhalten, wobei es allerdings möglich ist, dass, wenn zwei Diffusionsprozesse relativ nahe nebeneinander liegen, durch die verwendete Regularisierung nur ein breiter Diffusionsprozess erhalten wird. Deshalb muss der Regularisierungsparameter α systematisch verändert werden, um den α -Bereich zu finden, in dem die Lösung aus der Datenanalyse stabil ist. Abb. 12 zeigt, dass dies nicht immer ohne weiteres möglich ist, wenn sich die Form der Relaxationszeitverteilung systematisch mit α ändert, ohne eindeutig einen oder zwei Diffusionsprozesse zu zeigen. Eine Auswertung mit gestreckten Exponentialfunktionen liefert zwar diskrete Werte, allerdings erhält man dann keine Aussage über die Polydispersität der Probe und ob die erhaltenen Werte zu einem breiten oder mehreren schmalen Diffusionsprozessen zugehörig sind. Im Fall dieser Probe ergibt sich, bei der Annahme von zwei Prozessen, das Ergebnis mit den kleinsten Fehlerquadraten. Trägt man die aus den Relaxationszeiten erhaltenen Diffusionskoeffizienten gegen q^2 auf, so erkennt man allerdings, dass die mit den gestreckten Exponentialfunktionen erhaltenen Werte eine nahezu identische q^2 -Abhängigkeit besitzen, selbst in den von der Linearität abweichenden Werten

(z.B. bei $q^2 = 3.35 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$). Für zwei unabhängige Diffusionskoeffizienten kann man ein solches Verhalten nicht erklären, was zu der Annahme führt, dass es sich bei den Ergebnissen, welche mit den gestreckten Exponentialfunktionen erhalten wurden, lediglich um eine „Aufspaltung“ eines einzelnen, breiten Peaks handelt. Dies wird auch durch die Ergebnisse aus den Messungen des Sedimentationskoeffizienten gestützt, welche ebenfalls breit, aber unimodal sind (siehe Abb. 41, Seite 88).

Die Auswertung der statischen Lichtstreuung erfolgte nach der in Kapitel 4.1, Seite 27

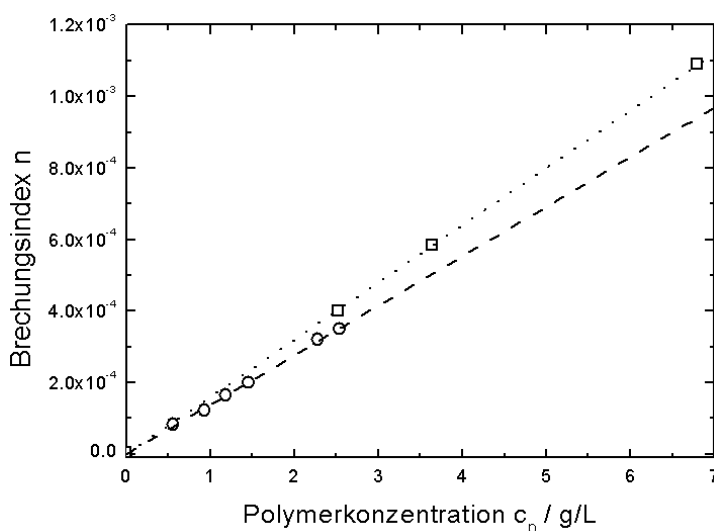


Abbildung 14: Messung des Brechungsindexinkrements für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in $pH = 7$ -Pufferlösung (gestrichelt) und Methanol (gepunktet).

beschriebenen Theorie. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass aufgrund der Art der Proben keine exakten Werte für das Brechungsindexinkrement $\frac{dn}{dc}$ (siehe auch Kapitel 3.2.2, Seite 19) und für die Konzentration der Komplexe in Lösung angegeben werden können. Sowohl $\frac{dn}{dc}$ als auch die Konzentration gehen aber lediglich multiplikativ in die Gleichung ein. Das hat zur Folge, dass eine Änderung dieser beiden Werte Steigung und Achsenabschnitt in gleichem Maße verändert, so dass der Trägheitsradius, bei dessen Berechnung beide Werte dividiert werden, davon unbeeinflusst bleibt. Eine Ermittlung der gewichtsgemittelten Molmasse aus dem reziproken Achsenabschnitt, ist aus diesen Gründen allerdings nicht möglich.

Als Näherung für die Konzentration wurde die Polymerkonzentration c_p verwendet. Ein mittlerer $\frac{dn}{dc}$ für das Copolymer **1** wurde in $pH = 6$ -Pufferlösung und Methanol bestimmt (siehe Abb.14). Dabei wurde ein abtastendes Michelson Interferometer, wie

es von Becker et al. [115] beschrieben wurde, bei einer Wellenlänge von 633 nm verwendet. Für ersteres wurde $\frac{dn}{dc} = 0.1384$ mL/g und für letzteres $\frac{dn}{dc} = 0.1607$ mL/g erhalten.

5.4 Ultrazentrifugation

Zur Ermittlung der Sedimentationskoeffizienten wurde mit 30000 U/min gearbeitet und bei einer Wellenlänge von 470 nm die Sedimentation verfolgt. Die Gleichgewichtsmessungen wurden mit einer radialen Geschwindigkeit von 3000 U/min durchgeführt und die Brechungsindexänderung, sowie die UV-VIS-Absorption bei 475 nm verfolgt. Dabei wurde alle sechs Stunden eine Messung der beiden Werte durchgeführt.

5.5 Kleinwinkelneutronenstreuung

Die Proben wurden analog zu Kapitel 5.2 angesetzt, allerdings mit deuteriertem Lösungsmittel. Der Probe-Detektor-Abstand betrug 1.25 m, 2 m, 8 m und 20 m, wodurch ein q -Bereich von 0.0025 \AA^{-1} bis 0.25 \AA^{-1} abgedeckt werden konnte. Für die Eichmessung wurde Tetraborcarbid verwendet. Die ermittelten Werte für die Streuintensität wurden um Dunkelstrom (gemessen mit Cd), Detektorsensibilität (gemessen mit einer Plexiglas-Probe), sowie um die Hintergrundstrahlung der leeren Zelle korrigiert und radial gemittelt. Alle Daten wurden um die Streuung des Lösungsmittels korrigiert.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Synthese der Blockcopolymeren

6.1.1 Poly-*tert*-butylmethacrylat-*b*-ethylenoxid

Da die ersten Versuche zur Synthese von Polyethylenoxid-*b-tert*-butylmethacrylat breite und bimodale Verteilungen ergaben, wurde versucht die Monomere in umgekehrter Reihenfolge polymerisieren zu lassen. Nach Wang et al. [81] erhält man für beide Möglichkeiten der Copolymersynthese gute Ausbeuten und enge Molmassenverteilungen. Dies wird ebenfalls von Orth [82] bestätigt, wobei allerdings die Bildung von Polyethylenoxid-Homopolymer auftritt, was auf Verunreinigungen des Startes zurückgeführt wurde. Seitz [83] hingegen beschreibt die Synthese von Poly-*tert*-butylmethacrylat-*b*-ethylenoxid als problematisch.

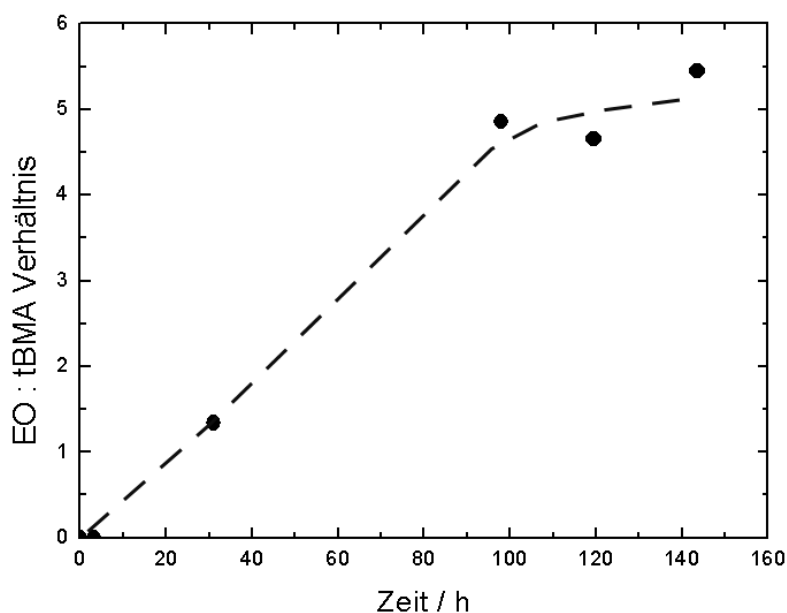


Abbildung 15: Änderung des Ethylenoxid : *tert*-Butylmethacrylat-Verhältnisses im Reaktionsprodukt der Copolymerisation mit fortschreitender Zeitdauer

Die Synthese von Poly-*tert*-butylmethacrylat-*b*-ethylenoxid wurde mittels anionischer Polymerisation in Tetrahydrofuran durchgeführt. Als Starter dienten Cumylmethylkalium, bzw. Diphenylkalium. Die Reaktion des Poly-*tert*-butylmethacrylat-Blocks wurde bei -78°C durchgeführt, wobei anschliessend für die Polymerisation des Ethylenoxids auf Raumtemperatur erwärmt wurde.

Die ersten Ergebnisse zeigten zwar eine weitgehend vollständige Umsetzung der Mono-

mere, doch ergab sich eine breite, bimodale Verteilung nach Zugabe des Ethylenoxids (siehe Abb. 64, B, Anhang B). Bei der Aufarbeitung konnten die beiden Bestandteile getrennt werden, wobei der eine im $^1\text{H-NMR}$ lediglich Signale des Polyethylenoxids und der andere lediglich Signale des Poly-*tert*-butylmethacrylats zeigte.

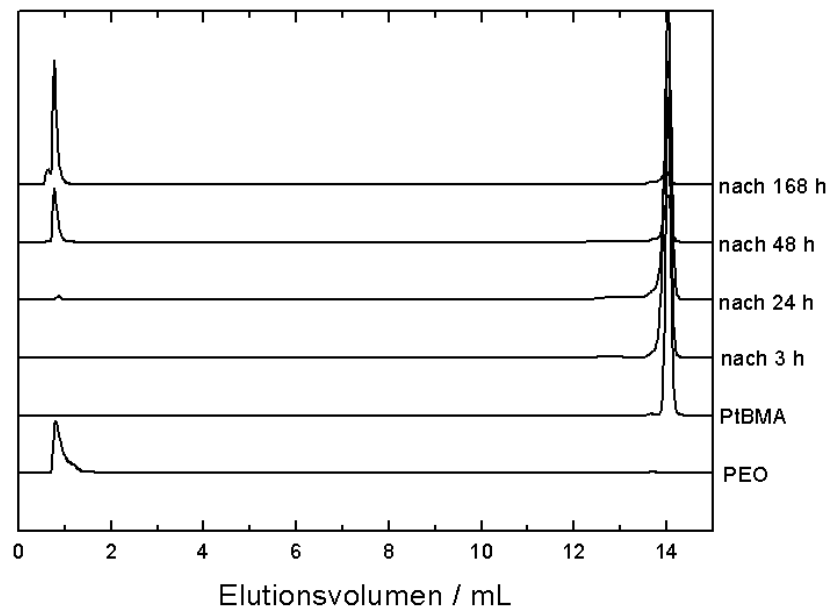


Abbildung 16: HPLC-Elugramm von Proben zu verschiedenen Zeitpunkten der Copolymerisation von *tert*-Butylmethacrylat und Ethylenoxid.

Die Messungen wurden in einem Lösungsmittelgradienten durchgeführt (Volumenverhältnis Tetrahydrofuran / Wasser von 40:60 auf 100:0 in 15 Minuten)

Um den Verlauf der Reaktion genauer zu untersuchen, wurde deshalb eine Polymerisation durchgeführt, bei der in regelmäßigen Abständen Proben aus der Reaktionslösung entnommen und diese mittels GPC, HPLC und $^1\text{H-NMR}$ untersucht wurden. Die Reaktion zeigte mit fortschreitender Dauer im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine ansteigendes Verhältnis Ethylenoxid zu *tert*-Butylmethacrylat, wie Abb. 15 zeigt. Im GPC-Elugramm in DMF (siehe Anhang B, Abb. 65) ist allerdings zu sehen, dass nach der Zugabe von Ethylenoxid erst eine Verbreiterung gegenüber dem Poly-*tert*-butylmethacrylat-Prepolymer auftritt und schliesslich ein zweiter Peak erscheint. Anhand des HPLC-Elugramms eines analogen Experiments (siehe Abb. 16) erkennt man, dass es sich dabei um reines Polyethylenoxid handeln muss, welches ab einem Zeitpunkt 24 Stunden nach der Ethylenoxid-Zugabe zu finden ist. Eine Wiederholung des Versuchs ergab das gleiche Ergebnis, welches auf eine Abbruchreaktion nach der *tert*-Butylmethacrylat-Polymerisation schliessen lässt, die einen neuen Initiator für die Ethylenoxid-

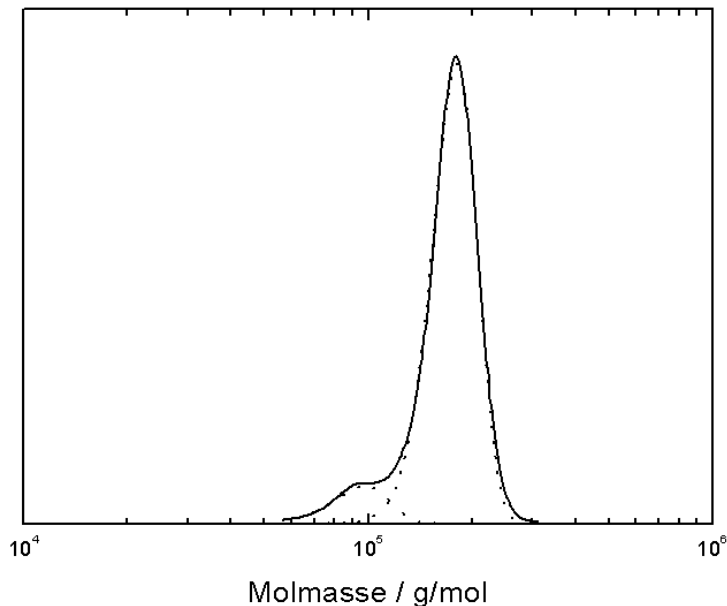


Abbildung 17: GPC-Molmassenverteilung in Tetrahydrofuran einer *tert*-Butylmethacrylat-*tert*-Butylmethacrylat-„Copolymerisation“, wobei die weitere Zugabe des Monomers bei -78°C erfolgte. Die gestrichelten Linien zeigen die ermittelten Peaks aus einem Fit mit Gauss-Verteilung.

Polymerisation freisetzt.

Um zu überprüfen, worauf der Abbruch der Polymerisation zurückzuführen ist, wurde eine „Copolymerisation“ von *tert*-Butylmethacrylat mit *tert*-Butylmethacrylat durchgeführt. Bei einer Reaktionsführung komplett bei -78°C zeigt sich, nach der zweiten Monomerzugabe, im GPC-Elugramm (siehe Abb. 17) eine kleine Schulter bei halber Molmasse im Vergleich zum Hauptpeak. Fittet man die Molmassenverteilung mit einer Gaussverteilung, so lässt sich aus dem Verhältnis der Flächen unter den erhaltenen Kurven eine Abbruchrate von 5.5 % berechnen. Erwärmt man stattdessen vor der zweiten Zugabe von *tert*-Butylmethacrylat auf 0°C , so lassen sich im GPC-Elugramm (siehe Abb. 18) keine höhermolekularen Anteile, als die des Prepolymers finden. Stattdessen entsteht ein breiter Peak im niedermolekularen Bereich. Das bedeutet, dass die im ersten Schritt gebildeten Ketten nicht weiter gewachsen sind, aber trotzdem erneut Startreaktionen stattfanden, welche zu einem breitverteilten Produkt führten.

Janata et al. [84, 85] zeigten, dass bei der Polymerisation von Acrylaten eine Claisen-Kondensation (*Backbiting*) des Kettenendes auftreten kann, welche zu dessen Termination und zur Bildung von *tert*-Butoxidationen führt. Dadurch wird die Polymerisation des *tert*-Butylmethacrylats selbst nicht beeinflusst, da sie wesentlich schneller als die

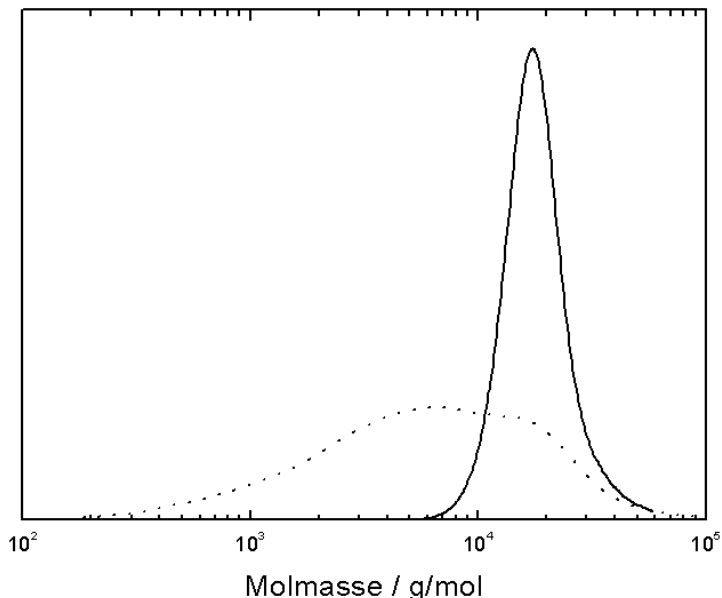


Abbildung 18: GPC-Molmassenverteilung in Tetrahydrofuran einer *tert*-Butylmethacrylat-*tert*-Butylmethacrylat-, Copolymerisation“, wobei die weitere Zugabe des Monomers bei 0°C erfolgte. Die durchgezogene Linie zeigt das Ergebnis des *tert*-Butylmethacrylat-Prepolymers, die gestrichelte das Ergebnis nach der zweiten Monomerzugabe.

Cyclisierung abläuft, doch bei einer längeren Verweildauer (von den Autoren bis zu einem Zeitpunkt von 30 Minuten überprüft) des aktiven Kettenendes in der Reaktionslösung findet bei einem großen Teil der Ketten eine Kondensation statt.

Die Wachstumsrate von Ethylenoxid beträgt $k_p = 0.94 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ bei 70°C [87], während die von *tert*-Butylmethacrylat mit $k_p = 31.4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ bei -40°C bzw. $k_p = 1300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ bei 15.5°C [88] wesentlich größer ist. Im Vergleich der Terminationsreaktion zur Wachstumsreaktion wurde für *tert*-Butylacrylat ein Verhältnis von $\frac{k_t}{k_p} = 0.02 \text{ mol/L}$ bei 20°C ermittelt [85]. Das heißt, wenn man berücksichtigt, dass die Wachstumsrate von Ethylenoxid bei 20°C noch weitaus kleiner ist, als bei 70 °C , erkennt man, weshalb eine Polymerisation des Ethylenoxid an Poly-*tert*-butylmethacrylat nicht sehr wahrscheinlich ist, da die Cyclisierung des aktiven Kettenendes wesentlich schneller erfolgt.

Um endgültig zu ermitteln, ob der Kettenstart des Polyethylenoxids in der Lösung durch eine Übertragung des Anions auf das Ethylenoxid-Monomer oder durch das *tert*-Butoxid-Anion erfolgt, wurde das entstandene Polyethylenoxid mittels ^{13}C -NMR untersucht. Bei einer Übertragung der negativen Ladung auf ein Monomer, würde nach der Ringöffnung Ethylenoxyl-Anion als Endgruppe erhalten bleiben, deren ^{13}C -

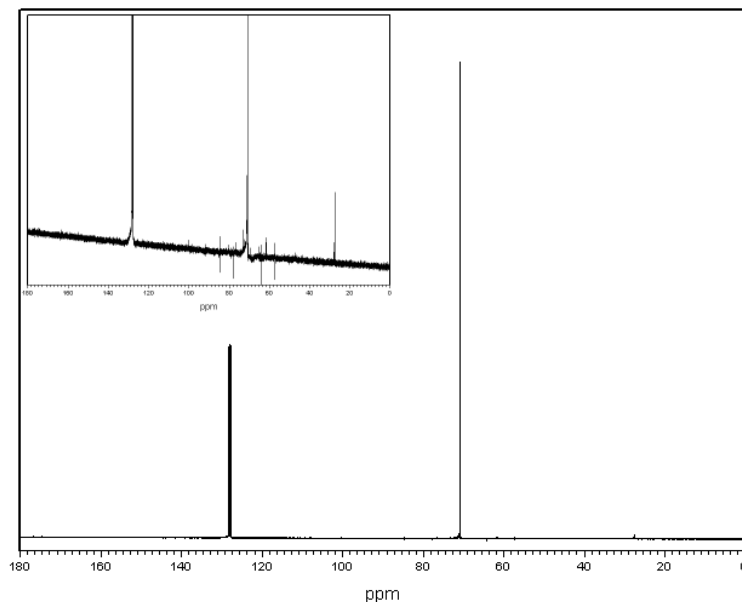


Abbildung 19: ¹³C-NMR in Benzol des nach der Aufarbeitung erhaltenen Polyethylenoxid-Anteils aus dem Reaktionsprodukt. Das obere Bild zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der y-Achse, so dass der Peak bei 27.6 ppm erkennbar ist.

Verschiebungen man anhand eines Inkrementsystems [89] auf 83.8 ppm und 152.1 ppm abschätzen kann. Die Signale einer *tert*-Butylalkoholendgruppe liegen dagegen bei 27.8 ppm und 80.6 ppm. In Abb. 19 erkennt man, dass neben den Peaks des Lösungsmittels (Benzol, 128 ppm) und der Polyethylenoxid-Kette (71 ppm) ein weiterer Peak kleiner Intensität bei 27.6 ppm auftritt, aber keiner im Bereich von 150 ppm. Damit lässt sich ein Kettenstart des Polyethylenoxids durch eine Übertragungsreaktion ausschliessen.

Diese Ergebnisse stimmen nicht mit denen von Wang et al.[81] beschriebenen Resultaten überein. Eine Möglichkeit für die unterschiedlichen Ergebnisse ist die Kettenlänge des Poly-*tert*-butylmethacrylat-Prepolymers. Die von den Autoren gezeigten Ergebnisse wurden für Polymerisationsgrade von $P = 14$ bis $P = 56$ erzielt, während in den Synthesen zu dieser Arbeit Polymerisationsgrade bis zu $P = 240$ erreicht werden sollten. Das HPLC-Elugramm in Abb. 20 zeigt, dass für einen Polymerisationsgrad von $P = 251$ des Poly-*tert*-butylmethacrylat-Blocks, eine Polymerisation von Polyethylenoxid und Poly-*tert*-butylmethacrylat auftritt. Im Gegensatz dazu ist bei einem Polymerisationsgrad von $P = 47$ kein Polyethylenoxid in der Lösung vorhanden, sowie nur ein kleiner Anteil Poly-*tert*-butylmethacrylat, dafür zeigen sich stattdessen im Bereich

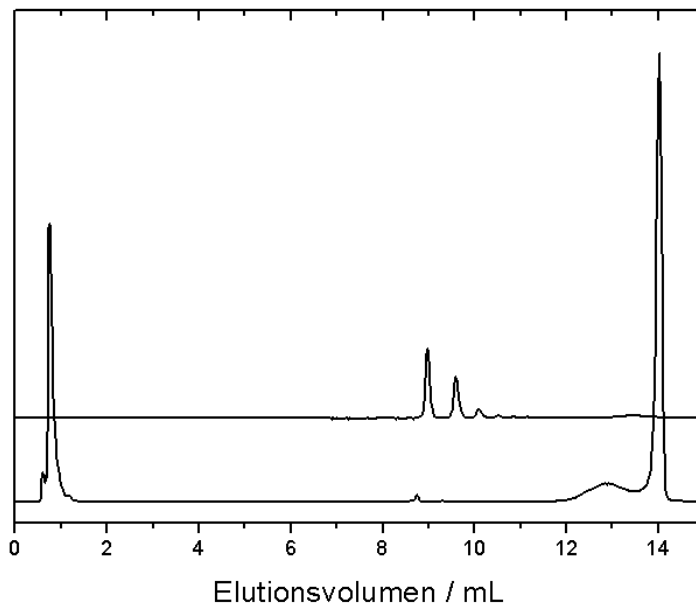


Abbildung 20: HPLC-Eluogramm für Copolymerisationen mit Prepolymeren eines Polymerisationsgrades $P = 251$ (unten) und $P = 41$ (oben).

Die Messungen wurden in einem Lösungsmittelgradienten durchgeführt (Volumenverhältnis Tetrahydrofuran / Wasser von 40:60 auf 100:0 in 15 Minuten)

zwischen den beiden Elutionsvolumina der Homopolymere Peaks, die dem Copolymer zuzuordnen sind. Dies ist erklärbar, da bei kürzeren Ketten, das aktive Ende nicht so stark vom Rest der Kette abgeschirmt wird, so dass eine Kopplung des Ethylenoxid an das Poly-*tert*-butylmethacrylat erleichtert ist. Möglicherweise ist das der Grund, warum Wang et al. [81] eine erfolgreiche Umsetzung zum Poly-*tert*-butylmethacrylat-*b*-ethylenoxid beschreiben.

Es wurde nun versucht Reaktionsbedingungen zu finden, welche entweder die *backbiting*-Reaktion verlangsamen oder das Wachstum des Polyethylenoxids beschleunigen. Ein Versuch, die Kondensationsreaktion zu unterbinden, indem die Polymerisation des Ethylenoxids bei -78°C stattfand, war nicht erfolgreich. Ebenso gelang mit schnellem Erwärmen auf 40°C nach der Ethylenoxid-Zugabe nur die Umsetzung eines kleinen Teils des Pre- zum Copolymer.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung eines Kronenethers zur Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit von Ethylenoxid, wie sie von Stolarzewicz et al. [90] beschrieben wurde. Der 18-Krone-6-ether wurde vor der Zugabe des Ethylenoxid der Reaktionslösung zugefügt. Das Eluogramm der HPLC (siehe Abb. 21) zeigt einen grossen Anteil Poly-*tert*-butylmethacrylat, allerdings kein Polyethylenoxid und nur einen

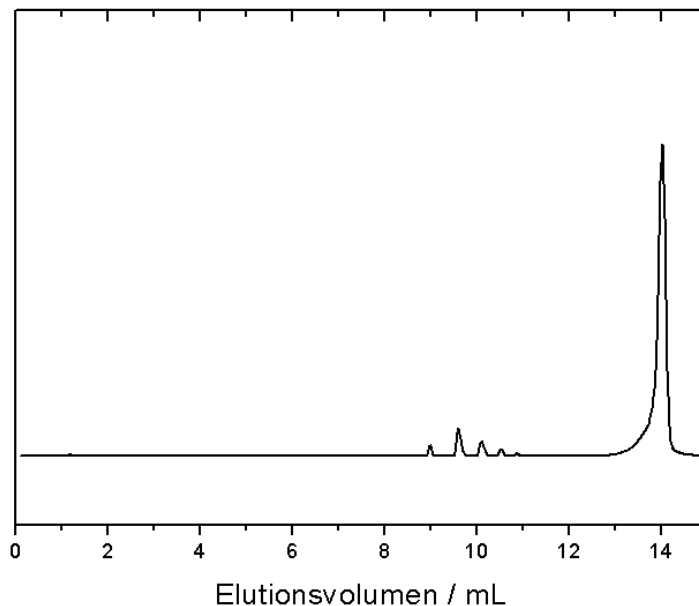


Abbildung 21: HPLC-Eluogramm des Reaktionsproduktes der Copolymerisation mit Zusatz von 18-Krone-6-ether.

Die Messungen wurden in einem Lösungsmittelgradienten durchgeführt (Volumenverhältnis Tetrahydrofuran / Wasser von 40:60 auf 100:0 in 15 Minuten)

kleinen Anteil des Copolymers. Obwohl die Reinigung des Kryptanden auf die gleiche Weise erfolgte, wie bei Stolarzewicz et al. beschrieben, ist dieses Ergebnis wohl auf einen Kettenabbruch durch Unreinheiten des Kronenethers zurückzuführen. Der Versuch den Kryptanden auf andere Weise für die anionische Polymerisation zu reinigen, erfolgte nicht, da die für diese Prozedur allgemein üblichen metallorganischen Verbindungen die Möglichkeit haben, sich in den Kronenether einzulagern und damit seine Reaktivität für die Beschleunigung der Polyethylenoxid-Reaktion drastisch zu reduzieren.

Abschliessend bleibt zu sagen, dass die Copolymerisation von *tert*-Butylmethacrylat und Ethylenoxid über den Weg eines Poly-*tert*-butylmethacrylat-Prepolymers nur für niedermolekulare *tert*-Butylmethacrylat-Blöcke erfolgversprechend zu sein scheint. Deshalb wurde schliesslich erneut auf den Syntheseweg über das Polyethylenoxid-Prepolymer zurückgegriffen.

6.1.2 Polyethylenoxid-*b*-*tert*-butylmethacrylat

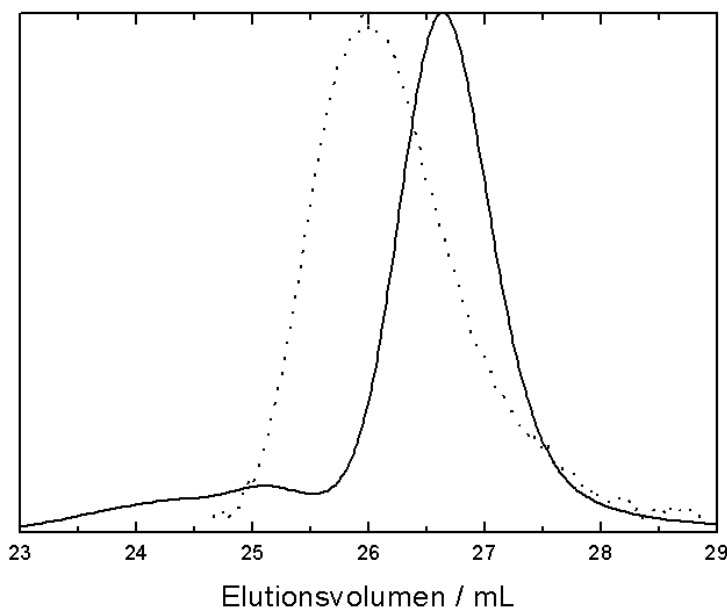


Abbildung 22: GPC-Elugramm von Polyethylenoxid-*b*-*tert*-butylmethacrylat in DMF
Polyethylenoxid-Prepolymer (gestrichelt), Copolymer (durchgezogen)

Sowohl von Seitz, als auch von Wang et al. [83, 81] wird die Synthese von Polyethylenoxid-*b*-*tert*-butylmethacrylat beschrieben. Während ersterer die Reaktion sowohl mit als auch ohne Zugabe von Kaliumchlorid durchführte, um eine Assoziation der Polyethylenoxid-Kettenenden zu verhindern, wurde bei letzterem ohne weitere Zusätze gearbeitet. Wie bereits in Kapitel 6.1.1 erwähnt, führten die ersten Versuche zur Synthese von Polyethylenoxid-*b*-*tert*-butylmethacrylat zu breiten Verteilungen und hohen Polyethylenoxid-Homopolymergehalten. Dies ist zurückzuführen auf die hohen Wachstumsraten der Polymerisation von *tert*-Butylmethacrylat, welche bei der Zugabe des Monomers zur Lösung dazu führen, dass die Polymerisation sofort beim Eingang in das Lösungsmittel beginnt, bevor eine gleichmäßige Durchmischung erfolgt ist. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Janata et al. [85] für die Polymerisation von *tert*-Butylacrylat und ebenso von Vinogradova et al. [91] für die Copolymerisation von Ethylenoxid und *tert*-Butylacrylat erhalten. Um das Polyethylenoxid-Homopolymer vom Copolymer abzutrennen, wurde ebenfalls versucht eine Soxhlet-Extraktion vorzunehmen, doch ist diese nur erfolgreich, wenn ein deutlicher höherer Anteil an *tert*-Butylmethacrylat im Polymer vorhanden ist, so dass dessen Wasserunlöslichkeit die Lösungseigenschaften des Copolymers dominiert.

Da sich schliesslich zeigte, dass eine Copolymerisation von Poly-*tert*-butylmethacrylat-*b*-ethylenoxid für den Molmassenbereich, welcher angestrebt wurde, nicht erfolgreich war, wurde erneut auf den Syntheseweg über das Polyethylenoxid-Prepolymer zurückgegriffen. Um die Reaktionsgeschwindigkeit des *tert*-Butylmethacrylat zu verringern und so eine gleichmäßige Verteilung des Monomers in der Lösung zu ermöglichen, so dass eine kontrollierte anionische Polymerisation stattfinden konnte, wurde, wie von Janata et al. [85, 86] beschrieben, LiCl zugesetzt, wodurch die Wachstumsrate, aufgrund der Bildung von Komplexen durch das Salz und das aktive Kettenende, reduziert wird. Zusätzlich wurde das *tert*-Butylmethacrylat nicht auf ein Mal, sondern tropfenweise über einen längeren Zeitraum der Reaktion zugeführt. Da ein Kettenwachstum von Ethylenoxid mit einem Li-Starter nicht erfolgt [92], musste das LiCl, in Tetrahydrofuran gelöst, nach erfolgter Polyethylenoxid-Polymerisation zugegeben werden.

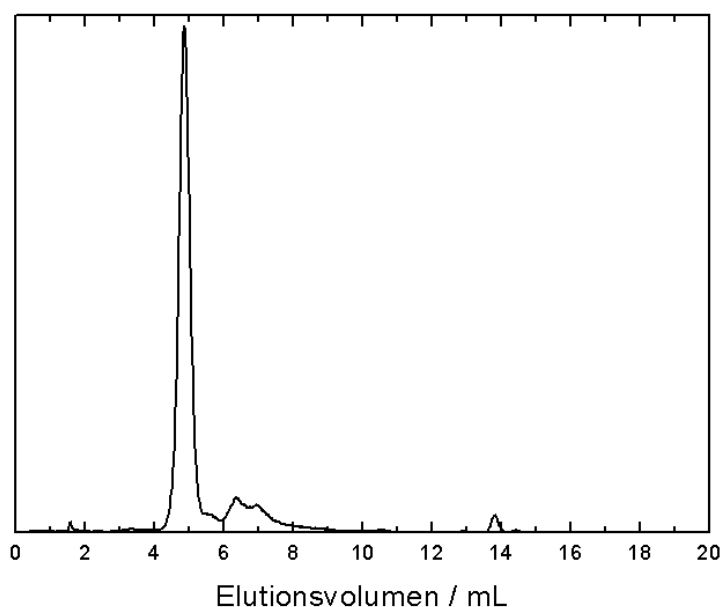


Abbildung 23: HPLC-Elugramm für Polyethylenoxid-*b*-*tert*-butylmethacrylat

Die Messungen wurden in einem Lösungsmittelgradienten durchgeführt (Volumenverhältnis Tetrahydrofuran / Wasser von 20:80 auf 100:0 in 20 Minuten)

Die Polymerisation des Polyethylenoxid-Blocks erfolgte bei Raumtemperatur. Nach der LiCl-Zugabe wurde das *tert*-Butylmethacrylat, ebenfalls bei Raumtemperatur tropfenweise hinzugefügt. Die Synthese mit dieser Methode war erfolgreich, wie die unterschiedlichen Elutionsverhalten des Prepolymers und der Reaktionsprodukte in der GPC zeigt. (siehe Abb. 22 und Anhang B, Abb. 66). Das dabei das Copolymer in

Abb. 22 zu einem späteren Zeitpunkt eluiert wird, was im Vergleich zum Prepolymer auf ein kleineres Molekulargewicht hindeuten würde, ist damit zu erklären, dass durch die stark unterschiedliche Hydrophilie der Blöcke des Copolymers kein idealer Trennungsmechanismus durch Größenausschluss angenommen werden kann, sondern Adsorption an der stationären Phase ebenfalls zur Verzögerung des Copolymers beiträgt. Im Elugramm der HPLC kann man erkennen, dass die Synthese sowohl eines Copolymers mit hohem Polyethylenoxid-Anteil, als auch eines Copolymers mit hohem Poly-*tert*-butylmethacrylat-Anteil gelang. Ersteres zeigt einen Peak, welcher bei kleinen Elutionsvolumina erscheint (siehe Abb. 23), die bei dem gewählten Gradienten für Polyethylenoxid charakteristisch sind, letzteres zeigt nahezu das Elutionsverhalten von Poly-*tert*-butylmethacrylat (siehe Anhang B, Abb. 67), doch lässt sich im $^1\text{H-NMR}$ ein deutliches Signal der Ethylenoxid-Einheiten erkennen (siehe Anhang B, Abb. 68), ohne dass im HPLC-Elugramm ein Signal für das PEO-Homopolymer zu detektieren ist.

Somit lässt sich abschliessend feststellen, dass die Synthese von Polyethylenoxid-*b-tert*-butylmethacrylat-Copolymeren erfolgreich ist, wenn durch Anwesenheit von LiCl und langsames Zugeben des *tert*-Butylmethacrylats Reaktionsbedingungen für eine kontrollierte Polymerisation des Methacrylats hergestellt werden. Warum die Synthese bei Wang et al. [81] und Seitz [83] ohne derartige Vorkehrungen erfolgreich verläuft, lässt sich aus den dort gemachten Angaben über die Reaktionsbedingungen nicht klären.

Die erhaltenen Polyethylenoxid-*b-tert*-butylmethacrylat-Blockcopolymeren wurden anschliessend mit HCl in Dioxan unter Rückfluss hydrolysiert, um Polyethylenoxid-*b*-methacrylsäure zu erhalten. Die Vollständigkeit dieser Reaktion kann im $^1\text{H-NMR}$ verfolgt werden, wobei der ausgeprägte Peak der *tert*-Butylgruppe verschwindet.

Um das Tetramethylammoniumsalz der Polymethacrylsäure herzustellen, wurde eine wässrige Lösung von Polyethylenoxid-*b*-methacrylsäure mit Tetramethylammoniumhydroxid auf $pH = 12$ eingestellt und nach drei Stunden unter Rühren mit 1 N HCl auf $pH = 8$ rücktitriert. Anschliessend wurde eine Dialyse vorgenommen.

6.2 Charakterisierung und Verhalten in Lösung des Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und der Gegenionen

Blocklängenverhältnis

Wie bereits in dem vorangegangenen Kapitel gezeigt, wurden flüssigchromatographische Messungen verwendet, um zu überprüfen, ob die Synthese zum Blockcopolymer erfolgreich war. Eine genaue Ermittlung des Blocklängenverhältnisses wurde nach der Hydrolyse des *tert*-Butylmethacrylat-Blocks einerseits durch die Analyse des Prepolymers in Verbindung mit dem ^1H -NMR-Spektrum des Copolymers, sowie durch GPC-Messungen erreicht. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst, wobei auch ein Copolymer angegeben wird, welches von der Firma Polymersource, Inc. bezogen wurde.

Die Daten des Copolymers **2** vor und nach der Hydrolyse zeigen, im Gegensatz

Tabelle 1: Ergebnisse der Charakterisierung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure-Copolymeren.

	GPC		^1H -NMR			GPC-Copolymeranalyse		
	M_n (PEO)	D (PEO)	EO:tBMA	EO:MAA	Spektrum	Massenanteil EO	EO:MAA	Elugramm
1	7500 ¹ g/mol	1.10 ¹		1.1:1	B, Abb. 71	0.30	1:1.2	Abb. 24
2	8900 g/mol	1.14	22:1	11:1	B, Abb. 70	0.86	12:1	B, Abb. 72
3	2800 g/mol	1.22	1:1.6	1:1.6	B, Abb. 69	0.56	2.5:1	B, Abb. 73

zu **3** große Unterschiede, was eventuell auf Verunreinigungen mit Polyethylenoxid-Homopolymer schliessen lässt, welche durch die Hydrolyse und die anschliessende Aufarbeitung eliminiert werden konnten. Die Übereinstimmung des Blocklängenverhältnisses gemessen mit ^1H -NMR- und der GPC-Messungen ist aber in diesem Fall gut.

Bei Copolymer **1** und **3** liefern die Kernresonanzspektren und die GPC unterschiedliche Ergebnisse. Zurückzuführen ist das möglicherweise darauf, dass im ^1H -NMR die Signale für den Methacrylsäure-Block relativ klein und teilweise überlappen, so dass selbst kleine Schwankungen in den Peaks, z.B. durch Verunreinigungen, eine deutliche Änderung im Blocklängenverhältnis hervorrufen. Bei **3** kommt ausserdem hinzu, dass das Copolymer einen großen Gradienten im Blocklängenverhältnis besitzt, wie die unterschiedlichen Elutionskurven im UV-VIS (Polymethacrylsäure-Block) und RI (Po-

¹Angaben des Herstellers Polymersource, Inc.

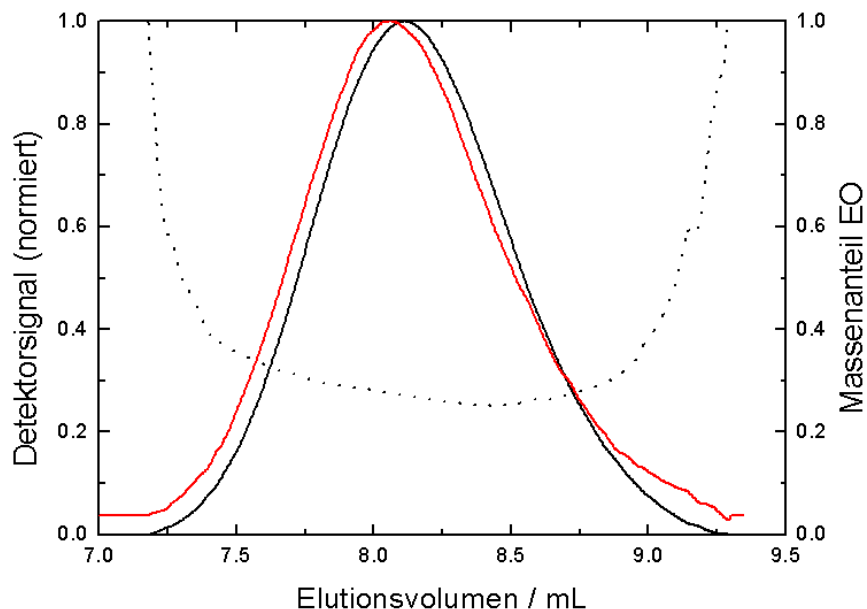


Abbildung 24: GPC-Eluogramm von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure **1** in $pH = 9$ -Phosphatpuffer + 20% Acetonitril. UV-VIS-Detektor (schwarz), RI-Detektor (rot), Copolymerzusammensetzung (gestrichelt).

lyethylenoxid- und Polymethacrylsäure-Block) und der daraus ermittelte Massenanteil von Ethylenoxid zeigen (siehe Abb. 73).

Die aus der Copolymeranalyse erhaltenen Werte wurden in Tab. 2 zusammengefasst. Da die Synthese der Polyethylenoxid-b-methacrylsäure-Copolymere mehr Zeit als ge-

Tabelle 2: Blocklängen der Polyethylenoxid-b-methacrylsäure-Copolymere.

	Molmasse (Monomereinheiten)	
	M_n (EO)	M_n (MAA)
1	7500 g/mol (170)	17500 g/mol (203)
2	8900 g/mol (202)	1400 g/mol (17)
3	2800 g/mol (64)	2200 g/mol (26)

plant in Anspruch nahm, wurde ausschliesslich Copolymer **1** für die Strukturbildung mit mehrwertigen Gegenionen verwendet, da es von der Firma Polymersource, Inc. bezogen worden war und so frühzeitig zur Verfügung stand.

Dissoziationsgrad

Da in den folgenden Experimenten die Wechselwirkung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure mit mehrwertigen Gegenionen untersucht werden sollte, war es notwendig,

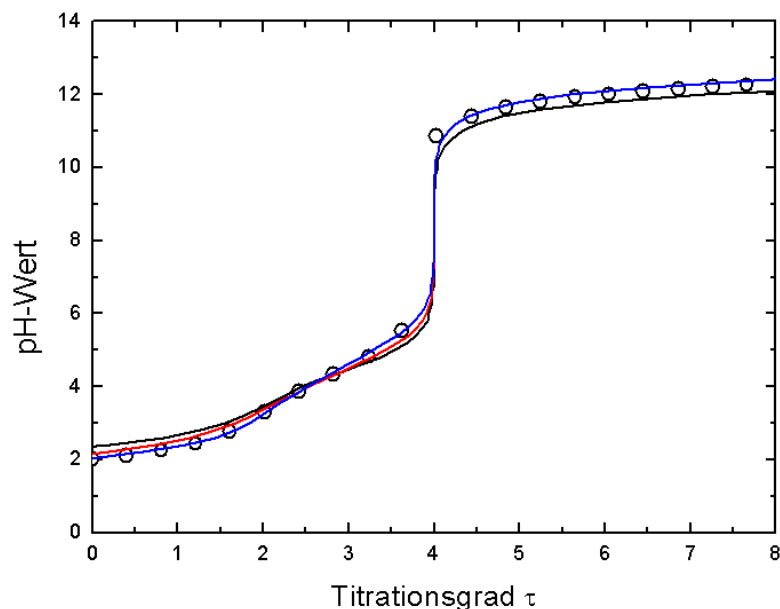


Abbildung 25: Titration von Diaminobenzidintetrahydrochlorid bei einer Konzentration von $6.35 \cdot 10^{-3}$ mol/L mit 0.1 N NaOH.

Titrationsskurve für o-Diaminobenzol ($pK_{s1} = 2, pK_{s2} = 4,47$) (schwarz), für $pK_{s1} = 1.5, pK_{s2} = 2.5, pK_{s3} = 4$ und $pK_{s4} = 5$ (rot), $pK_{s1} = 1, pK_{s2} = 2, pK_{s3} = 4$ und $pK_{s4} = 5.25$ (blau)

das Verhalten des Copolymers in wässriger Lösung näher zu betrachten. Sowohl der Dissoziationsgrad von den Säuregruppen des Copolymers, als auch von den Aminogruppen der verwendeten Gegenionen ist pH-Wert abhängig. Deshalb wurden Pufferlösungen verwendet, um auch bei unterschiedlichen Konzentrationen der Substanzen einen konstanten pH-Wert zu erhalten. Der Dissoziationsgrad von PAMAM-Dendrimern wurde von Cakara et al. [93] beschrieben. Für Diaminobenzidin und Polyethylenoxid-b-methacrylsäure wurden Titrations mit 0.1 N NaOH durchgeführt.

Die Titration von Diaminobenzidintetrahydrochlorid zeigt zwei Stufen (siehe Abb. 25), welche bei Titrationsgrad 2 und 4 auftreten. Dies lässt vermuten, dass die Deprotonierung der Aminogruppen an den beiden Benzolringen unabhängig voneinander erfolgt und mit der von Diaminobenzoldihydrochlorid verglichen werden kann. Berechnet man die Titrationsskurve mit den pK_s -Werten dieser Verbindung ($pK_{s1} = 2, pK_{s2} = 4.47$ [98]) erkennt man allerdings, dass diese die ermittelten Werte nicht gut wiedergibt.

Bei Alkyldicarbonsäuren kann man beobachten, dass die pK_s -Werte der beiden Säuregruppen sich um einen Faktor $\ln 2$ unterscheiden, auch wenn die dazwischen liegenden Alkylketten sehr lang sind und so keinen induktiven Effekt aufeinander ausüben können. Der pK_s -Wert der entsprechenden Monocarbonsäure entspricht dann ungefähr

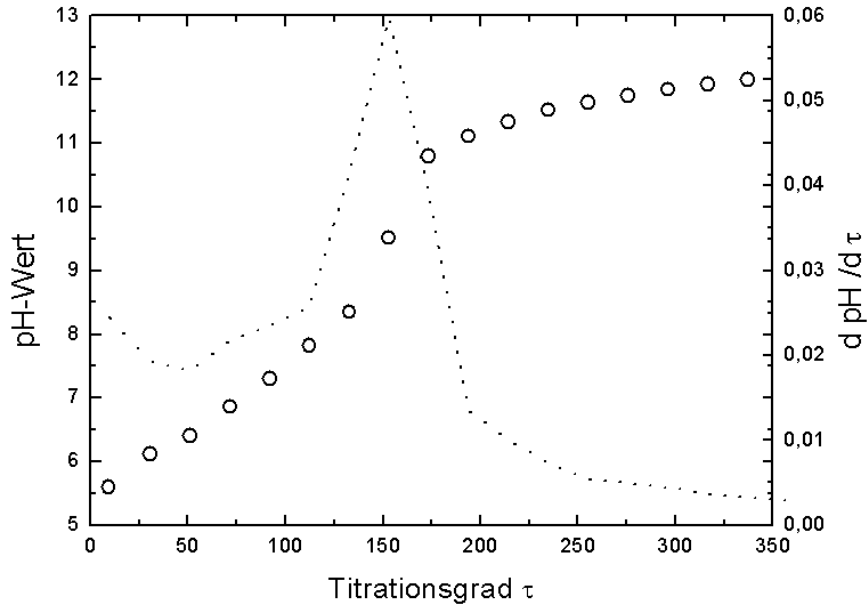


Abbildung 26: Titration von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure bei einer Konzentration von $1.10 \cdot 10^{-4}$ mol/L mit 0.1 N NaOH

dem Mittelwert des pK_s -Wertes für beide Gruppen der Dicarbonsäure. Überträgt man das auf das Diaminobenzidin so sollte eine Titrationskurve, berechnet mit $pK_{s1} = 1.5$, $pK_{s2} = 2.5$, $pK_{s3} = 4$ und $pK_{s4} = 5$ ein bessere Beschreibung des Experiments liefern. Dies ist der Fall, doch ist eine weitere Anpassung notwendig, um eine vollständige Übereinstimmung zu finden. Dazu wurde Gleichung 122 verwendet und die pK_s -Werte systematisch verändert, um eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erhalten. Das beste Ergebnis wurde mit den Werten $pK_{s1} = 1$, $pK_{s2} = 2$, $pK_{s3} = 4$ und $pK_{s4} = 5.25$ erzielt. Dabei muss gesagt werden, dass vor allem pK_{s2} und pK_{s4} Einfluss auf den Verlauf haben, während, zum Beispiel, eine Änderung des Wertes pK_{s1} von 1 auf 1.5 nur eine minimale Änderung hervorruft.

$$\tau = \frac{pK_{s1}c(H_3O^+)^3 + 2pK_{s1}pK_{s2}c(H_3O^+)^2 + 3pK_{s1}pK_{s2}pK_{s3}c(H_3O^+) + 4pK_{s1}pK_{s2}pK_{s3}pK_{s4}}{c(H_3O^+)^4 + pK_{s1}c(H_3O^+)^3 + pK_{s1}pK_{s2}c(H_3O^+)^2 + pK_{s1}pK_{s2}pK_{s3}c(H_3O^+) + pK_{s1}pK_{s2}pK_{s3}pK_{s4}} \quad (122)$$

$$pH = pK_s + n \log \frac{(1 - \alpha)}{\alpha} \quad (123)$$

$$\alpha = \frac{c(H_3O^+) + c(NaOH) - c(OH^-)}{c(COOH)} \quad (124)$$

τ Titrationsgrad $\frac{c(NaOH)}{c(DAB)}$

α Dissoziationsgrad

n Parameter aus experimentellen Daten [94]

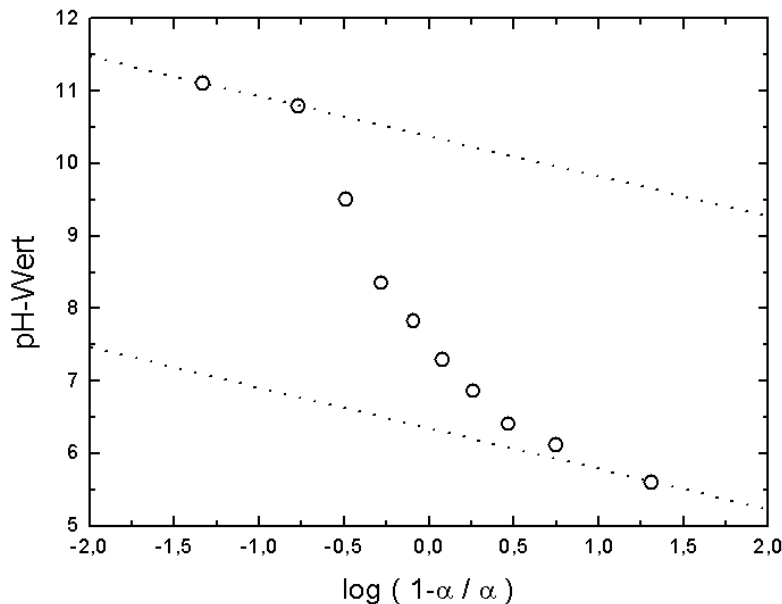


Abbildung 27: Titration von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure. Auftragung nach Henderson-Hasselbach. Die Geraden verdeutlichen den linearen Verlauf der Daten bei sehr hohen und sehr kleinen $\log \frac{1-\alpha}{\alpha}$ -Werten.

Die Titration von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure zeigt ebenfalls zwei Stufen (siehe Abb. 26). Dieses, ebenfalls in der Literatur beschriebene Verhalten [83, 95, 96, 97], welches sich nur für Polymethacrylsäure, aber nicht für Polyacrylsäure zeigt, ist auf eine Konformationsänderung zurückzuführen, die ebenfalls eine Änderung des pK_s -Wertes mit sich bringt. Erkennbar ist dies auch in der Auftragung nach der erweiterten Henderson-Hasselbach-Gleichung (Gleichung 123) für Polyelektrolyte, wie sie in Abb. 27 zu sehen ist. Bei konstantem pK_s -Wert müsste eine Gerade erhalten werden, jedoch zeigt die Auftragung, analog zu den Ergebnissen von Leyte et al. [95], eine Kurve, welche nur bei sehr hohen und sehr kleinen $\log \frac{1-\alpha}{\alpha}$ -Werten einen linearen Verlauf hat. Im Gegensatz zu Leyte et al. [95] wird in Abb. 27 allerdings mit steigendem $\log \frac{1-\alpha}{\alpha}$ -Werten ein Übergang von einem höheren zu einem niedriger liegenden linearen Bereich beobachtet. Seitz [83] erhält ebenfalls dieses Ergebnis für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure-Copolymere, so dass dieser Unterschied zur Titration von Polymethacrylsäure wohl auf einen Einfluss des Ethylenoxid-Blocks zurückgeführt werden kann.

Die Titrationskurve zeigt auch, dass eine vollständige Titration im Bereich von $\tau = 200$ erfolgt ist, was die, bei der GPC erhaltenen Blocklängen bestätigt. Vollständig dissoziiert ist das Copolymer bei einem pH-Wert von 11.

Vergleicht man den Verlauf des Protonierungsgrades von Diaminobenzidin mit dem des Dissoziationsgrades von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure stellt man fest, dass es nur einen relativ kleinen pH-Bereich gibt, in dem beide Moleküle Ladungen tragen. Neben einer Pufferlösung im neutralen Bereich ($pH = 7$), wurde ebenfalls eine mit einem pH -Wert von 6 verwendet, da sich an diesem Punkt, die Kurvenverläufe für α von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin überschneiden. Tab. 3 zeigt die unterschiedlichen Dissoziationsgrade des Copolymers und die Protonierungsgrade der Gegenionen in den verwendeten Pufferlösungen. Wie zu sehen ist, sind die Disso-

Tabelle 3: Dissoziationsgrad von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure, Diaminobenzidin und PAMAM-Dendrimern verschiedener Generation

	α bei $pH = 6$	α bei $pH = 7$
Polyethylenoxid-b-methacrylsäure	0.54	0.84
Diaminobenzidin	0.15	0.02
Dendrimer G0	0.80	0.72
Dendrimer G2	0.69	0.55
Dendrimer G4	0.69	0.52

ziationsgrade für die Dendrimere $\alpha \geq 0.5$, das heißt, nach den Untersuchungen von Cakara et al. [93], dass die äußeren Aminogruppen protoniert sind, da diese Gruppen bei einem Erhöhen des pH-Wertes später deprotoniert werden, als die Amidgruppen im Inneren des Dendrimers. Für Diaminobenzidin sind die Dissoziationsgrade in den verwendeten Pufferlösungen sehr klein. Deshalb löst es sich nur in geringem Maße in den Pufferlösungen, wobei der größte Teil der Moleküle einen Niederschlag bildet. Dies ändert sich aber, wenn sich Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in der Lösung befindet. Das Diaminobenzidin löst sich in Anwesenheit des Copolymers vollständig in Wasser, was darauf schließen lässt, dass trotz des niedrigen Dissoziationsgrades eine Wechselwirkung stattfinden muss. Die beste Erklärung dafür sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amino- und den Carbonsäuregruppen.

Hydrodynamischer Radius

Da ein Großteil der Untersuchungen mittels dynamischer Lichtstreuung durchgeführt wurde, war es notwendig, den hydrodynamischen Radius des Copolymers allein zu bestimmen. Polyelektrolyte zeigen in wässriger Lösung einen schnellen und einen lang-

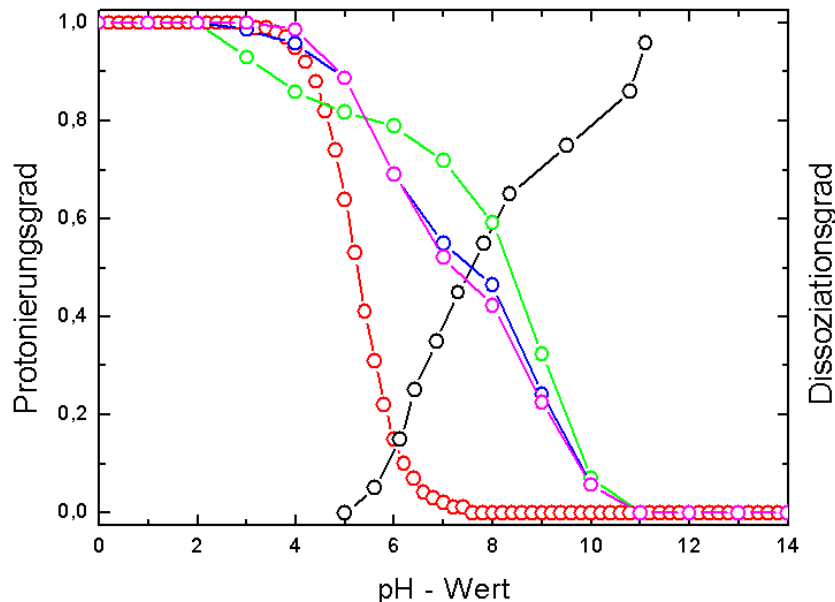


Abbildung 28: Protonierungsgrad der Gegenionen und Dissoziationsgrad von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert. Polyethylenoxid-b-methacrylsäure (schwarz), Diaminobenzidin (rot), Polyamidoamin-Dendrimer G0 (grün), Polyamidoamin-Dendrimer G2 (blau), Polyamidoamin-Dendrimer G4 (rosa)

samen Diffusionsprozess, welche mit Segmentbewegungen, sowie der Diffusion von, aus mehreren Ketten gebildeten, Domänen erklärt werden. Wird die Ionenstärke der Lösung erhöht und somit die Ladungen an der Polymerkette abgeschirmt, verändert sich das Diffusionsverhalten und es ist, wie bei neutralen Polymeren, nur ein Diffusionsprozess zu beobachten.

Da die Messungen mit Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in Pufferlösungen durchgeführt wurden, welche eine Ionenstärke von 0.06 M ($pH = 6$, $\frac{c_p}{c_s} = 0.068$ für $c_p = 0.5$ g/L) bzw. 0.08 M ($pH = 7$, $\frac{c_p}{c_s} = 0.051$ für $c_p = 0.5$ g/L) haben, sollten die Ladungen ausreichend abgeschirmt sein ($\lambda_{DH} \approx 10$ nm), so dass kein *fast-mode* und *slow-mode* auftreten sollte.

Berechnet man die Konturlänge des Copolymers für beide Teile des Copolymers separat, so erhält man für den Ethylenoxid bzw. für den Methacrylsäure-Block 70.2 nm und 55.8 nm. Ausserdem kann ein Kettenendenabstand von 5.38 nm und 3.92 nm (unter der Annahme, dass die Kuhnlänge der Länge einer Monomereinheit entspricht), sowie daraus ein Trägheitsradius von 2.20 nm und 1.60 nm als untere Grenze abgeschätzt werden.

Abb. 29 zeigt die Relaxationszeitverteilungen des Polyethylenoxid-b-methacrylsäure-

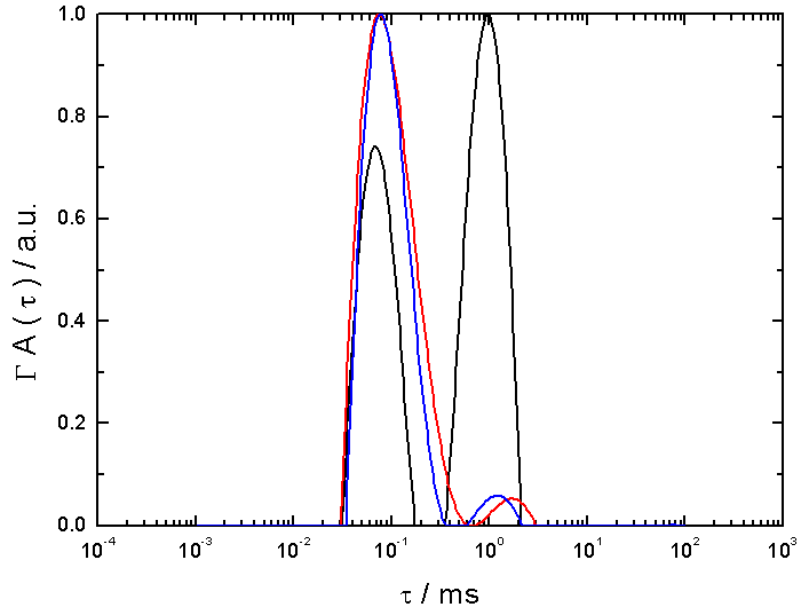


Abbildung 29: Relaxationszeitverteilungen für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure bei $c_p = 1$ g/L und $\theta = 105^\circ$ in wässriger Lösung mit $\text{pH} = 6$ (schwarz), $\text{pH} = 7$ (rot) und $\text{pH} = 9$ (blau)

Copolymers in verschiedenen Pufferlösungen (Korrelationsfunktionen, siehe Seite Anhang B, Abb. 76, 74, 75). Dabei zeigt sich, dass bei einem pH -Wert von 6 zwei Diffusionsprozesse auftreten, während bei höheren pH -Werten nur ein Peak zu erkennen ist. Aus dem Diffusionsprozess bei kleinem τ lässt sich ein hydrodynamischer Radius von 7.0 nm ($\text{pH} = 6$), 8.6 nm ($\text{pH} = 7$) bzw. 7.8 nm ($\text{pH} = 9$) berechnen. Diese Werte stimmen verglichen mit den theoretisch berechneten Werten gut mit dem hydrodynamischen Radius der Einzelkette überein. Für den langsamen Diffusionsprozess bei $\text{pH} = 6$ ergibt sich $R_H = 109$ nm.

Betrachtet man die Änderungen in der Relaxationszeitverteilung bei verschiedenen Polymerkonzentrationen (siehe Abb. 30 für $\text{pH} = 6$ bzw. Anhang B, Abb. 77 für $\text{pH} = 7$), stellt man fest, dass das Verhältnis der Peakhöhen von schnellem zu langsamem Diffusionsprozess mit sinkender Konzentration kleiner wird, das heißt, je niedriger die Konzentration, desto eher sind Aggregate im Gegensatz zu den Einzelmolekülen zu erkennen (lediglich die Messung für $c_p = 2$ g/L bei $\text{pH} = 7$ weicht davon ab).

Da durch die verwendeten Pufferlösungen eine Ionenstärke von ungefähr 0.07 M in beiden Fällen erreicht wird, kann der langsame Diffusionsprozess nicht mit dem Auftreten eines *slow-mode*, wie er für Polyelektrolyte beobachtet wird [105], erklärt werden. Es müssen also tatsächlich Aggregate in der Größenordnung von 100 nm vorliegen. Verant-

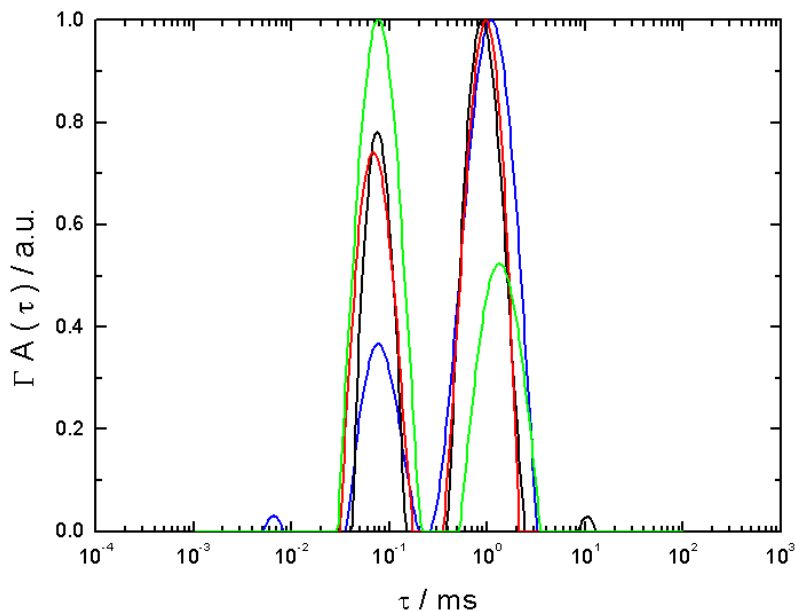


Abbildung 30: Relaxationszeitverteilungen für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure bei $pH = 6$ -Pufferlösung bei $\theta = 105^\circ$. $c_p = 0.25$ g/L (blau), $c_p = 0.5$ g/L (schwarz), $c_p = 1$ g/L (rot) und $c_p = 2$ g/L (grün)

wortlich für die Bildung größerer Aggregate können in diesem Fall Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen sowie hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Methacrylsäure- und Ethylenoxid-Einheiten sein [99, 100, 101, 102]. Untersuchungen an Homopolymeren zeigten, dass die Komplexierung kooperativ ist und unter einem pH-Wert von 5.6 irreversibel erfolgt. Erst bei höheren pH-Werten reicht die durch die Wasserstoffbrückenbindungen erhaltene Enthalpie nicht aus, um den Abfall an Entropie durch die Komplexierung auszugleichen, so dass das Gleichgewicht zwischen den Einzelketten und den Aggregaten nicht vollständig auf die Seite der Aggregate verschoben ist [102]. Da das in den Komplexen zumeist beobachtete Verhältnis von 1:1 durch die Struktur des Copolymers nahezu erreicht wird, wurde deswegen nicht bei pH-Werten unter 6 gearbeitet. Erhöht man den pH-Wert, so liegt die Polymethacrylsäure immer stärker dissoziiert vor, so dass schliesslich eine Komplexbildung nicht mehr möglich ist. Dieses Verhalten ist in Abb. 29 gut zu erkennen und wurde auch von Holappa et al. [103] gefunden. Allerdings muss bei der Betrachtung der Wechselwirkungen von Polyethylenoxid mit Polymethacrylsäure berücksichtigt werden, dass ersteres in wässriger Lösung zum großen Teil hydratisiert vorliegt [106]. Deswegen ist anzunehmen, dass die Wasserstoffbrückenbindungen nicht direkt zwischen der Ethergruppe des

Ethylenoxid und der Carbonsäuregruppe hergestellt werden, sondern über die Wassermoleküle, welche an die Polyethylenoxid-Kette gebunden sind. Trotzdem sollte in diesem Fall eine Komplexierung möglich sein, da auch in diesem Fall der Enthalpiegewinn durch die Bildung von Wasserstoffbrücken den Entropieverlust ausgleichen kann und ebenso die hydrophoben Wechselwirkungen diese begünstigen. Allerdings würde dann eine Erhöhung der Konzentration des Polymers, welches eine Erniedrigung der Anzahl der an das Polyethylenoxid gebundenen Wassermoleküle mit sich bringt [106], bedeuten, dass weniger Bindungen zwischen den Ether- und den Säuregruppen ausgebildet werden, wodurch die Veränderung der Peakverhältnisse zwischen Einzelketten und Komplexen in Abb. 30 verständlich wird.

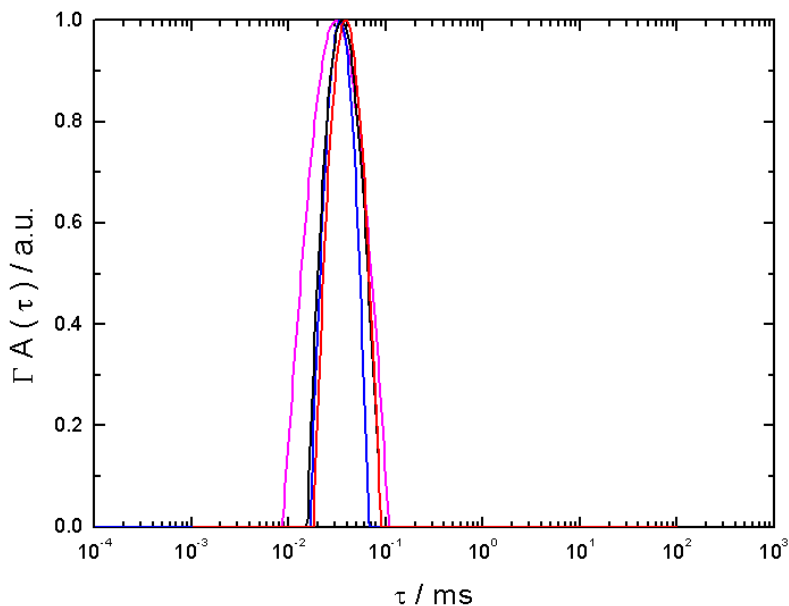


Abbildung 31: Relaxationszeitverteilungen für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure bei $\theta = 105^\circ$ in Methanol mit $c_p = 0.1$ g/L (rosa), $c_p = 0.25$ g/L (blau), $c_p = 0.5$ g/L (schwarz), $c_p = 1$ g/L (rot)

Die Erkenntnis, dass das Polyethylenoxid-b-methacrylsäure-Copolymer bereits selbst Aggregate bildet, lässt vermuten, dass es für die weiteren Untersuchungen einer Wechselwirkung mit mehrwertigen Gegenionen ungeeignet ist. Allerdings sind, wie bereits oben gesagt, die Copolymeraggregate bei den gewählten pH-Werten im Gleichgewicht mit den Einzelketten. Ausserdem zeigen Untersuchungen der Selektivität der Komplexierung über Wasserstoffbrückenbindungen, dass in neutraler Lösung die Bildung von Amin-Carbonsäure-Bindungen, der von Ether-Carbonsäure-Bindungen bevorzugt ist [104]. Somit kann davon ausgegangen werden, dass eine Bildung von Copolymer-

Gegenionen-Komplexen trotz der anspruchsvollen Struktur des Polymers in Lösung erhalten werden kann. Auch die elektrostatischen Kräfte, welche bei der Wechselwirkung mit den Polyamidoamin-Dendrimeren eine entscheidende Rolle spielen, sind weitaus längerreichweitig als Wasserstoffbrückenbindungen und besitzen eine höhere Bindungsstärke (elektrostatisch: 50 – 250 kJ/mol; Wasserstoffbrückenbindung: 5 – 65 kJ/mol [108]), so dass diese Wechselwirkung gegenüber der Bildung der Copolymeraggregate bevorzugt sein sollte.

Die Messungen in MeOH (siehe Abb. 31, Korrelationsfunktion und D vs. q^2 -Diagramm, siehe Anhang B, Abb. 78, 79) zeigen bei verschiedenen Konzentrationen nur einen Prozess, da die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Ethylenoxid- und den Methacrylsäure-Gruppen durch das Lösungsmittel geschwächt werden, wie von Tsuchida et al. [100] mit Ethanol/Wasser-Gemischen gezeigt wurde. Der ermittelte hydrodynamische Radius beträgt 6.1 nm.

Betrachtet man dagegen das Verhalten von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure Tetramethylammoniumsalz in Wasser (Korrelationsfunktion und D vs. q^2 -Diagramm, siehe Anhang B, Abb. 80, 81), so erhält man lediglich einen Diffusionsprozess, welcher als *slow-mode* identifiziert werden kann.

Es wurden ebenfalls die Gegenionen in wässriger Lösung mit dynamischer Lichtstreuung untersucht. Lediglich das PAMAM-Dendrimer G4 ist groß genug, um in der Lichtstreuung vermessen werden zu können. Dabei wurde ein hydrodynamischer Radius von 2.65 ± 0.01 nm ermittelt (Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung, siehe Abb. 32, D vs. q^2 -Diagramm, siehe Anhang B, Abb. 82), was sich gut mit dem Trägheitsradius von 2.2 nm vereinbaren lässt, welcher von Maiti et al. [107] für dieses Dendrimer beschrieben wurde. Durch Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit NMR ist es ebenfalls möglich, den hydrodynamischen Radius zu bestimmen. Fritzing et al. erhalten dabei den Wert 2.08 ± 0.13 nm, sowie für das Polyamidoamin-Dendrimer G2 bzw. G0 die Werte 1.30 ± 0.03 nm bzw. 0.67 ± 0.03 nm [109].

Etwas anders verhält es sich mit Diaminobenzidin. Die Diffusion des Moleküls ist zu schnell, um sie mittels Lichtstreuung detektieren zu können. Trotzdem zeigt sich, dass bei höheren Konzentrationen Diffusionsprozesse beobachtet werden können. Die Abb. 83 und 84 in Anhang C zeigen die erhaltenen Messergebnisse für eine solche Probe,

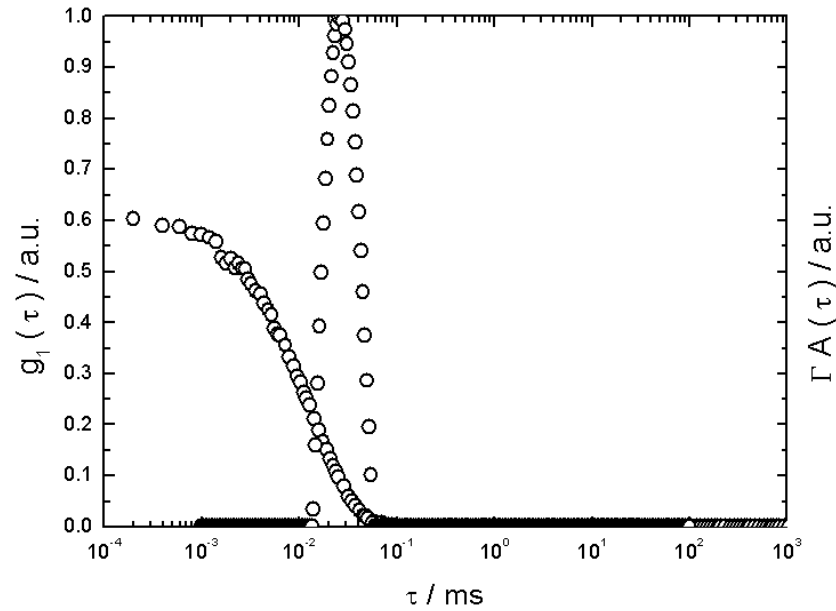


Abbildung 32: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung bei 0.9 g/L und $\theta = 105^\circ$

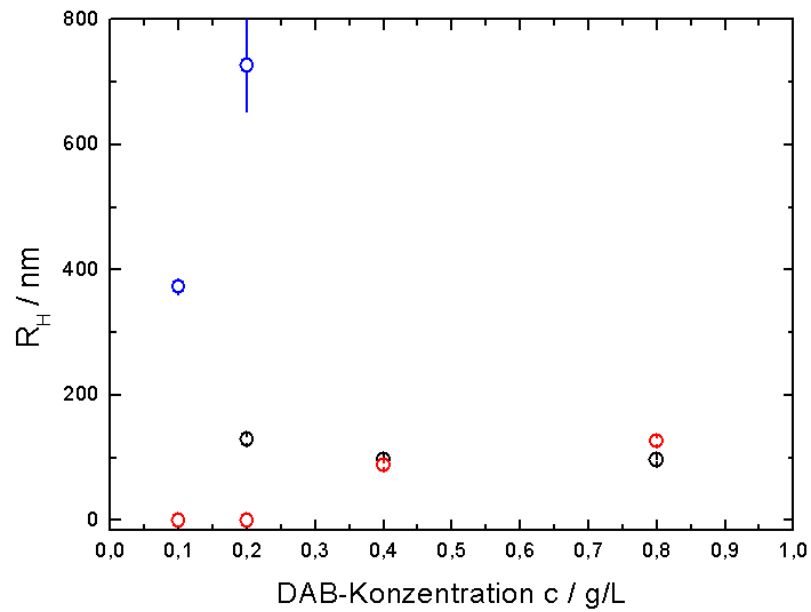


Abbildung 33: Hydrodynamische Radien für Diaminobenzidin in wässriger Lösung bei verschiedenen pH -Werten. In reinem Wasser ($pH \approx 2$) (schwarz), bei $pH = 4$ (rot), bei $pH = 7$ (blau). Die Konzentrationen entsprechen denen bei den Ladungsverhältnissen $\lambda = 4$ bis $\lambda = 0.5$ in Anwesenheit von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure mit $c_p = 0.5 \text{ g/L}$.

anhand derer man erkennen kann, dass es sich um einen Diffusionsprozess eines Teilchens mit einem hydrodynamischen Radius von 88.7 ± 4.3 nm handelt. Betrachtet man mehrere Proben über den gesamten Konzentrationsbereich, welcher auch bei den Experimenten mit Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in der Lösung abgedeckt wurde, so erhält man das Bild in Abb. 33. Es zeigt sich, dass Diaminobenzidin in Wasser, sowie in einer wässrigen Lösung mit $pH = 4$ nur für die kleinsten Konzentrationen frei vorliegt, während es bei 0.4 g/L und 0.8 g/L Aggregate mit einem hydrodynamischen Radius von ungefähr 100 nm bildet. Stellt man für die Lösung einen pH-Wert von 7 ein, so wird die Lösung bereits bei kleinen Konzentrationen an Diaminobenzidin trüb und zeigt sehr große Aggregate, während sich bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration ein Niederschlag bildet. Zurückzuführen ist die Bildung dieser Aggregate auf die schlechte Löslichkeit des Gegenions in Wasser.

6.3 Diaminobenzidin als Gegenion

6.3.1 Pufferlösung pH 7

Um die Strukturbildung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure mit Diaminobenzidin in wässriger Lösung bei $pH = 7$ zu untersuchen, wurde mittels dynamischer Lichtstreuung die Änderung des hydrodynamischen Radius mit der Ausgangskonzentration des Copolymers, sowie der Änderung des Verhältnisses der Anzahl von Säuregruppen der Polyethylenoxid-b-methacrylsäure zur Anzahl Aminogruppen des Diaminobenzidins λ untersucht. Diese Ergebnisse wurden mit denen aus der statischen Lichtstreuung kombiniert, um zusätzlich eine Aussage über die Form der erhaltenen Aggregate machen zu können. Weiterhin wurde mittels Ultrazentrifugationsmessungen untersucht, ob und welcher Anteil des Gegenions an das Copolymer gebunden ist.

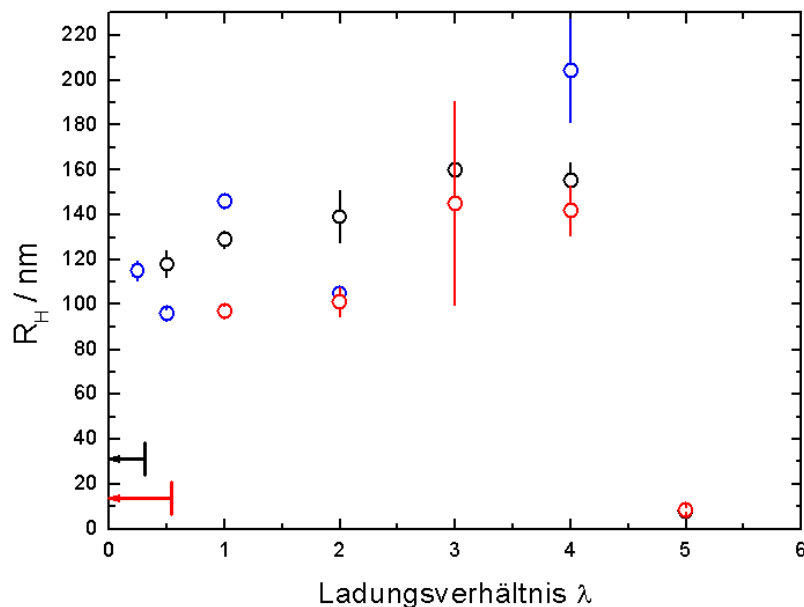


Abbildung 34: Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius vom Ladungsverhältnis λ für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin bei $pH = 7$ und verschiedenen Polymerkonzentrationen. $c_p = 0.25$ g/L (blau), $c_p = 0.5$ g/L (schwarz), $c_p = 1$ g/L (rot). Zum Vergleich wurde der hydrodynamische Radius des Copolymers bei $\lambda = 5$ eingezeichnet. Die Pfeile zeigen den Bereich in dem ein Niederschlag für die entsprechenden Konzentrationen beobachtet wurde.

In Abb. 34 sind die aus der dynamischen Lichtstreuung erhaltenen hydrodynamischen Radien in Abhängigkeit vom Ladungsverhältnis λ aufgetragen (Werte, siehe Tab. 7, Anhang C, Seite XVIII). Man erkennt, dass mit der Zugabe von Diaminobenzidin zu einer Lösung mit Polyethylenoxid-b-methacrylsäure deutlich höhere hydrodynamische

Radien erhalten werden, als sie für das Copolymer allein (in Abb. 34 bei $\lambda = 5$) gemessen wurden. Ausserdem zeigt sich, dass für alle betrachteten Polymerkonzentrationen der hydrodynamische Radius mit steigender Diaminobenzidinkonzentration (in Abb. 34 von rechts nach links) leicht sinkt, so im Falle von $c_p = 0.5$ g/L von 155 nm bei $\lambda = 4$ auf 118 nm bei $\lambda = 0.5$. Ändert man die Polymerkonzentration bei konstantem Ladungsverhältnis (siehe Abb. 35), so zeigt sich lediglich bei $\lambda = 4$ und $\lambda = 1$ ein Trend, wobei der hydrodynamische Radius mit steigender Polymerkonzentration fällt. Allerdings ist dies aufgrund der wenigen Datenpunkte keine gesicherte Aussage, so dass der Einfluss der Polymerkonzentration bei gleichbleibendem λ eher als gering betrachtet wird.

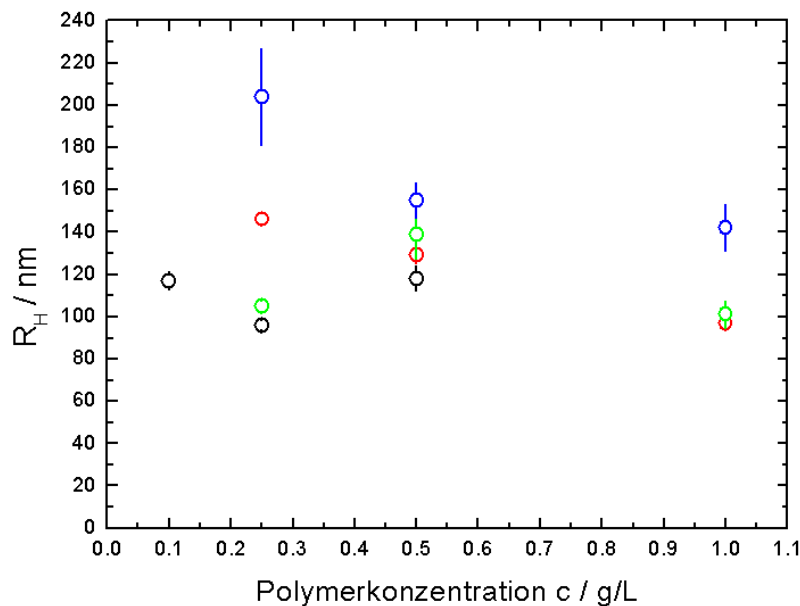


Abbildung 35: Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius von der Polymerkonzentration c_p für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin bei $pH = 7$ und verschiedenen Ladungsverhältnissen. $\lambda = 0.5$ (schwarz), $\lambda = 1$ (rot), $\lambda = 2$ (grün), $\lambda = 4$ (blau)

Wie bereits in Kapitel 6.2, Seite 79 gezeigt wurde, ist Diaminobenzidin in neutraler wässriger Lösung kaum löslich und bildet Aggregate, welche in der Lichtstreuung beobachtet werden können. Deswegen ist anzunehmen, dass es sich bei den in Abb. 34 gezeigten Ergebnissen lediglich um eine Stabilisierung der Gegenionenaggregate durch das Copolymer handelt, wobei erstere die Struktur des Komplexes vorgeben. Der Einfluss der hydrophoben Wechselwirkungen des Diaminobenzidin zur Strukturbildung mit Polyethylenoxid-b-methacrylsäure kann nicht ausgeschlossen werden, doch spricht der

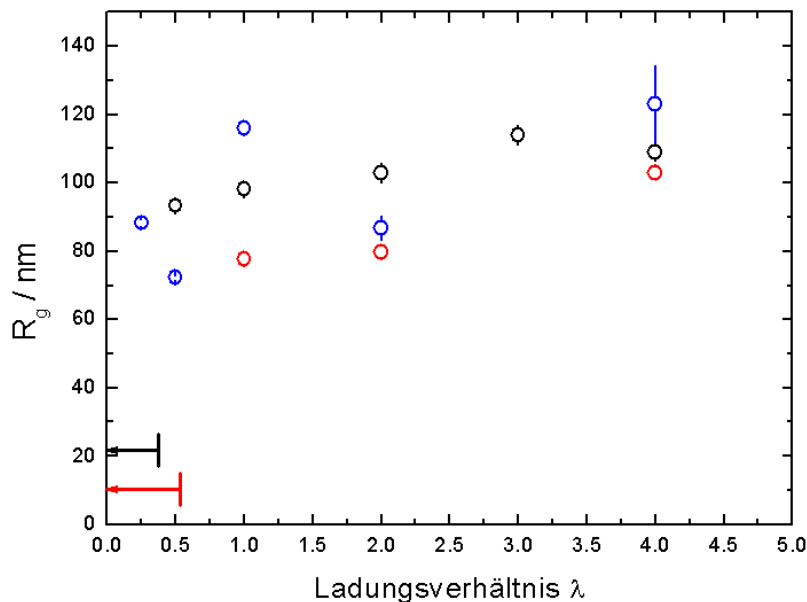


Abbildung 36: Trägheitsradius in Abhängigkeit vom Ladungsverhältnis λ für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. $c_p = 0.25$ g/L (blau), $c_p = 0.5$ g/L (schwarz), $c_p = 1$ g/L (rot). Die Pfeile zeigen den Bereich, in dem ein Niederschlag bei den entsprechenden Konzentrationen beobachtet wurde.

in Abb. 34 erkennbare Verlauf gegen eine bloße kolloidale Stabilisierung, da in diesem Fall die Größe der Teilchen bei gleicher Polymerkonzentration, aber mit steigendem Gegenionenanteil (sinkendem Ladungsverhältnis) anwachsen müsste. Das Gegenteil ist hier jedoch der Fall. Zieht man allerdings in Betracht, dass es sich bei den beobachtbaren Spezies um Komplexe, gebildet durch die Verbrückung von mehreren Ketten durch das Diaminobenzidin handelt, so ist verständlich, dass mit steigendem Anteil des Gegenions eine stärkere Verbrückung unter den Ketten und damit auch eine Kontraktion der Komplexe stattfinden kann. Dabei bleibt offen, ob die Verbrückungen durch Diaminobenzidin-Einzelmoleküle oder durch kleinere Agglomerate aus diesen Molekülen gebildet werden. Ergebnisse für sehr kleine Diaminobenzidin-Konzentration ($\lambda = 8$) bei $c_p = 0.5$ g/L zeigen ein abweichendes Bild zu den den in Abb. 34 gezeigten Werten. Bei diesem Ladungsverhältnis werden zwei Diffusionsprozesse mit den hydrodynamischen Radien 353 nm und 16 nm gefunden. Der erste Wert ist vergleichbar mit denen, welche für Diaminobenzidin bei $pH = 7$ gefunden wurden (siehe Abb. 33, Seite 80), während der zweite eher in der Größenordnung des Copolymers liegt. Das lässt darauf schließen, dass in diesem Fall die Konzentration an Gegenionen nicht ausreicht um Komplexe zu bilden und stattdessen Copolymer und Diaminobenzidin-Aggregate getrennt in der

Lösung vorliegen.

Sowohl bei $\lambda = 4$, als auch bei $\lambda = 0.5$ zeigt sich, dass die ermittelten Diffusionskoeffizienten linear abhängig von q^2 sind (siehe Anhang C, Abb. 37 und 85). Allerdings sind die Relaxationszeitverteilungen für hohe λ etwas breiter als bei kleinen Ladungsverhältnissen (siehe Anhang C, Abb. 38 und 86); das heißt, die gebildeten Komplexe sind etwas polydisperser.

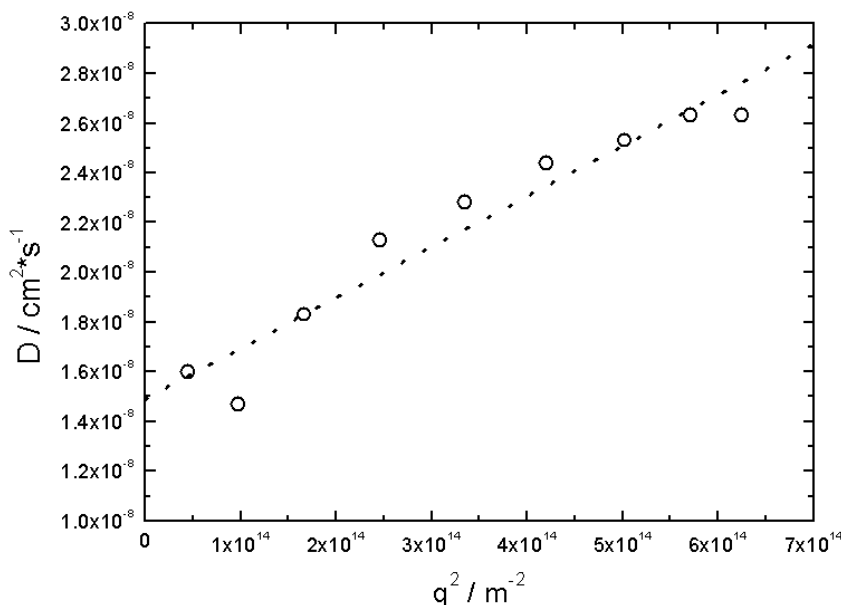


Abbildung 37: Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit von q^2 für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin $pH = 7$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5$ g/L und $\lambda = 4$.

In Abb. 36 ist die Abhängigkeit der Trägheitsradien vom Ladungsverhältnis zwischen Säure- und Aminogruppen dargestellt (Werte, siehe Tab. 8, Anhang C, Seite XVIII). Für alle Polymerkonzentrationen werden lediglich geringe Änderungen mit λ festgestellt. Die Zimmplots zeigen in allen Fällen ein Ansteigen der Streuintensität bei sinkendem Ladungsverhältnis, d.h. mit zunehmender Diaminobenzidin-Konzentration und ein ideales lineares Verhalten. Lediglich bei 0.25 g/L lässt sich mit zunehmendem λ eine stärker auftretende Abweichung des Kurvenverlaufes von der Linearität feststellen (Anhang C, siehe Abb. 87 und 88). Berechnet man aus den Ergebnissen der dynamischen und der statischen Lichtstreuung das Verhältnis $\rho = \frac{R_g}{R_H}$ so erhält man für alle Proben Werte zwischen 0.75 und 0.8 (siehe Abb. 39). Das bedeutet, dass die Komplexe, die Form einer homogenen Kugel besitzen und dies von einer Änderung des Ladungsverhältnisses kaum beeinflusst wird. Die spherische Struktur der Teilchen

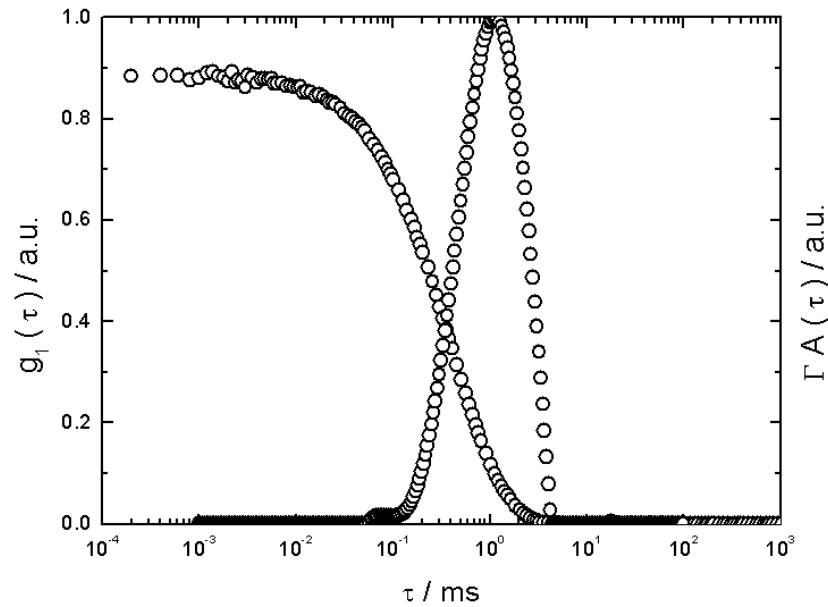


Abbildung 38: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5 \text{ g/L}$, $\lambda = 4$ und $\theta = 105^\circ$

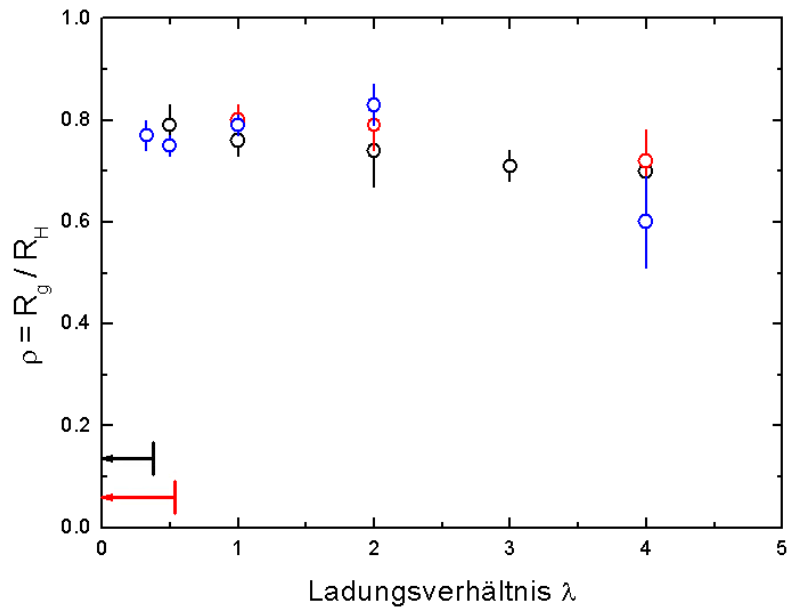


Abbildung 39: ρ -Verhältnis in Abhängigkeit vom Ladungsverhältnis λ von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. $c_p = 0.25 \text{ g/L}$ (blau), $c_p = 0.5 \text{ g/L}$ (schwarz), $c_p = 1 \text{ g/L}$ (rot). Die Pfeile zeigen den Bereich in dem ein Niederschlag für die entsprechenden Konzentrationen beobachtet wurde.

konnte ebenfalls bei Cryo-TEM-Aufnahmen gefunden werden (siehe Abb. 40), wobei der gemessene Radius der Teilchen ca. 10.5 nm beträgt. Allerdings sind die in dem Ausschnitt gefundenen Teilchen von sehr unterschiedlicher Größe bis zu ca. 30 nm Radius. Der relativ kleine Radius bei der Transmissionselektronenmikroskopie im Vergleich zur Lichtstreuung lässt sich möglicherweise dadurch erklären, dass die unterschiedlichen Teile des Copolymers auch verschieden hohe Kontraste im Elektronenstrahl erzeugen und der dichtere Kern des Komplexes im Inneren sich deshalb als einziges vom Untergrund abhebt, während der Komplex eigentlich wesentlich größer ist.

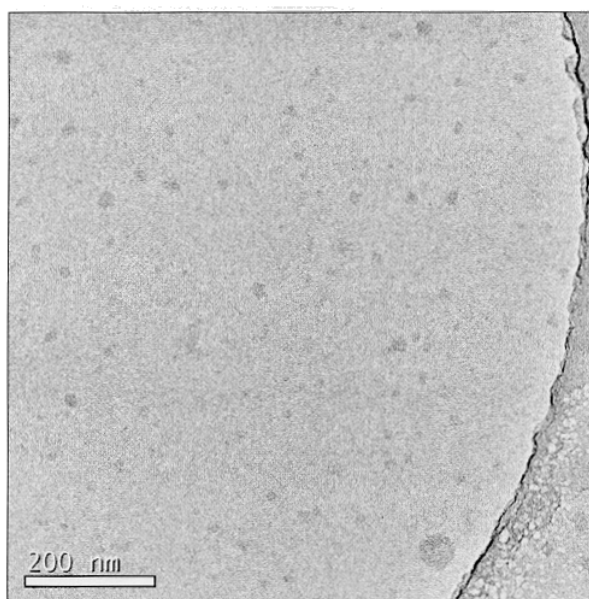


Abbildung 40: Cryo-TEM Aufnahme von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Puffer mit $c_p = 0.5$ g/L und $\lambda = 2$.

Mittels Ultrazentrifugation lassen sich ebenfalls Aussagen über die Größe der Teilchen machen, da der Sedimentationskoeffizient von Masse, Volumen und hydrodynamischem Radius der Teilchen abhängt. In Abb. 41 sind die Sedimentationskoeffizientenverteilungen für verschiedene Ladungsverhältnisse bei gleicher Polymerkonzentration aufgetragen (Werte, siehe Tab. 9, Anhang C, Seite XVIII). Es zeigt sich das die Peakmaxima relativ dicht zusammenliegen. Folgt man trotzdem ihrem Verlauf, so erhält man ein ähnliches Bild, wie in der Lichtstreuung. Der Sedimentationskoeffizient wird, ausgenommen $\lambda = 1$, mit steigender Gegenionenkonzentration ein wenig kleiner. Allerdings ist der hydrodynamische Radius R_H umgekehrt proportional zum Sedimentationskoeffizient s , so dass s mit sinkenden R_H größer werden müsste. Dass dies nicht der Fall ist,

lässt sich dadurch erklären, dass die Masse des Teilchens steigt und damit den Effekt der Sedimentationskoeffizientenerhöhung umkehrt. Dies wäre auch konsistent mit den Betrachtungen aus der Lichtstreuung, wo zusätzliche Diaminobenzidin-Moleküle im Komplex für eine Reduzierung des hydrodynamischen Radius verantwortlich gemacht wurden. Die Breite der Peaks ändert sich im gleichen Maße, wie der Sedimentationskoeffizient. Bei $\lambda = 4$ scheinen zwei Species beobachtbar zu sein. Allerdings konnte dies bei erneuten Messungen nicht reproduziert werden.

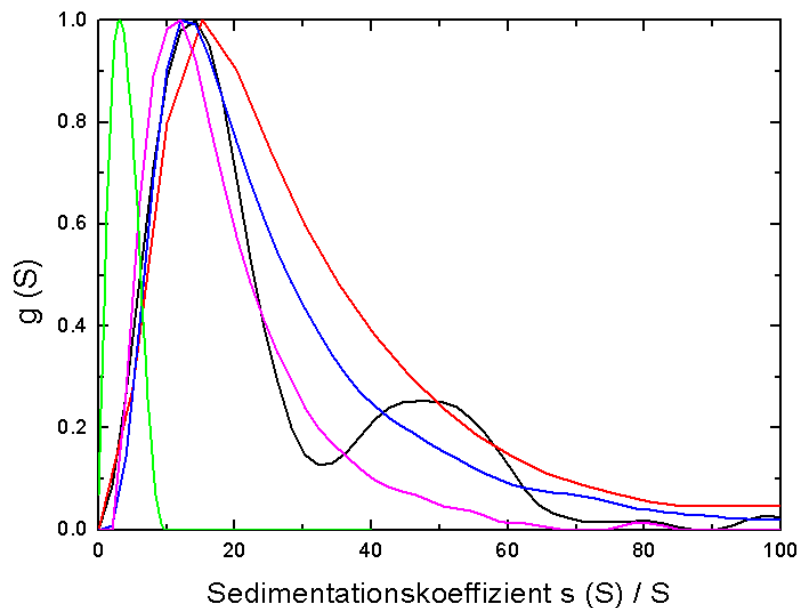


Abbildung 41: Sedimentationskoeffizienten für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung bei 0.5 g/L und verschiedenen Ladungsverhältnissen. $\lambda = 4$ (schwarz), $\lambda = 2$ (rot), $\lambda = 1$ (grün), $\lambda = 0.5$ (blau), $\lambda = 0.33$ (rosa)

Neben der Möglichkeit, den Sedimentationskoeffizienten im Sedimentationsgeschwindigkeitsexperiment zu bestimmen, ist es mit der Ultrazentrifuge auch möglich über UV-VIS- und RI-Messungen die Konzentrationsgradienten für das Gegenion und das Copolymer in der Küvette zu bestimmen, wenn die Proben ins Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Diffusion gebracht werden (Sedimentationsgleichgewichtsexperiment) und damit nachzuweisen, ob beide aneinander gebunden sind oder nicht. Ein Beispiel für eine solche Messung zeigt die Abb. 42. In beiden Fällen ist zu erkennen, dass das Konzentrationssignal (Absorption bzw. Brechungsindex) mit der Zeit am Boden der Küvette (bei 7.1 cm) ansteigt. Dies zeigt, dass eine Sedimentation großer Teilchen stattfindet, wobei das RI-Signal durch das Copolymer oder durch einen gebildeten

Komplex verursacht wird. Die Sedimentation selbst erfolgt dabei sehr schnell, ist doch bereits nach 6 Stunden die Sedimentationsfront sehr nahe am Zellenrand, so dass kein oberes Plateau beobachtet werden kann. Die Messungen, die zeitgleich mit UV-VIS-

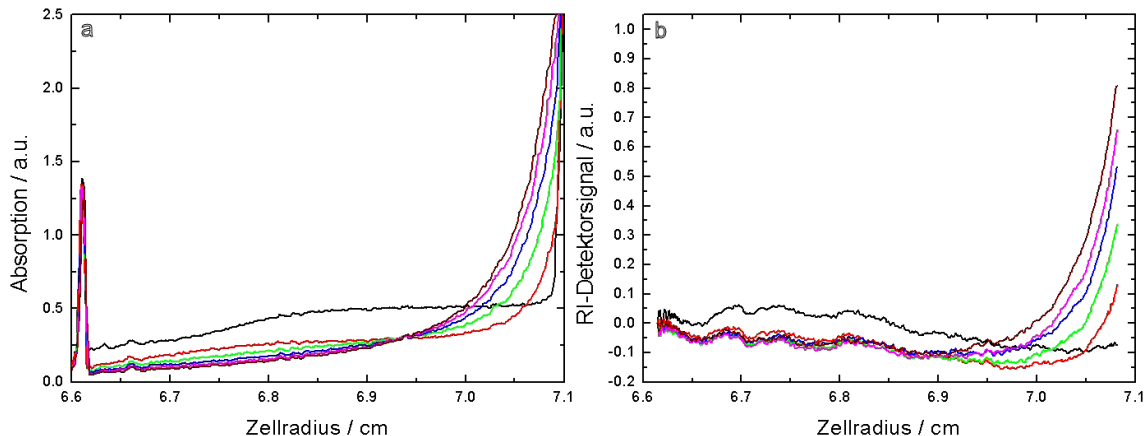


Abbildung 42: UV-VIS-Absorption (a) und RI-Signal (b), gemessen entlang der Zentrifugenküvette für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5$ g/L und $\lambda = 0.5$ zu verschiedenen Zeitpunkten. 0 h (schwarz), 12h (rot), 24h (grün), 36h (blau), 48h (rosa), 60h (weinrot)

Spektrometrie gemacht wurden, zeigen ein ähnliches Bild, wobei in diesem Fall aber nur die Diaminobenzidin-Moleküle beobachtet werden. Für kleine Moleküle, wie das Diaminobenzidin sollten die angelegten Zentrifugalkräfte nicht ausreichen, um einen Konzentrationsgradienten auszubilden, so dass die Moleküle weitestgehend gleichmässig in der Lösung verteilt sein sollten. Doch in Abb. 42 erkennt man gut, dass die Konzentration am Meniskus (bei 6.6 cm) deutlich abnimmt, was zeigt, dass das Gegenion nicht in Lösung, sondern am Polymer gebunden, vorliegt. Die Form des Gradienten ist in beiden Fällen ähnlich, ebenso wie die zeitliche Veränderung desselben. Aus diesen Ergebnissen kann man deshalb schliessen, dass das Diaminobenzidin an das Copolymer gebunden sein muss.

Mittels Ultrazentrifugation ist es ebenfalls möglich, über die UV-VIS-Messungen des Sedimentationsgeschwindigkeitslaufs, den Gegenionengehalt in der Lösung zu bestimmen. Erfolgt das vor und nach der Sedimentation, ist so eine Aussage darüber möglich, wieviel Diaminobenzidin im Komplex mit dem Copolymer gebunden ist. Ein Beispiel für eine solche Messung ist in Abb. 43 gezeigt. Wie an diesem Bild zu erkennen ist, ist die Auflösung des Spektrums nicht hoch. Ausserdem zeigt sich bereits bei die-

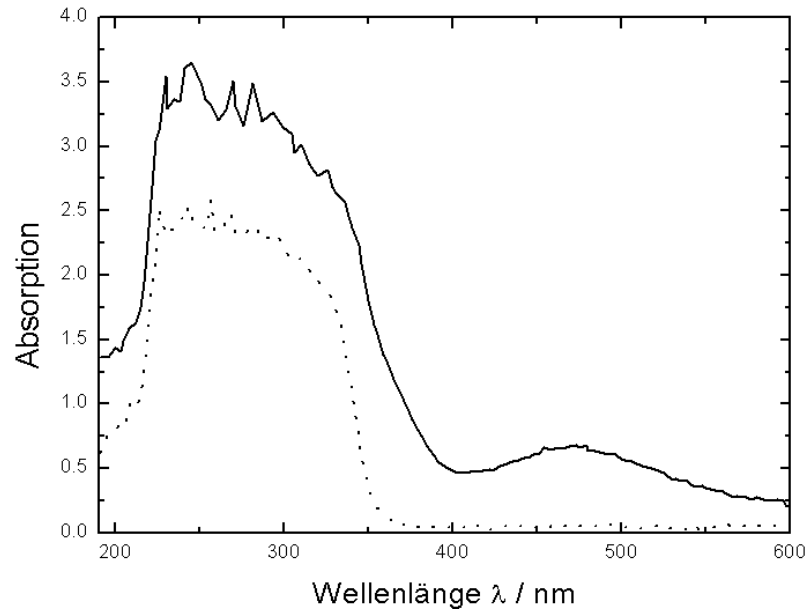


Abbildung 43: UV-VIS-Messung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5 \text{ g/L}$ und $\lambda = 2$ während eines Ultrazentrifugationsexperimentes. Vor der Sedimentation (durchgezogene Linie), nach der Sedimentation (gestrichelte Linie)

ser niedrigen Gegenionenkonzentration, dass aufgrund der Dicke der Zentrifugationszellen recht schnell die maximal detektierbare Absorption erreicht wird, so dass die Maxima der Absorptionspeaks bei niedrigeren λ nicht mehr erfasst werden können. Deswegen wurden für niedrige Konzentrationen mittels der Messungen vor der Sedimentation die Extinktionskoeffizienten bestimmt ($\epsilon(277nm) = 2249 \pm 455 \text{ cm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\epsilon(326nm) = 1907,81 \pm 288.911 \text{ cm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aus diesen lässt sich die Konzentration an Diaminobenzidin nach der Sedimentation in Lösung und mit der aus der Einwaage bekannten Gesamtstoffmenge $n_{DAB,0}$ die Menge an Gegenionen im Komplex $n_{DAB,cm}$ bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet und in Abb. 44 dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigender Gegenionenkonzentration mehr und mehr Diaminobenzidin im Komplex gebunden wird, während die Konzentration in der Pufferlösung nach der Sedimentation nur geringfügig mit sinkendem Ladungsverhältnis ansteigt. Dies stimmt mit den Annahmen aus den Lichtstreuungsmessungen überein, welche ebenfalls von einer Zunahme der Zahl der Diaminobenzidin-Moleküle im Komplex ausging. Allerdings muss man auch berücksichtigen, dass bei großen λ weniger Gegenionen komplexiert werden, als in der Lösung vorhanden sind (siehe, z.B. $\lambda = 2$). Vermutlich wird die Wechselwirkung mit dem Copolymer erst dann bevorzugt, wenn aufgrund der ho-

hen Konzentration und schlechten Löslichkeit die Teilchen ausfallen. Dies kann durch die Komplexbildung mit der Polyethylenoxid-b-methacrylsäure bis zu einem gewissen Grad verhindert werden, doch bereits bei $\lambda = 0.33$ ist die Lösung trüb und bei noch kleinerem λ bildet sich dann ein brauner Niederschlag.

Tabelle 4: Ergebnisse der Bestimmung des Diaminobenzidin-Gehaltes im Komplex mit Polyethylenoxid-b-methacrylsäure durch UV-VIS-Messungen vor und nach der Sedimentation in Lösung. $n_{DAB,0}$ - Gesamtstoffmenge an Diaminobenzidin in der Probe, $n_{DAB,cm}$ - Stoffmenge an Diaminobenzidin im Komplex, A - Extinktion im UV-VIS-Spektrum nach der Sedimentation

λ	$n_{DAB,0} / 10^{-6}$ mol	A_{277nm}	A_{326nm}	$n_{DAB,cm} / 10^{-6}$ mol	$\frac{n_{DAB,cm}}{n_{DAB,0}}$
4	1.91 ± 0.09	2.19 ± 0.02	1.49 ± 0.02	≤ 0.17	≤ 0.10
2	4.11 ± 0.09	2.31 ± 0.05	1.87 ± 0.02	1.63 ± 0.49	0.40 ± 0.12
1	8.03 ± 0.09	0.09 ± 0.09	0.04 ± 0.01	7.95 ± 0.12	0.99 ± 0.02
0.5	16.3 ± 0.1	2.65 ± 0.01	2.06 ± 0.01	13.5 ± 0.5	0.83 ± 0.03
0.33	24.4 ± 0.1	2.65 ± 0.00	2.14 ± 0.04	21.5 ± 0.6	0.88 ± 0.02

Abschliessend kann man sagen: Diaminobenzidin und Polyethylenoxid-b-methacrylsäure bilden in $pH = 7$ -Pufferlösung Strukturen aus, welche eine Kugelform besitzen und ungefähr 100 nm groß sind. Je größer die Konzentration des Gegenions in Lösung ist, desto mehr dieser Moleküle werden in die Struktur des Komplexes eingebaut, wodurch es zu einer leichten Kontraktion der Komplexe mit sinkendem Ladungsverhältnis λ kommt. Es ist nicht auszuschliessen, dass statt der einzelnen Diaminobenzidin-Moleküle Aggregate desselben die Wechselwirkung und damit die Komplexbildung hervorrufen. Dass es sich jedoch lediglich um kolloidales Diaminobenzidin handelt, welches vom Copolymer stabilisiert wird, kann ausgeschlossen werden, da dann ein anderes Verhalten mit der Änderung von λ erhalten werden müsste.

6.3.2 Pufferlösung pH 6

Die Strukturbildung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin wurde ebenfalls in $pH = 6$ -Pufferlösung untersucht. In der dynamischen Lichtstreuung (Werte, siehe Tab. 10, Anhang C, Seite XXI) zeigt sich dabei, dass ein Anstieg des hydrodynamischen Radius mit sinkendem Ladungsverhältnis λ auftritt (siehe Abb. 45, Korrelationsfunktion und q^2 -Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, siehe Anhang C,

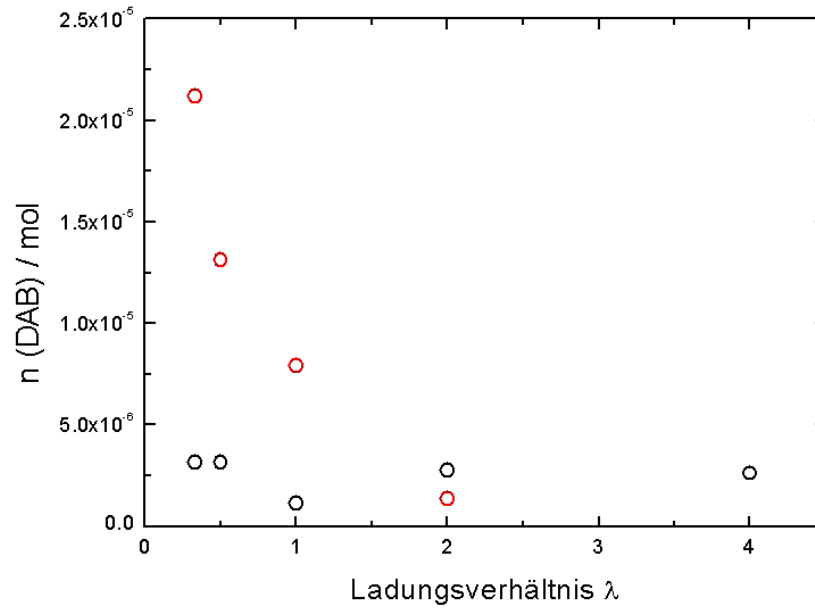


Abbildung 44: Stoffmenge des Diaminobenzidin im Komplex und in der Lösung nach der Sedimentation bei verschiedenen Ladungsverhältnissen für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin mit $c_p = 0.5$ g/L. $n_{DAB,LM}$ (schwarz), $n_{DAB,cm}$ (rot)

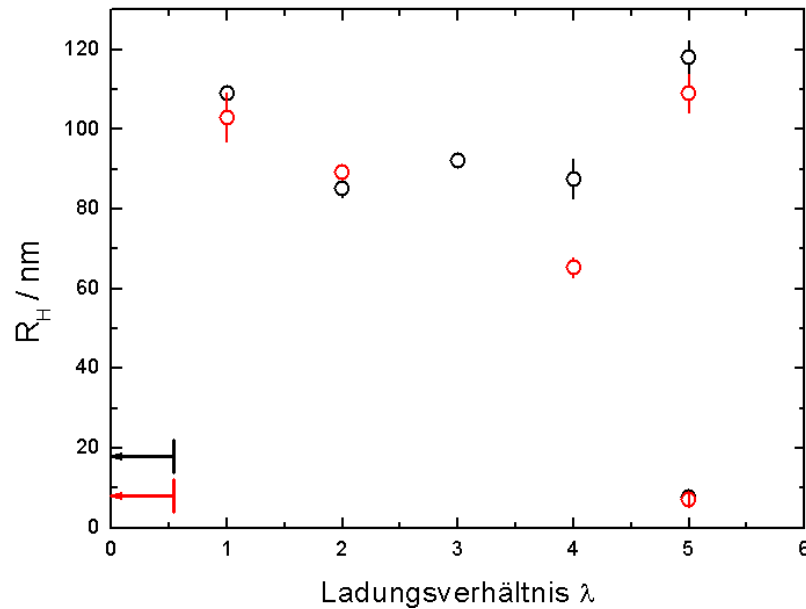


Abbildung 45: Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius vom Ladungsverhältnis λ für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin bei $pH = 6$ und bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. $c_p = 0.5$ g/L (schwarz), $c_p = 1$ g/L (rot). Zum Vergleich wurde das Ergebnis der Messung des Copolymers bei $\lambda = 5$ eingezeichnet. Die Pfeile zeigen den Bereich in dem ein Niederschlag für die entsprechenden Konzentrationen beobachtet wurde.

Abb.89 und 90). Wie bereits in Kapitel 6.2, Seite 69 beschrieben, zeigt das Copolymer bei diesem pH-Wert zwei Diffusionsprozesse, die auf Aggregation durch Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sind. Befindet sich zusätzlich Diaminobenzidin in der Lösung, so verstärkt sich die Streuintensität ungefähr um den Faktor 8 (Copolymer: $R(105^\circ) = 1.01 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, Copolymer + DAB: $R(105^\circ) = 7.87 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$). Es ist kein Diffusionsprozess der Einzelketten zu erkennen und die erhaltenen Werte für den hydrodynamischen Radius sind deutlich niedriger, als diejenigen, welche für die Copolymeraggregate gefunden wurden. Das lässt den Schluss zu, dass die gemessenen Strukturen aufgrund der Wechselwirkung von Diaminobenzidin und Polyethylenoxid-b-methacrylsäure entstanden sind und nicht durch eine Aggregation der Copolymerketten allein. Die Größe der erhaltenen Komplexe ist geringer als in $pH = 7$ -Pufferlösung, wobei sich der Radius mit steigendem λ dem der Komplexe in $pH = 7$ -Pufferlösung nähert. Der kleine hydrodynamische Radius bei großem λ ist einerseits darauf zurückzuführen, dass das Polymer bei $pH = 6$ komprimierter ist (siehe Kap. 6.2, Seite 6.2) und dass andererseits aufgrund der besseren Löslichkeit des Diaminobenzidin in der Lösung weniger Gegenionen im Komplex gebunden werden. Wenn die Gegenionenkonzentration steigt ändert sich das und die Komplexe werden ähnlicher.

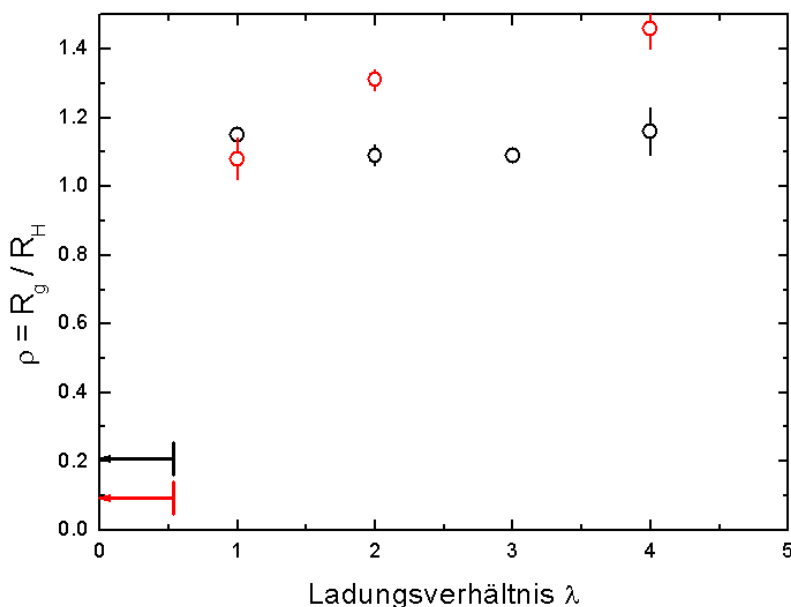


Abbildung 46: ρ -Verhältnis in Abhängigkeit vom Ladungsverhältnis λ von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 6$ -Pufferlösung bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. $c_p = 0.5 \text{ g/L}$ (schwarz), $c_p = 1 \text{ g/L}$ (rot). Die Pfeile zeigen den Bereich in dem ein Niederschlag für die entsprechenden Konzentrationen beobachtet wurde.

Die ermittelten Trägheitsradien (Werte, siehe Tab. 11, Anhang C, Seite XXI) zeigen ein ähnliches Bild wie in der dynamischen Lichtstreuung (siehe Abb. 47, sowie Zimm-Plots, Abb. 48). Die $\rho = \frac{R_g}{R_H}$ -Verhältnisse sind in Abb. 46 gezeigt. Während sich bei $c_p = 0.5$ g/L kaum eine Veränderung mit zunehmender Gegenionenkonzentration ergibt, zeigen die Ergebnisse für $c_p = 1$ g/L, dass der Komplex mit sinkendem λ kompakter wird. Trotzdem ist für beide Fälle zu erkennen, dass die erhaltenen Werte größer 1 sind und es sich dabei also nicht mehr um kompakte Kugeln handelt, wie in $pH = 7$ -Pufferlösung, sondern um geweitete, weniger ideale Kugelstrukturen.

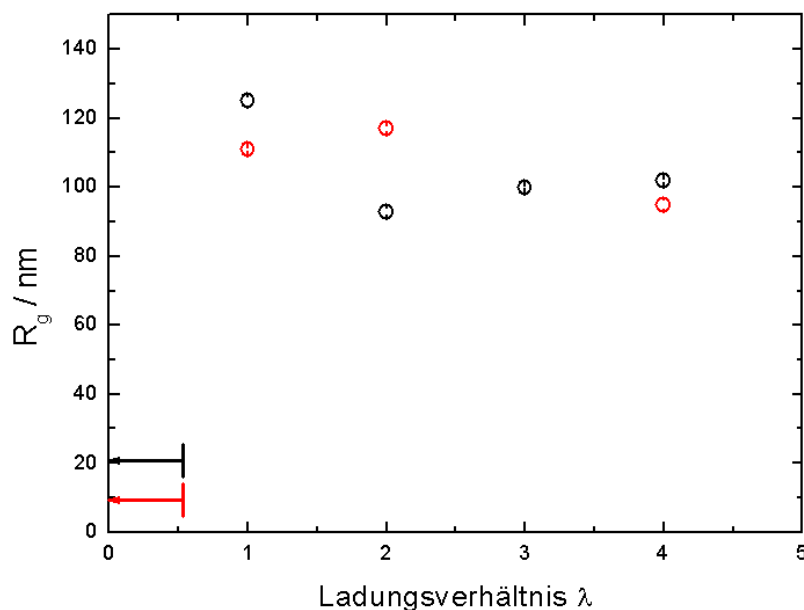


Abbildung 47: Trägheitsradius in Abhängigkeit vom Ladungsverhältnis λ für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 6$ -Pufferlösung bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. $c_p = 0.5$ g/L (schwarz), $c_p = 1$ g/L (rot). Die Pfeile zeigen den Bereich in dem ein Niederschlag für die entsprechenden Konzentrationen beobachtet wurde.

6.3.3 Wasser und Methanol als Lösungsmittel

Neben Pufferlösungen wurden ebenfalls reines Wasser und Methanol als Lösungsmittel für eine Strukturbildung getestet. Ersteres bietet sich an, wenn man die Probleme mit der Einstellung eines Dissoziationsgrades vermeiden will und stattdessen Polyethylenoxid-b-methacrylsäure Tetramethylammoniumsalz, sowie Diaminobenzidin Tetrahydrochlorid verwendet. Letzteres ist als Lösungsmittel von Interesse, da das Copolymer darin keine Strukturen über Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. Die Amino- bzw. Carbonsäuregruppen der Moleküle sind darin natürlich nur schwach dissoziiert, doch

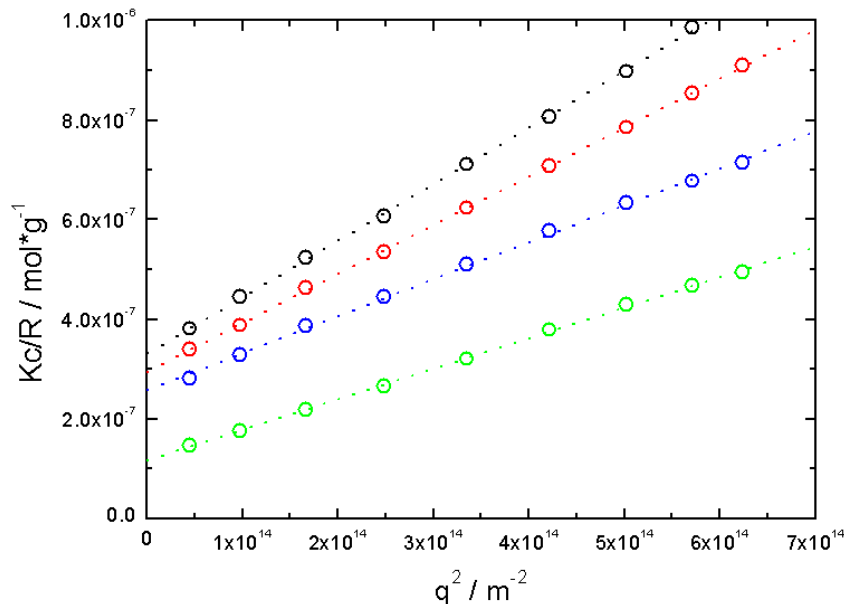


Abbildung 48: Zimm-Plot von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 6$ -Pufferlösung bei 0.5 g/L und verschiedenen Ladungsverhältnissen. $\lambda = 4$ (schwarz), $\lambda = 3$ (rot), $\lambda = 2$ (grün), $\lambda = 1$ (blau)

könnte trotzdem eine erfolgreiche Komplexierung stattfinden, wenn die NH_2 -Gruppen der Gegenionen direkt von den $COOH$ -Gruppen des Polymers protoniert werden. Abb. 49 zeigt die hydrodynamischen Radien für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure Tetramethylammoniumsalz und Diaminobenzidin, sowie dem Polyamidoamin-Dendrimer G4 (Ergebnisse in Pufferlösungen siehe Kapitel 6.4, Seite 103). Für das Dendrimer zeigt sich nur eine geringe Abnahme des hydrodynamischen Radius, ausgehend von dem des reinen Copolymers. Das ist nicht verwunderlich, da die NH_2 -Gruppen nicht stark mit den Carbonsäuregruppen wechselwirken sollten. Mit Diaminobenzidin Tetrahydrochlorid zeigt sich ein niedrigerer hydrodynamischer Radius, welcher auf eine Wechselwirkung zurückgeführt werden könnte. Ab einem Ladungsverhältnis von $\lambda = 1$ bildet sich allerdings ein Niederschlag in den Lösungen.

Das größte Problem, bei den Versuchen in reinem Wasser ist, dass sich der pH -Wert mit zunehmender Gegenionenkonzentration drastisch ändert ($c_p = 0.5$ g/L $pH = 8.5$; $\lambda = 4$ $pH = 7.8$; $\lambda = 2$ $pH = 6.8$; $\lambda = 1$ $pH = 4.5$) und damit auch die Parameter für eine Komplexierung, vor allem der Dissoziationsgrad und damit die Löslichkeit der verwendeten Substanzen. So lässt sich bei diesen Versuchen keine eindeutige Aussage über die Abhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Copolymer und Gegenion von

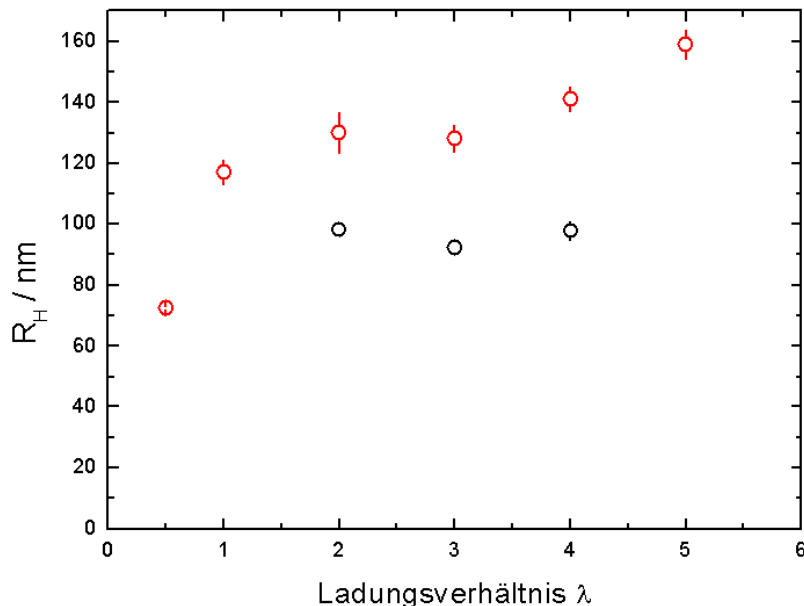


Abbildung 49: Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius vom Ladungsverhältnis λ für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in Wasser bei $c_p = 0.5$ g/L. Mit Diaminobenzidin (schwarz), mit Polyamidoamin-Dendrimer G4 (rot). Zum Vergleich wurde das Ergebnis der Messung des Copolymers bei $\lambda = 5$ eingezeichnet.

Konzentration oder Ladungsverhältnis gewinnen, weshalb diese Untersuchungen nicht fortgeführt wurden.

In Methanol sind sowohl die Gegenionen als auch das Copolymer molekular löslich. Bringt man allerdings beide zusammen, bilden sich sowohl mit Diaminobenzidin, als auch mit Polyamidoamin-Dendrimeren Niederschläge, so dass keine Analyse mittels Lichtstreuung durchgeführt werden konnte. Wahrscheinlich sind die Wechselwirkungen zwischen dem Copolymer und den Gegenionen so stark, dass kein löslicher Komplex gebildet werden kann. Da Wasserstoffbrückenbindungen von Methanol eher geschwächt werden, handelt es sich dabei wahrscheinlich um elektrostatische Wechselwirkungen.

6.3.4 Modell der Strukturbildung zwischen Diaminobenzidin und Polyethylenoxid-b-methacrylsäure

Wie bereits in Kapitel 6.2, Seite 69 beschrieben, bildet Diaminobenzidin bei höheren Konzentrationen in saurer Lösung bereits Agglomerate aus, welche im neutralen Bereich ausfallen. Die Zugabe des Copolymers ändert zwar das Lösungsverhalten des Diaminobenzidins deutlich, doch muss die schlechte Löslichkeit trotzdem bei der Erklärung des Komplexbildungsverhaltens beider Komponenten berücksichtigt werden. In

Abb. 50 sind drei mögliche Modelle für die Aggregation von Diaminobenzidin und Polyethylenoxid-b-methacrylsäure skizziert, welche im folgenden erläutert und darauf überprüft werden sollen, wie sie auf Veränderung der verschiedenen Parameter reagie-

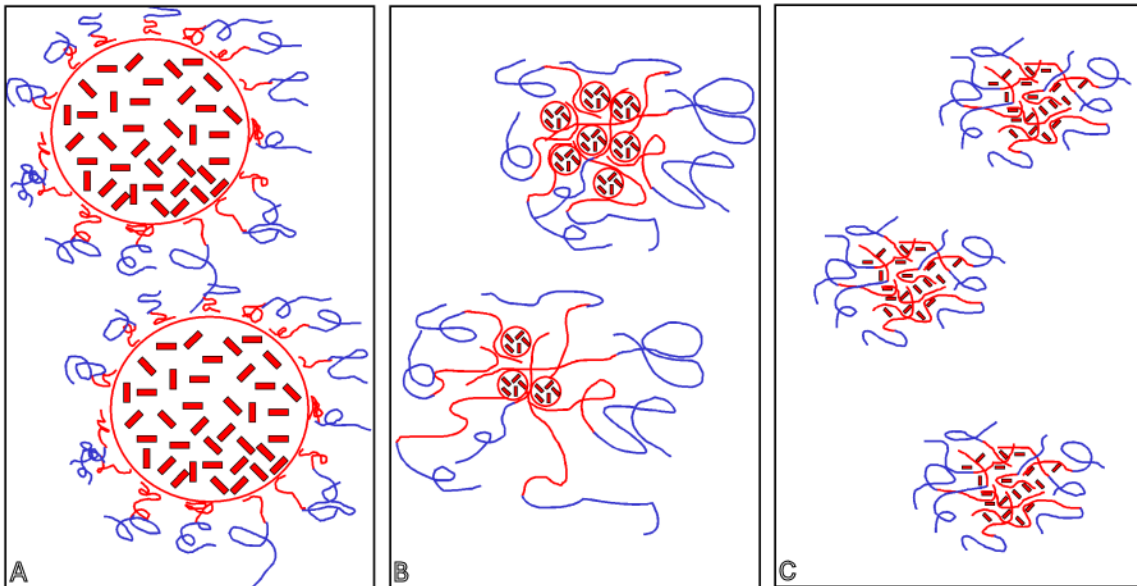


Abbildung 50: Mögliche Modelle für eine Strukturbildung von Diaminobenzidin und Polyethylenoxid-b-methacrylsäure. (a) Stabilisierung kolloidaler Teilchen Diaminobenzidin durch das Copolymer, (b) Bildung kleiner Diaminobenzidin-Agglomerate, die mit dem Copolymer komplexieren, (c) Komplexe aus Diaminobenzidin-Einzelmolekülen und dem Copolymer

ren.

Wie in den Skizzen zu sehen, sind verschiedene Zusammensetzungen der Copolymer-Gegenionen-Komplexe möglich. Erstens ist vorstellbar, dass Diaminobenzidin, wie für das Gegenion ohne Copolymerzusatz gemessen, kolloidale Partikel bildet, welche lediglich vom Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in der Lösung bei einer bestimmten Größe stabilisiert werden (**A**). Zweitens kann es aber auch sein, dass sich wesentlich kleinere Aggregate aus mehreren Diaminobenzidin-Molekülen bei Polymerzugabe bilden, die, ähnlich Dendrimeren, mit dem Copolymer wechselwirken (**B**). Drittens ist es aber auch möglich, dass (trotz der Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung für das Gegenion in wässriger Lösung), im Beisein von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure die Einzelmoleküle eine Komplexierung ermöglichen (**C**). Die Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln sollen nun mit diesen drei Modellen näher betrachtet werden.

Modell A

In $pH = 7$ -Pufferlösung wurde der hydrodynamische Radius in Abhängigkeit vom Ladungsverhältnis, und damit der Gegenionenkonzentration, gemessen. Für **A** sollte dabei mit sinkendem λ ein Anstieg beobachtet werden, da die kolloidalen Teilchen mit zunehmender Diaminobenzidin-Konzentration größer werden müssen. Reicht die Polymerkonzentration aus, um das Kolloid zu stabilisieren, wäre es auch möglich, dass sich weitere gleichgroße Teilchen bilden, während eine Verkleinerung des hydrodynamischen Radius, wie sie gemessen wurde, allerdings nicht zu erklären ist. Mit steigender Polymerkonzentration ist es möglich, dass sich analog zu steigenden Tensidkonzentrationen bei einer Micellbildung kleinere Teilchen des Kolloids in der Lösung ausbilden. Der Trägheitsradius sollte mit sinkendem λ ebenfalls ansteigen, während die Form der Komplexe einer kompakten Kugel entsprechen sollte. Eine Verbreiterung oder Polydispersität bei großen λ dürfte in diesem Modell nicht auftreten.

Wenn die Komplexe im TEM sichtbar wären, so ist es nur sinnvoll anzunehmen, dass entweder das Diaminobenzidin-Kolloid oder der gesamte Komplex sichtbar sind. Damit sollte die Größe der erkennbaren Teilchen im Bereich der aus der Lichtstreuung erhaltenen Werte liegen, was aber nicht gefunden wurde.

Um die Ergebnisse in der Ultrazentrifugation zu analysieren, sollte die Änderung der Masse und des hydrodynamischen Radius mit steigender Diaminobenzidin-Konzentration betrachtet werden. Beide Werte sollten dabei größer werden. Da der Sedimentationskoeffizient $s \sim \frac{m}{R_H}$ sollten sich die beiden Effekte ausgleichen. Da die Volumenänderung allerdings in drei Dimensionen erfolgt, sollte der hydrodynamische Radius bei gleichmäßig wachsendem Volumen langsamer steigen, als die Masse des Komplexes, so dass ein leichter Anstieg von s mit sinkendem λ möglich ist. Der zeitliche Verlauf der Sedimentation von Diaminobenzidin und Polyethylenoxid-b-methacrylsäure sollte, wie beobachtet, gleich sein, allerdings dürften bei der Bestimmung der Gegenionenkonzentration nach der Sedimentation in Lösung keine Diaminobenzidin-Moleküle gefunden werden, da diese, wenn sie große kolloidale Teilchen bilden würden, vollständig mit sedimentieren würden.

Die Niederschläge bei kleinen λ wären in diesem Modell verständlich, da ab einem bestimmten Punkt nicht mehr genügend Polymer vorhanden ist, um die Diaminobenzidin-Aggregate zu stabilisieren.

Ändert man den pH-Wert der Pufferlösung, so sollten aufgrund des höheren Protonierungsgrades die kolloidalen Teilchen kleiner werden und damit auch der hydrodynamische Radius, wie in den Lichtstreuungsmessungen beobachtet. Änderungen im Verlauf des hydrodynamischen Radius mit dem Ladungsverhältnis gegenüber dem in $pH = 7$ -Pufferlösung können allerdings nicht angenommen werden, ebenso keine Vergrößerung von $\rho = \frac{R_g}{R_H}$.

In Methanol sollten Aggregate aus Diaminobenzidin klein oder gar nicht vorhanden sein.

Modell B

Nimmt man an, dass statt großen kolloidalen Teilchen nur kleine, wenige nanometergroße Aggregate aus Diaminobenzidin mit Polyethylenoxid-b-methacrylsäure wechselwirken, so ergibt sich ein anderes Bild für die Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern. Wird die Gegenionenkonzentration in $pH = 7$ -Pufferlösung erhöht, kann im Gegensatz zu den großen Partikeln durchaus die Zahl der kleinen Aggregate steigen. Dies wiederum bedeutet, dass eine stärkere intermolekulare Verknüpfung zwischen den Polymerketten stattfindet, wie es auch für multivalente anorganische Gegenionen beobachtet wurde [110, 5, 4, 111], so dass der hydrodynamische Radius sinkt. Mit steigender Polymerkonzentration hingegen sollten die Komplexe gleich groß und weniger dicht gepackt oder größer werden. Der Trägheitsradius sollte, wenn man Modell **B** annimmt, ebenfalls geringer werden, allerdings kann diese Änderung sehr klein sein, wenn statt eines tatsächlichen Schrumpfens lediglich die Lücken zwischen schwach gebundenen Ketten gefüllt werden. Mit dieser Struktur des Komplexes ist es möglich, sowohl eine Kugelform, als auch eine ellipsoidale Gestalt anzunehmen. Eine Vergrößerung der Polydispersität der Proben mit steigendem λ ist durch Modell **B** erklärbar, da weniger Gegenionen in der Lösung zu weniger Diaminobenzidin-Aggregaten und damit zu weniger Bindungen zwischen den Copolymerketten führen würden, wodurch die Struktur weniger definiert ist.

Ein TEM-Bild eines solchen Komplexes könnte möglicherweise nur die Diaminobenzidin-Aggregate oder diese und die durch sie verknüpften Ketten zeigen, während der Rest der Ketten zu wenig Kontrast gegenüber der Lösung bietet und so die deutlich kleineren Radien, gegenüber denen aus der Lichtstreuung, erklären.

In der Ultrazentrifugation sollte der Sedimentationskoeffizient s mit sinkendem λ größer werden, da sowohl die Masse steigt, als auch der hydrodynamische Radius sinkt; ausserdem sollten die Gradienten von Diaminobenzidin und Polyethylenoxid-b-methacrylsäure den gleichen Verlauf besitzen. Nimmt man die Bildung von kleinen Aggregaten an, so wäre es durchaus möglich, dass diese bei hohen λ zum Teil in der Lösung zurückbleiben, während bei hohen Konzentrationen eine stärkere Wechselwirkung mit dem Copolymer nötig ist, um ein Ausfallen zu vermeiden und so $n_{DAB,cm}$, wie beobachtet, ansteigt.

Wechselt man zur $pH = 6$ -Pufferlösung, so erwartet man eine Verkleinerung der Diaminobenzidin-Aggregate. Deshalb kann auch keine eindeutige Aussage über die Änderung des R_H -Verlaufs mit Änderung des Ladungsverhältnisses gemacht werden, da die Stärke des Einflusses der Verringerung der Größe der Gegenionenaggregate einerseits und des höheren Protonierungsgrades andererseits, nicht genau abgeschätzt werden kann. Für das Verhältnis $\rho = \frac{R_g}{R_H}$ wäre allerdings eine Aufweitung der Struktur, wie sie beobachtet wird, aufgrund der Änderungen in der Verknüpfung der Polymerketten durchaus vorstellbar.

Modell C

Als dritter Fall ist es vorstellbar, dass Diaminobenzidin, trotz der Aggregatbildung in Lösung, mit dem Copolymer lediglich als einzelnes Molekül interagiert. Dies würde für den hydrodynamischen Radius bedeuten, dass er mit steigender Gegenionenkonzentration sinkt, wie es auch für anorganische multivalente Gegenionen beobachtet wurde [110, 5, 4, 111]. Mit steigender Polymerkonzentration sollte entweder keine Änderung des hydrodynamischen Radius oder ein Anstieg einhergehen, je nachdem, ob die Bildung neuer gleich großer oder die Bildung größerer Komplexe bei ungefähr gleicher Zahl der Strukturen in der Lösung bevorzugt ist. Ähnlich zu Modell **B** sollte in diesem Fall auch der Trägheitsradius kleiner werden oder konstant bleiben, je nachdem, wie stark die zusätzlichen Gegenionen die Struktur verändern. Dabei ist es durchaus möglich, dass es Unterschiede zum Verhalten von multivalenten anorganischen Gegenionen gibt, da diese ja im Prinzip als Punktladungen betrachtet werden können, während das Diaminobenzidin eine weitaus größere Struktur besitzt. Die Form der Komplexe kann auch in diesem Fall kugelförmig sein, wobei aber auch eine weniger kompakte Struk-

tur möglich ist, wenn bei hohem λ die Polymerketten nur wenig verknüpft sind. Dies würde auch für eine Verbreiterung der Relaxationszeitverteilung sprechen, wie sie in der Lichtstreuung beobachtet wurde.

In den Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen könnte eine solche Art von Komplexen ebenfalls einen deutlich kleineren Radius zeigen, als durch die Lichtstreuergebnisse erwartet würde, wenn nur der Kern des Komplexes, in welchem sich Diaminobenzidin und die dadurch verbundenen Polymerketten befinden, einen ausreichenden Kontrast gegenüber dem Lösungsmittel liefert.

In der Ultrazentrifugation sollte der Sedimentationskoeffizient s mit sinkendem Ladungsverhältnis ansteigen, da durch mehr Gegenionen die Masse im Komplex steigt, während der hydrodynamische Radius sinkt. Die Gradienten von Diaminobenzidin und Polyethylenoxid-*b*-methacrylsäure müssen auch hier den gleichen Gradienten aufweisen und auch das steigende Einbauverhältnis von Diaminobenzidin in den Komplex mit steigender Konzentration ist durch dieses Modell zu erklären.

Für die Niederschlagsbildung würde man eigentlich erwarten, dass sich erst in der Lösung Gegenionenaggregate bilden, bevor sich ein Niederschlag bildet, was in den Lichtstremessungen nicht gefunden werden kann, jedoch könnte dies auf den Einfluss des Copolymers zurückzuführen sein.

In $pH = 6$ -Pufferlösung sollte ein höherer Protonierungsgrad dafür sorgen, dass die stärkere elektrostatische Wechselwirkungen auftreten, wodurch der hydrodynamische Radius verkleinert werden würde, wenn die gleichzeitige Protonierung der Säuregruppen den Effekt nicht wieder umkehrt. Die Änderung der Größe der Teilchen mit dem Ladungsverhältnis sollte dabei aber analog zu der in $pH = 7$ -Pufferlösung erfolgen. Auch das Verhältnis von Trägheits- zu hydrodynamischen Radius sollte sich aufgrund der Protonierung und der damit verbundenen stärkeren intermolekularen Verbrückung der Polymerketten eher verringern und keine Aufweitung der Komplexstrukturen ermöglichen, wie sie sich bei $pH = 6$ zeigen.

Geht man allerdings davon aus, dass es nicht elektrostatische Wechselwirkungen, sondern Wasserstoffbrückenbindungen sind, die die Komplexbildung verursachen, so kann man annehmen, dass mit sinkendem pH-Wert mehr undissoziierte COOH-Gruppen dafür zur Verfügung stehen. Ausserdem wäre die bessere Löslichkeit Grund dafür anzunehmen, dass weniger Gegenionen im Komplex vorhanden sind und diese damit

weniger kompakt sind.

Nach dem erfolgten Vergleich mit den Messergebnissen kann festgestellt werden, dass Modell **A** am wenigsten die erhaltenen Ergebnisse beschreibt, während sich Modell **B** und **C** recht ähnlich sind. Letzteres würde allerdings nur dann Anwendung finden können, wenn man von geringen hydrophoben Wechselwirkungen ausgeht und die Säure- bzw. Aminogruppen vor allem durch elektrostatische oder Wasserstoffbrückenbindungen Verknüpfungen bilden. Allerdings wurde bereits von verschiedenen Autoren [112, 113] gezeigt, dass Aromaten auch durch Einschluss in hydrophoben Mikrodomänen von Polymethacrylsäure in Lösung gehalten werden können. Welcher Art die Wechselwirkung von Diaminobenzidin mit Polyethylenoxid-b-methacrylsäure genau ist, kann aus den erhaltenen Daten nicht geschlossen werden. Ohnehin ist es schwierig eine Messmethode zu finden, welche zwischen elektrostatischen, hydrophoben oder van der Waals-Wechselwirkungen unterscheiden kann, sowie Referenzproben für das Copolymer und das Gegenion herzustellen, die keine dieser drei enthalten. Prinzipiell möglich wäre dies mit NMR-Messungen, doch sind dafür wesentlich höhere Konzentrationen notwendig. Die Annahme, dass sich kleine Diaminobenzidin-Aggregate bilden und durch intermolekulare Verbindung der Polymerketten die Komplexe bilden, erklärt die erhaltenen Ergebnisse befriedigend, ohne eine der drei Möglichkeiten vollständig auszuschliessen. Allerdings zeigen die Ergebnisse mit Polyamidoamin-Dendrimeren, dass für kleine Moleküle mit gleicher Zahl an NH_2 -Gruppen ein ähnliches Verhalten, wie von Diaminobenzidin und Polyethylenoxid-b-methacrylsäure meßbar ist, während sich das bereits bei geringen Änderungen in der Größe der Gegenionen ändert. Deshalb muss wohl auch hier eine Wechselwirkung der einzelnen Gegenionen mit dem Copolymer angenommen werden, so dass Modell **C** die plausibelste Erklärung erscheint.

6.4 Polyamidoamin-Dendrimere als Gegenionen

6.4.1 Generation 4-Dendrimere als Gegenion in Pufferlösung pH 7

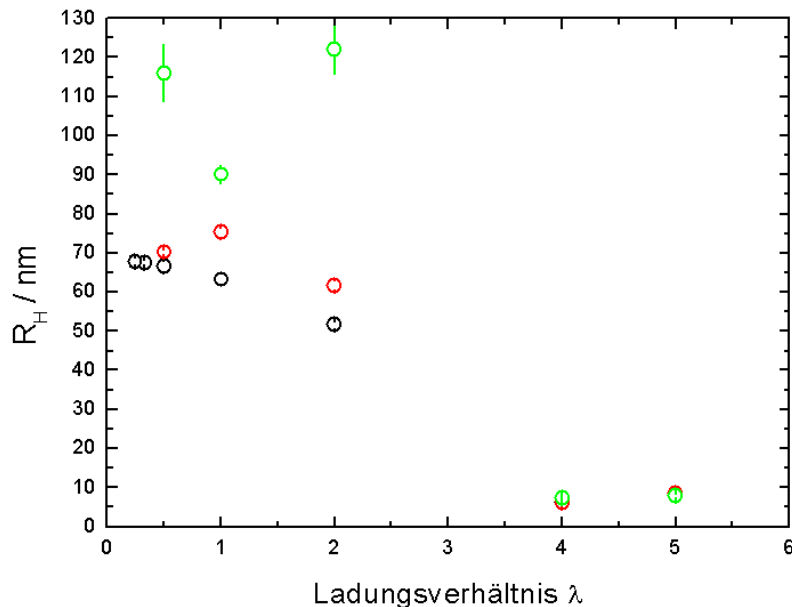


Abbildung 51: Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius vom Ladungsverhältnis λ für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimere G4 bei $pH = 7$ und verschiedenen Polymerkonzentrationen. $c_p = 0.5$ g/L (schwarz), $c_p = 1$ g/L (rot), $c_p = 2$ g/L (grün). Zum Vergleich wurde der hydrodynamische Radius des Copolymers bei $\lambda = 5$ eingezeichnet.

Neben Diaminobenzidin wurden ebenfalls Polyamidoamin-Dendrimere als Gegenionen für eine Komplexbildung eingesetzt. Sie zeigen in den verwendeten neutralen Pufferlösungen ausreichend hohe Protonierungsgrade (siehe Kapitel 6.2, Seite 3), so dass die äußeren Aminogruppen geladen sind und mit Polyethylenoxid-b-methacrylsäure elektrostatisch wechselwirken können. Erneut wurde mit dynamischer Lichtstreuung (Werte, siehe Tab. 12, Anhang D, Seite XXIII) eine Änderung des hydrodynamischen Radius mit der Polymerkonzentration c_p und dem Ladungsverhältnis λ untersucht (siehe Abb. 51). Bei $\lambda = 4$ ist ein ähnliches Diffusionsverhalten wie für das Polymer zu beobachten (siehe Korrelationsfunktion und D vs. q^2 -Diagramm Anhang D, Abb. 91 bzw. Abb. 92). Neben dem Hauptpeak, für den ein hydrodynamischer Radius von 6.20 ± 0.24 nm berechnet werden kann, ist ein weiterer Diffusionsprozess, allerdings mit wesentlich kleinerer Peakfläche zu beobachten, welcher auf Aggregate des Copolymers zurückzuführen ist (siehe Kapitel 6.2, Seite 76). Steigt die Gegenionenkonzentration weiter an, ist nur noch ein Diffusionsprozess zu erkennen. Dessen hydrodynamischer

Radius, vom Radius der Einzelketten ausgehend, steigt an, bis er für $\lambda < 1$ weitestgehend konstant wird (siehe Korrelationsfunktion und D vs. q^2 -Diagramm Anhang D, Abb. 93 bzw. Abb. 94). Weiterhin lässt sich aus der Auftragung feststellen, dass bei gleichbleibendem Ladungsverhältnis mit steigender Polymerkonzentration auch der hydrodynamische Radius der Komplexe ansteigt.

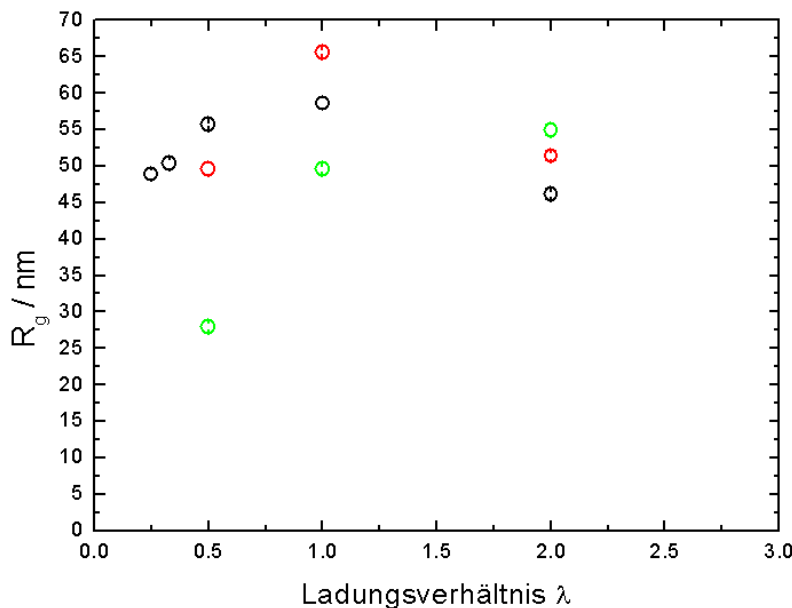


Abbildung 52: Trägheitsradius in Abhängigkeit vom Ladungsverhältnis λ für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. $c_p = 0.5$ g/L (schwarz), $c_p = 1$ g/L (rot), $c_p = 2$ g/L (grün)

In der statischen Lichtstreuung (Werte, siehe Tab. 13, Anhang D, Seite XXV) sind für $\lambda \leq 2$ ebenfalls Trägheitsradien ermittelbar, welche bei niedrigen Ladungsverhältnissen vor allem für $c_p = 2$ g/L ungewöhnlich klein werden (siehe Abb. 52). Betrachtet man die dazugehörigen Zimm-Plots (siehe Anhang D, Abb.95 und 96), so erkennt man, dass zwar für $c_p = 0.5$ g/L die Streuintensitäten kontinuierlich mit steigender Gegenionenkonzentration größer werden, für $c_p = 2$ g/L aber das Umgekehrte der Fall ist. Zurückzuführen ist das wahrscheinlich auf die Trübung der Proben, welche bei hohen Konzentrationen möglicherweise Mehrfachstreuung hervorruft und so das Ergebnis verfälscht. Die Proben werden mit steigendem c_p bzw. sinkendem λ mehr und mehr opak, ohne jedoch einen Niederschlag zu bilden. Mittels Trübungsmessungen lässt sich dies quantifizieren (siehe Anhang D, Abb. 97). Bei gleicher Polymerkonzentration hat die Probe mit höherem Ladungsverhältnis eine niedrigere Transmission, bei un-

terschiedlichen c_p -Werten die mit der größeren Polymerkonzentration. Weiterhin ist aus der Auftragung ersichtlich, dass die Proben über einen großen Temperaturbereich in Lösung stabil sind, so dass es zwischen 0°C und 50°C zu keiner makroskopischen Phasenseparation kommt.

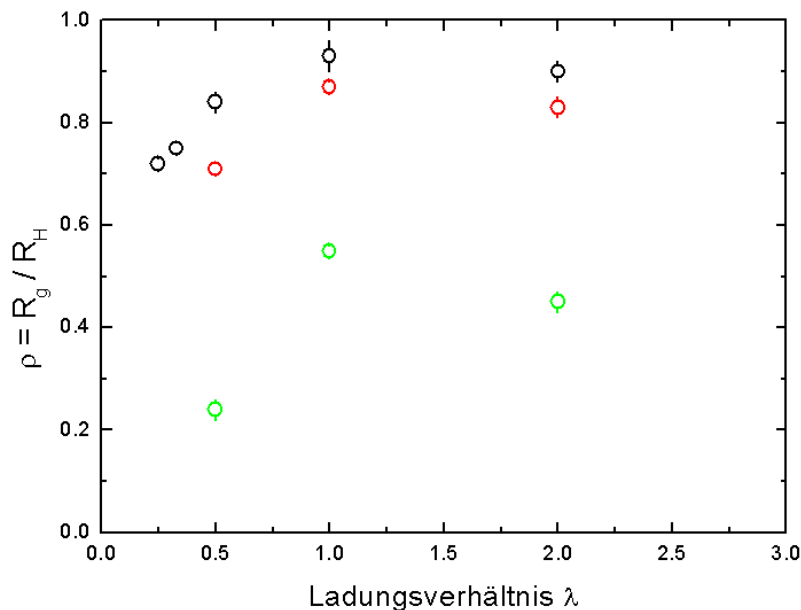


Abbildung 53: $\frac{R_g}{R_H}$ -Verhältnis in Abhängigkeit vom Ladungsverhältnis für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. $c_p = 0.5$ g/L (schwarz), $c_p = 1$ g/L (rot), $c_p = 2$ g/L (blau)

Betrachtet man die Werte für ρ bei verschiedenen Ladungsverhältnissen trotz der oben genannten Probleme (siehe Abb. 53) so kann man feststellen, dass die Komplexe weitestgehend sphärisch sind.

Um außer den Trübungen weitere Informationen über die Probe zu erhalten, wurden Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen durchgeführt. Abb. 54 zeigt die Streukurven für unterschiedliche Ladungsverhältnisse. Analog zur dynamischen Lichtstreuung, lässt sich eine deutliche Änderung gegenüber der Copolymerprobe für $\lambda \leq 2$ beobachten. Sowohl in den Streukurven als auch in den Guinier-Plots (siehe Abb. 56) sind deutliche Unterschiede zu erkennen, die einen kontinuierlichen Anstieg des Trägheitsradius mit steigender Gegenionenkonzentration zeigen. Aus letzterem lässt sich der Trägheitsradius bestimmen, ausserdem bestätigt der lineare Verlauf die Annahme einer Kugelgestalt.

Neben den Trägheitsradien lassen sich aus den Messungen in der Kleinwinkelneutro-

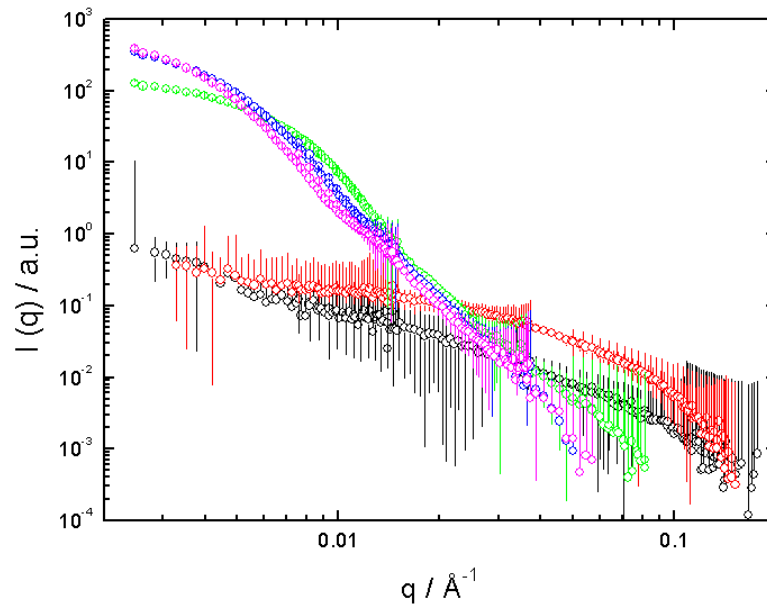


Abbildung 54: Streukurven aus der Kleinwinkelneutronenstreuung für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung (deutert) bei $c_p = 2$ g/L und verschiedenen Ladungsverhältnissen. Polyethylenoxid-b-methacrylsäure (schwarz), $\lambda = 4$ (rot), $\lambda = 2$ (grün), $\lambda = 1$ (blau), $\lambda = 0.5$ (rosa)

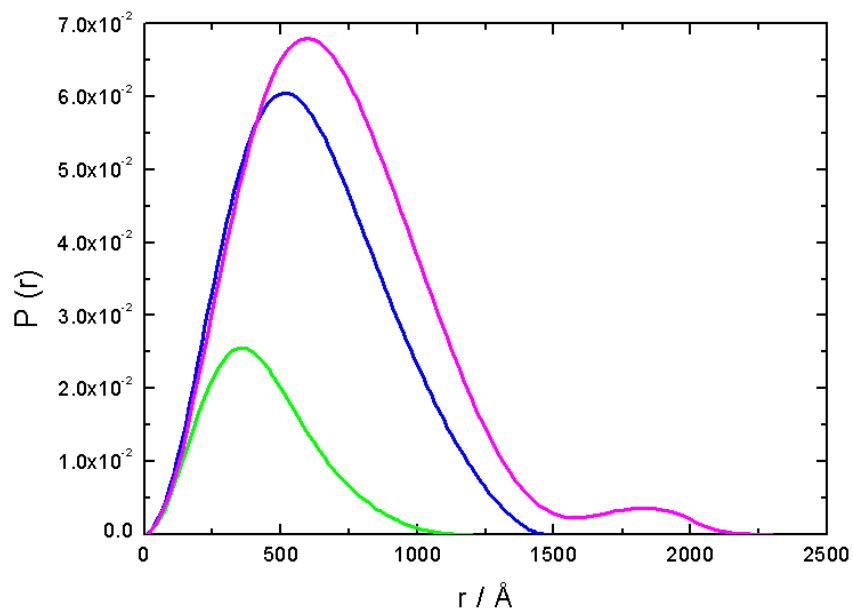


Abbildung 55: Paarverteilungsfunktionen aus der Kleinwinkelneutronenstreuung für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung (deutert) bei $c_p = 2$ g/L und verschiedenen Ladungsverhältnissen. $\lambda = 2$ (grün), $\lambda = 1$ (blau), $\lambda = 0.5$ (rosa)

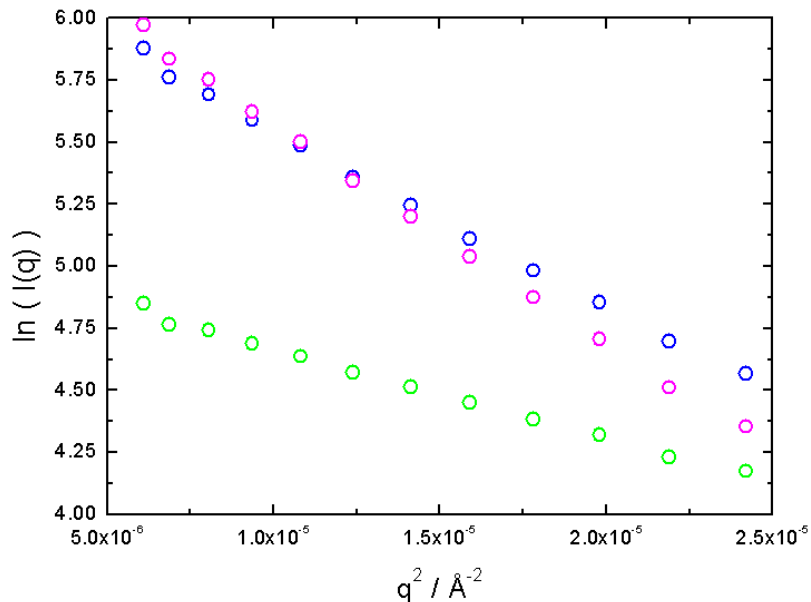


Abbildung 56: Guinier-Plots der Daten aus der Kleinwinkelneutronenstreuung für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung (deutertiert) bei $c_p = 2$ g/L und verschiedenen Ladungsverhältnissen. $\lambda = 2$ (grün), $\lambda = 1$ (blau), $\lambda = 0.5$ (rosa)

nenstreuung auch Paarverteilungsfunktionen bestimmen, welche eine Aussage darüber liefern, welche Zahl von Streuzentren in einem bestimmten Abstand von einem Referenzstreuer zu finden ist. Damit lassen sich Aussagen über die Dichte und Form der Teilchen gewinnen. Abb.55 zeigt diese für die Proben, welche in $pH = 7$ -Pufferlösung Komplexe aus Polyamidoamin-Dendrimer G4 und Polyethylenoxid-b-methacrylsäure bilden. Der Schnittpunkt der Kurve mit der x-Achse gibt die maximale Ausdehnung des Teilchens an, während die Form der Verteilung eine Aussage über die Struktur der Teilchen macht. In Kapitel 4.2, Seite 36 wurden Paarverteilungsfunktionen für monodisperse Kugeln, polydisperse Kugeln und Zylinder gezeigt. Der Vergleich der erhaltenen Paarverteilungsfunktion (siehe Abb. 57) mit diesen Modellen zeigt, dass keine der drei die Daten ausreichend beschreibt. Für eine Kugel ist das *tailing* der Verteilung bei hohen Radien zu groß, wobei dies auch nicht durch die Annahme von Polydispersität erzeugt werden kann, während dieses Auslaufen der Verteilung allerdings auch nicht stark genug ist, um von einer zylindrischen Form beschrieben werden zu können. Deswegen ist anzunehmen, dass es sich um eine Zwischenform handeln muss, z.B. ein Ellipsoid. Für das Copolymer selbst, sowie die Probe bei $\lambda = 4$ konnte ebenfalls Trägheitsradien von 5.55 ± 0.11 nm bzw. 7.49 ± 0.45 nm ermittelt werden, welche im Größenbereich

der Einzelmoleküle liegen. Allerdings muss dabei ein Bereich, bei höheren q für den Guinier-Plot verwendet werden (siehe Anhang D, Abb. 99, 100). Da bei kleinen q ein Beitrag des Strukturfaktors zur Streufunktion vorhanden ist, konnte allerdings keine Paarabstandsverteilungsfunktion ermittelt werden.

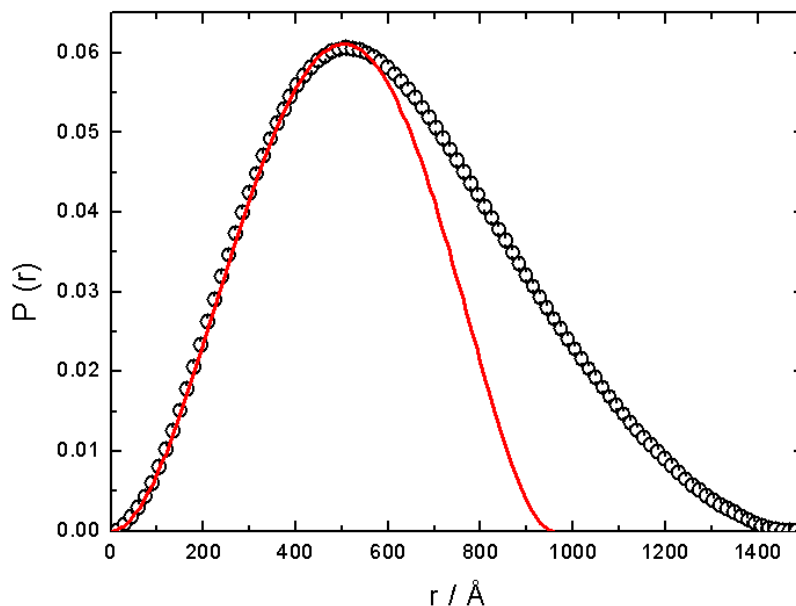


Abbildung 57: Paarverteilungsfunktion von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung, sowie Fitfunktion für monodisperse Kugeln.

In Abb. 58 sind nocheinmal die unterschiedlichen Radien, welche für die Proben ermittelt wurden, aufgetragen (Werte, siehe Tab. 14, Anhang D, Seite XXV). Für eine homogene Kugel ist $R_g = 0.775R$, somit ist der Trägheitsradius, wie auch in der Abbildung zu sehen, am kleinsten. Der aus der maximalen Ausdehnung des Komplexes ermittelte Radius R sollte dem hydrodynamischen Radius R_H entsprechen. Dies ist hier nicht der Fall, doch erkennt man beim Vergleich der dynamischen Lichtstreuungsmessungen in Abb. 51, dass der Verlauf der Werte für 2 g/L deutlich von dem, für die anderen Konzentrationen abweicht, die mit sinkendem λ einen kontinuierlichen Anstieg verzeichnen. Deshalb ist eher den Werten für den geometrischen Radius R zu trauen. Wie man beobachten kann, steigt der Trägheitsradius wie auch der geometrische Radius kontinuierlich an, so dass das Verhältnis $\frac{R_g}{R}$ gleich bleibt. Man erhält dafür den Werte um 0.65, was auf eine kugelförmige Gestalt schliessen lässt. Auch die Paarverteilungsfunktionen in Abb. 57 zeigen keine unterschiedlichen Peakformen, so dass eine Änderung der Gestalt der Komplexe mit steigendem Gegenionengehalt (sinkendem λ)

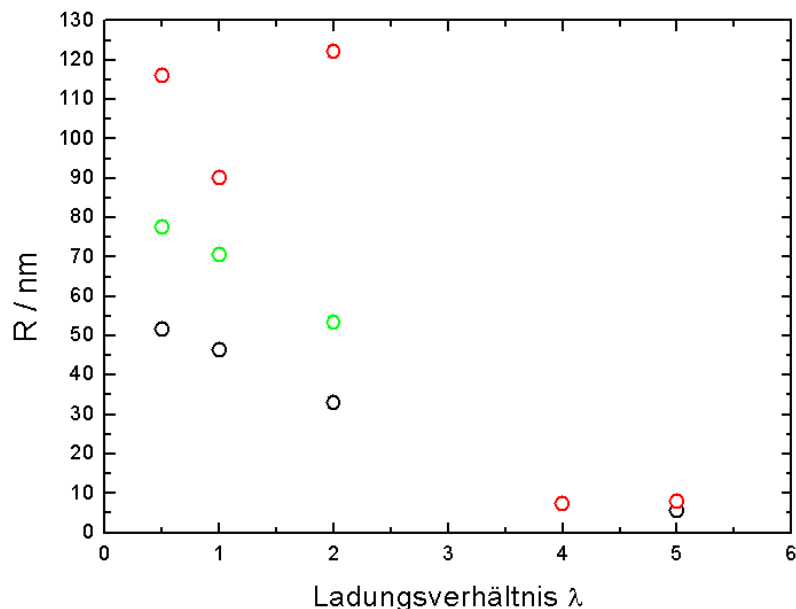


Abbildung 58: Vergleich der ermittelten Radien für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung. R_g aus dem Guinier-Plot der Kleinwinkelneutronenstreuung (schwarz), R_H aus der dynamischen Lichtstreuung (rot), R aus der Paarabstandsverteilungsfunktion der Kleinwinkelneutronenstreuung (grün). Zum Vergleich wurde der hydrodynamische Radius des Copolymers bei $\lambda = 5$ eingezeichnet.

ausgeschlossen werden kann.

6.4.2 Generation 4-Dendrimer als Gegenion in Pufferlösung pH 6

In $pH = 6$ -Pufferlösung (Werte, siehe Tab. 15, Anhang D, Seite XXIX) zeigt sich ein etwas anderes Bild als bei $pH = 7$. Wie in Abb. 59 zu sehen ist, werden selbst bei sehr kleinen Dendrimerkonzentrationen ($\lambda = 8$) Komplexe gebildet (Korrelationsfunktion und D vs. q^2 -Diagramm, siehe Anhang D, Abb. 98 bzw. 101). Ausserdem ist hier bei $c_p = 0.25$ g/L und $c_p = 0.5$ g/L ein Maximum für $\lambda = 2$ zu erkennen. Im Gegensatz zu den Komplexen in $pH = 7$ scheint hier aber der hydrodynamische Radius mit steigender Polymerkonzentration kleiner zu werden und nicht umgekehrt.

Der Unterschied im Ladungsverhältnis, bei dem die Komplexierung beginnt, ist in der effektiven Ladung des Dendrimers und des Polyelektrolyten bei dem entsprechenden pH -Wert zu suchen. Berechnet man diese aus den Titrationskurven so erhält man ein reales Ladungsverhältnis λ_{real} . In $pH = 7$ -Pufferlösung ist $\lambda_{real} = 3.3$ für $\lambda = 4$, bei $pH = 6$ hingegen ist $\lambda_{real} = 3.2$ für $\lambda = 8$. Trägt man die Ergebnisse für beide pH -Werte auf, so stellt man fest, dass der Anstieg des hydrodynamischen Radius mit sinkendem

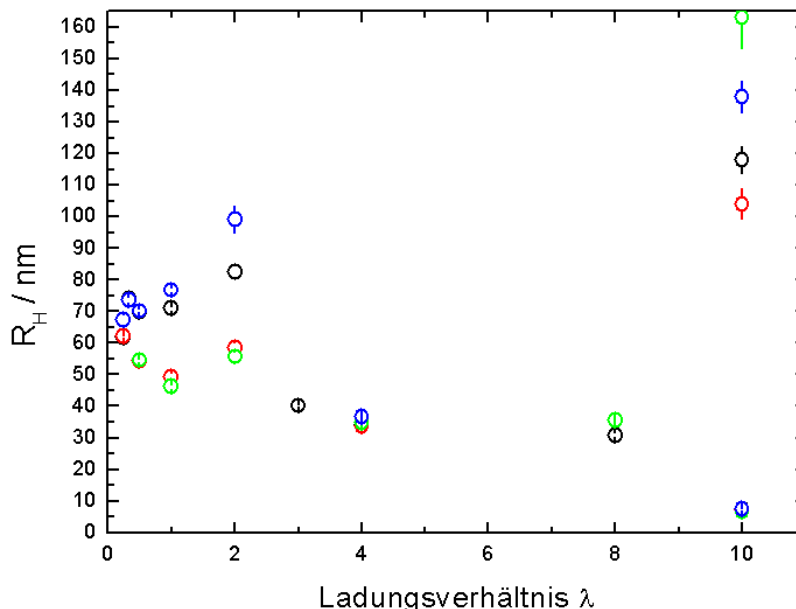


Abbildung 59: Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius vom Ladungsverhältnis λ für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 bei $pH = 6$ und verschiedenen Polymerkonzentrationen. $c_p = 0.25$ g/L (blau), $c_p = 0.5$ g/L (schwarz), $c_p = 1$ g/L (rot), $c_p = 2$ g/L (grün). Zum Vergleich wurde der hydrodynamische Radius des Copolymers bei $\lambda = 10$ eingezeichnet.

λ_{real} in beiden Fällen gleich verläuft. erreicht wird.

Die Trägheitsradien (Werte, siehe Tab. 16, Anhang D, Seite XXIX) zeigen ebenfalls ein Maximum für $\lambda = 2$ (siehe Abb. 60), allerdings muss auch wieder berücksichtigt werden, dass die Trägheitsradien bei hohen c_p und niedrigen λ aufgrund der Trübung der Lösungen zu klein bestimmt werden, so dass auch hier das Verhältnis von Trägheits- zu hydrodynamischen Radius ρ unrealistisch niedrig wird. Dies kann man, wie auch schon für $pH = 7$ -Pufferlösung gezeigt, an den Zimm-Plots (siehe Anhang D, Abb. 102 bzw. 103), als auch anhand der Trübungsmessungen erkennen (siehe Anhang D, Abb.104). Erneut zeigt sich hier ebenfalls keine Änderung der Trübung mit der Temperatur.

Betrachtet man $\rho = \frac{R_g}{R_H}$ für kleine c_p (siehe Anhang D, Seite 105), so zeigt sich, analog zu $pH = 7$ -Pufferlösung auch hier wieder, dass die Komplexe kugelförmig sind.

Die Kleinwinkelneutronenstreuung bestätige ebenfalls die in der Lichtstreuung ermittelten Ergebnisse. Auch hier zeigt sich bei allen gemessenen Proben mit Polyamidoamin-Dendrimer G4 ($\lambda = 0.5, 1, 2, 4$) eine deutliche Änderung der Streukurve gegenüber Polyethylenoxid-b-methacrylsäure (siehe Abb. 61). Die aus den Guinier-Plots (siehe Anhang D, Abb. 106) ermittelten Trägheitsradien steigen allerdings kontinuierlich und sind für $\lambda \leq 1$ auch genauso groß, wie in $pH = 7$ -Pufferlösung. Dies widerspricht

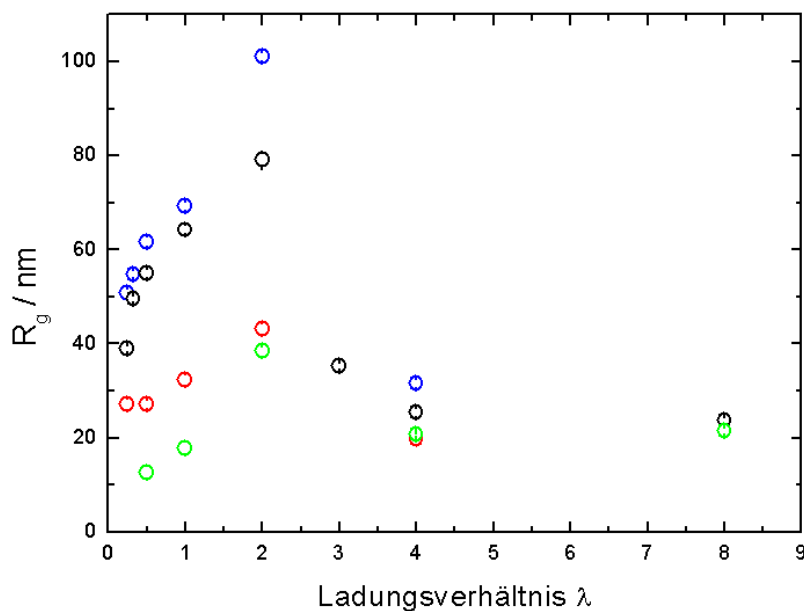


Abbildung 60: Trägheitsradius in Abhängigkeit vom Ladungsverhältnis λ für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. $c_p = 0.25$ g/L (blau), $c_p = 0.5$ g/L (schwarz), $c_p = 1$ g/L (rot), $c_p = 2$ g/L (grün)

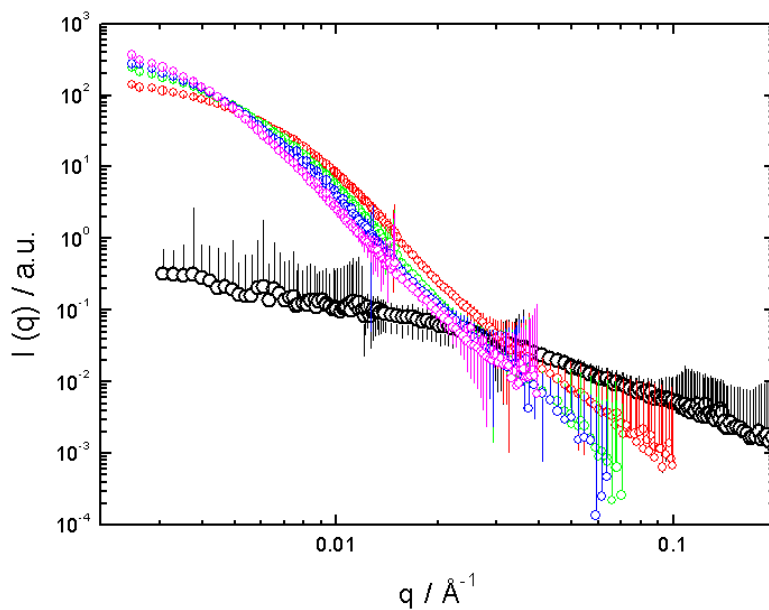


Abbildung 61: Streukurven aus der Kleinwinkelneutronenstreuung für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung (deutertiert) bei $c_p = 2$ g/L und verschiedenen Ladungsverhältnissen. Polyethylenoxid-b-methacrylsäure (schwarz), $\lambda = 4$ (rot), $\lambda = 2$ (grün), $\lambda = 1$ (blau), $\lambda = 0.5$ (rosa)

den Ergebnissen der statischen Lichtstreuung, doch sind die hier erhaltenen Ergebnisse aufgrund der Trübung der Lösungen vertrauenswürdiger. Für das Copolymer ergab sich ein Trägheitsradius von 5.44 ± 0.06 nm (siehe Anhang D, Abb. 107). Der Trägheitsradius für den in der dynamischen Lichtstreuung sichtbaren zweiten Diffusionsprozess, für Teilchen mit 163 nm, kann aufgrund des gewählten q -Bereiches nicht beobachtet werden. Es konnte hier ebenfalls aufgrund des Einflusses des Strukturfaktors bei kleinen q auch keine Paarabstandsverteilungsfunktion erhalten werden.

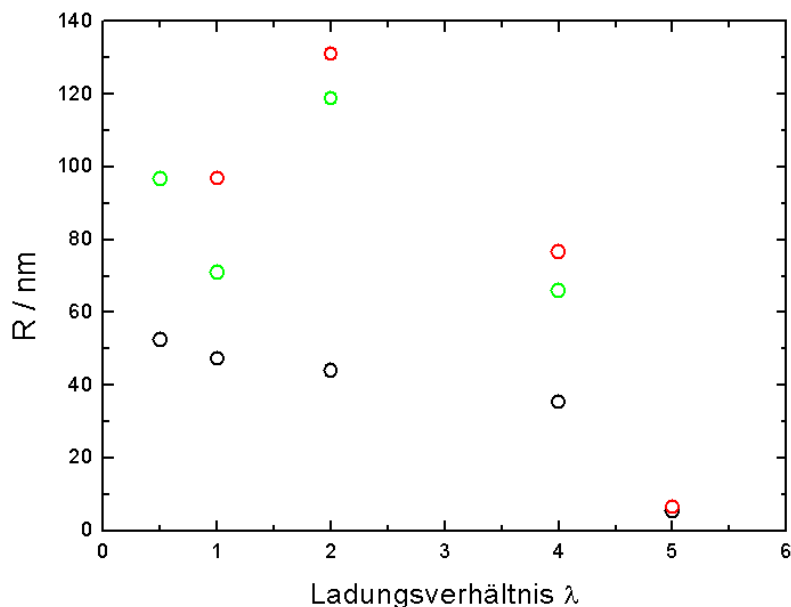


Abbildung 62: Vergleich der ermittelten Radien für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung. R_g aus dem Guinier-Plot der Kleinwinkelneutronenstreuung (schwarz), R_H aus der dynamischen Lichtstreuung (rot), R aus der Paarabstandsverteilungsfunktion der Kleinwinkelneutronenstreuung (grün). Zum Vergleich wurde der hydrodynamische Radius des Copolymers bei $\lambda = 5$ eingezeichnet.

Im Gegensatz zu R_g zeigen die Paarverteilungsfunktionen (siehe Anhang D, Abb. 108) allerdings für $\lambda = 2$ eine sehr breite und asymmetrische Verteilung und damit ein Maximum, wenn man den Radius daraus berechnet (Werte, siehe Tab. 17, Anhang D, Seite XXXIV). Das gleiche Ergebnis wurde ebenfalls für den hydrodynamischen Radius erhalten, was aufgrund der Abhängigkeit beider von der maximalen Ausdehnung zu erwarten ist. Die erhaltenen Werte für $\rho = \frac{R_g}{R_H}$ geben ebenfalls die Änderung der Form der Komplexe wieder, die auch in den Paarverteilungsfunktionen durch die Änderung der Peakform zu erkennen ist.

6.4.3 Generation 2- und Generation 0-Dendrimere als Gegenionen

Nachdem Diaminobenzidin und das Polyamidoamin-Dendrimer G4 als Gegenionen verwendet worden waren, lag es nahe, zum Vergleich der beiden unterschiedlichen Komplezierungsprozesse die Größe der Gegenionen zu berücksichtigen. Dafür wurden weitere Polyamidoamin-Dendrimere verwendet, allerdings mit 16 (G2) bzw. 4 (G0) äußeren Aminogruppen. So konnte untersucht werden, ob bei „gleicher“ Struktur des Dendrimers der Radius der Teilchen die Komplexierung beeinflusst und ein Vergleich mit dem Diaminobenzidin gezogen werden.

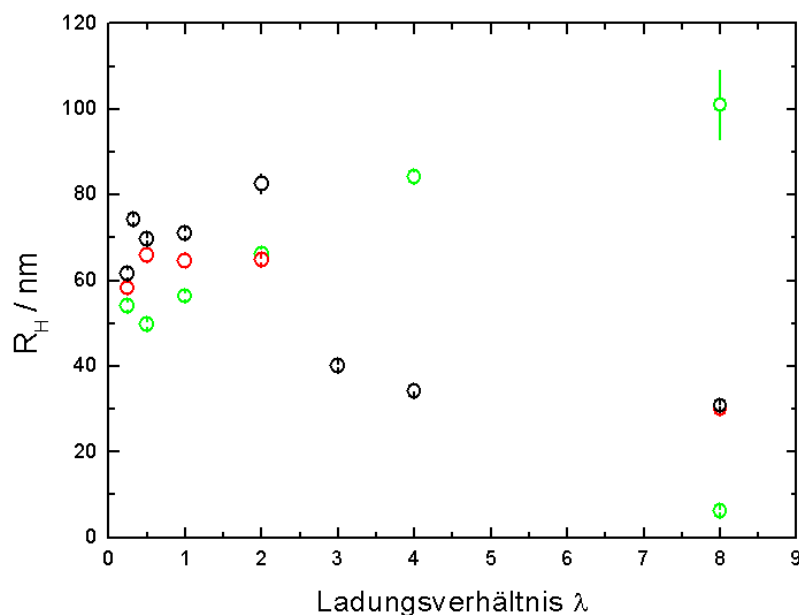


Abbildung 63: Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius vom Ladungsverhältnis λ für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und verschiedene Gegenionen bei $pH = 7$ und $c_p = 0.5$ g/L. Polyamidoamin-Dendrimer G4 (schwarz), Polyamidoamin-Dendrimer G2 (rot), Polyamidoamin-Dendrimer G0 (grün).

Abb. 63 zeigt die Änderung des hydrodynamischen Radius mit dem Ladungsverhältnis für verschiedene Gegenionen (Werte, siehe Tab. 18, Anhang D, Seite XXXIV). Dabei zeigt sich, dass für die Polyamidoamin-Dendrimere G4 und G2 ein nahezu gleiches Verhalten zu beobachten ist, während sich der Verlauf von R_H für G0 deutlich davon unterscheidet. Es zeigt sich nicht nur, dass bei $\lambda = 8$ hauptsächlich ein Diffusionsprozess der Copolymereinketten zu beobachten ist (siehe Korrelationsfunktion und D vs. q^2 -Diagramm, Anhang D, Abb. 109 bzw. 110), sondern auch, dass der hydrodynamische Radius mit steigender Gegenionenkonzentration sinkt.

Die entscheidenden Unterschiede zwischen den verschiedenen komplexierenden Molekülen

sind vor allem die Größe und die Ladung. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass die Wechselwirkungen mit Polyethylenoxid-b-methacrylsäure aus diesen Grund zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Die kleinen Moleküle bilden bei hohem λ große wenig kompakte Strukturen, indem die Copolymerketten an wenigen Stellen miteinander verknüpft werden. Durch eine steigende Konzentration der Gegenionen findet dann eine stärkere Verknüpfung statt, so dass es zu einer kompakteren Form und so zu einer Verkleinerung der Komplexe führt. Da für $pH = 7$ -Pufferlösung ein ähnliches Verhalten mit Diaminobenzidin als Gegenion gefunden wird (siehe Kap. 6.3, Seite 82, Abb. 6.3) lässt sich für dieses System die Schlussfolgerung ziehen, dass es sich dabei auch um eine Wechselwirkung des Polyethylenoxid-b-methacrylsäure mit kleinen Molekülen handeln muss. Sowohl der Verlauf des hydrodynamischen Radius, als auch die Beobachtung, dass bei $\lambda = 8$ noch keine Komplexbildung erfolgt, ist identisch. Berücksichtigt man die Größe der Polyamidoamin-Dendrimere G2 und G4, so kann es sich bei den interagierenden Spezies eigentlich nur um die Einzelmoleküle Diaminobenzidin handeln, obwohl die stark unterschiedlichen Dissoziationsgrade von Copolymer und Gegenion in diesem Fall weder für eine elektrostatische noch für eine Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindungen sprechen.

Bei größeren Gegenionen mit höheren Oberflächenladungen werden vermutlich mehrere Polymerketten von einem Dendrimer gebunden und so der Komplex gebildet, wobei mit sinkendem λ immer stärkere intermolekulare Wechselwirkungen auftreten und damit eine Vergrößerung des hydrodynamischen Radius erfolgt. Berechnet man aus den Dissoziationsgraden die effektiven Ladungsverhältnisse, so stellt man fest, dass diese zwischen $\lambda = 2$ und $\lambda = 1$ ein Maximum haben, wodurch erklärbar ist, warum der hydrodynamische Radius in diesem Bereich am größten ist, da in diesem Fall alle freien Ladungen der Dendrimere von Copolymerladungen besetzt werden und so eine maximale Verknüpfung der Ketten erreicht wird. Bei einer Änderung des Ladungsverhältnisses von diesem Punkt aus, bleiben an der Kette oder am Dendrimer freie Ladungen übrig, welche dazu führen, dass weniger Verknüpfungen und mehr elektrostatische Abstoßung vorhanden ist, die zu kleineren Komplexen führt.

7 Zusammenfassung

Sowohl die Komplexierung von Polyelektrolyten mit anorganischen Salzen, als auch die mit entgegengesetzt geladenen Polymeren wurden von vielen Autoren bereits intensiv untersucht. Allerdings fehlte es bisher weitgehend an Arbeiten, die sich mit Molekülen als Gegenionen beschäftigen, die zwischen diesen beiden Extremen liegen. Gerade durch solche Systeme aus Polyelektrolyten und mehrwertigen organischen Gegenionen sollte es aber möglich sein, durch elektrostatische Wechselwirkungen gezielt nanometergroße Teilchen definierter Struktur herzustellen. Ziel dieser Arbeit war es deshalb, die Strukturbildung doppelhydrophiler Blockcopolymere mit mehrwertigen organischen Gegenionen zu untersuchen und insbesondere Parameter für die Bildung supramolekularer Strukturen in wässriger Lösung zu finden.

Als Blockcopolymer wurde dabei Polyethylenoxid-b-methacrylsäure mittels anionischer Polymerisation hergestellt und charakterisiert. Eine Bildung von Poly-*tert*-butylmethacrylat und Polyethylenoxid Homopolymeren bei der Copolymerisation konnte mit einer Ringbildung durch Claisen-Kondensation am aktiven Kettenende des *tert*-Butylmethacrylats erklärt werden. Diese erfolgt deutlich schneller, als die Reaktion des Ethylenoxids mit dem anionischen Kettenende.

Die Strukturbildung der Blockcopolymere mit mehrwertigen organischen Gegenionen wurde in $pH = 6$ - und $pH = 7$ -Pufferlösung mit dynamischer und statischer Lichtstreuung, Kleinwinkelneutronenstreuung und Ultrazentrifugation untersucht. Wasser und Methanol erwiesen sich als Medium für eine Untersuchung löslicher Komplexe als ungeeignet.

Zuerst wurde Diaminobenzidin als Gegenion verwendet. Dabei konnten durch dynamische Lichtstreuung Komplexe mit einem hydrodynamischen Radius zwischen 90 nm und 150 nm erhalten werden, wobei diese mit abnehmendem Ladungsverhältnis (Verhältnis Ladungen des Polymers zu Ladungen des Gegenions) kleiner werden. Damit sind die gebildeten Strukturen deutlich größer als man aufgrund der Polymerdimensionen erwarten würde. Sowohl die statische Lichtstreuung als auch Cryo-TEM-Aufnahmen zeigen dabei, dass es sich um kugelförmige Teilchen handelt. Durch Ultrazentrifugation konnte bestätigt werden, dass das Diaminobenzidin an das Copolymer gebunden

ist und das Verhältnis der Anteile des Gegenions im Komplex ließ sich quantifizieren. Diaminobenzidin und Polyethylenoxid-*b*-methacrylsäure bilden aggregierte Strukturen, allerdings findet die Komplexierung eher durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amino- und den Carbonsäuregruppen statt und nicht durch elektrostatische Wechselwirkungen, da die *pH*-Bereiche, in denen die beiden Moleküle geladen sind, nur in geringem Maß überlappen. Ausserdem führt die Unlöslichkeit des Diaminobenzidins in wässriger Lösung dazu, dass die Interpretation der Ergebnisse schwierig ist. Vergleicht man mögliche Modelle für eine Bildung großer Teilchen in Lösung mit den experimentellen Ergebnissen, ist die Assoziation von Diaminobenzidin-Einzelmolekülen mit den Copolymerketten die plausibelste Erklärung.

Im Verlauf der Arbeit wurde zu Polyethylenoxid-*b-tert*-butylmethacrylat und Polyamidoamin-Dendrimer-Gegenionen als Modellsystem gewechselt, da hier beide Komponenten gut wasserlöslich sind und Ladung und Größe der Gegenionen systematisch variiert werden konnten.

Mit Polyamidoamin-Dendrimeren der Generation 4 (64 Oberflächenladungen) konnte ein kontinuierlicher Anstieg des hydrodynamischen Radius bis 70 nm mit sinkendem Ladungsverhältnis beobachtet werden, was auf eine Komplexierung zurückzuführen ist. Kleinwinkelneutronenstreuung zeigt, dass die Teilchen ellipsoidale Struktur besitzen. Ermittelt man das reale Ladungsverhältnis der beiden Moleküle aus den Titrationskurven, so ist die Änderung des hydrodynamischen Radius mit dem Ladungsverhältnis für beide *pH*-Werte nahezu gleich.

Um den Übergang von „kleinen“ Gegenionen zu „polymeren“ Gegenionen zu untersuchen, wurde in *pH* = 6-Pufferlösung ausserdem die Komplexbildung von Polyamidoamin-Dendrimeren der Generation 0, 2 und 4 als Gegenionen verglichen. Dynamische Lichtstreuung zeigt, dass G2 den gleichen Verlauf des hydrodynamischen Radius mit dem Ladungsverhältnis aufweist, wie G4, während G0 eine völlig andere Abhängigkeit zeigt. Die Moleküle der Generation 0, kleine Moleküle mit 4 Oberflächenladungen, bilden mit dem Blockcopolymer bereits bei geringem Gegenionenanteil Komplexe, deren Größe mit zunehmender Gegenionenkonzentration abnimmt. Demnach ist die unterschiedliche Ladung bzw. effektive Ladung der Dendrimere nicht der einzige entscheidende Faktor, sondern auch die Gegenionengröße selbst spielt für die Bildung

supramolekularer Aggregate eine Rolle.

Bemerkenswert ist, dass das ebenfalls kleine Diaminobenzidin als Gegenion eine Radien/Ladungsverhältnis-Abhängigkeit zeigt, die der der G0-Gegenionen entspricht.

Es könnte sein, dass kleine Moleküle wie anorganische Salze intermolekulare Brücken zwischen den Copolymeren bilden, die mit steigendem Gegenionengehalt zahlreicher werden, so dass sich die Dimension der Aggregate verringert. Für die größeren Dendrimere hingegen findet die Anlagerung zuerst rund um das Gegenion statt und erst, wenn die Gegenionenkonzentration ansteigt, können sich größere Komplexe bilden.

Abschliessend zeigt diese Arbeit, dass die Bildung definierter supramolekularer Strukturen mit Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und mehrwertigen multivalenten Gegenionen in wässriger Lösung möglich ist. Allerdings bilden sich lediglich sphärische und ellipsoidale Strukturen. Um eine größere Vielfalt an Aggregatformen zu erreichen, bietet sich die Verwendung von Copolymeren mit veränderter Länge des geladenenen Blocks oder von Gegenionen mit anderer Geometrie als die der Polyamidoamin-Dendrimere an.

Literatur

- [1] H. Cölfen, *Macromolecular Rapid Communications*, **2001**, *22*, 219-252
- [2] S. Peng, C. Wu, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 585-589
- [3] W. Lin, Y. Zhou, Y. Zhao, C. Wu, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 7407-7413
- [4] R. Schweins, K. Huber, *European Physical Journal E: Soft Matter*, **2001**, *5*, 117-126
- [5] Y. Ikeda, M. Beer, M. Schmidt, K. Huber *Macromolecules*, **1998**, *31*, 728-733
- [6] J.X. Tang, P.A. Janmey, A. Lyubartsev, L. Nordenskiöld, *Biophysical Journal*, **2002**, *83*, 566-581
- [7] J.X. Tang, J.A. Käs, J.V. Shah, P.A. Janmey, *European Biophysical Journal*, **2001**, *30*, 477-484
- [8] A. Bonincontro, E. Bultrini, G. Onori, G. Risuleo, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2002**, *307-310*, 863-867
- [9] M. de Frutos, E. Raspaud, A. Leforestier, F. Livolant, *Biophysical Journal*, **2001**, *81*, 1127-1132
- [10] P. Hansson, M. Almgren, *Langmuir*, **1994**, *10*, 2115-2124
- [11] P. Hansson, M. Almgren, *Journal of Physical Chemistry*, **1995**, *99*, 16684-16693
- [12] P. Hansson, M. Almgren, *Journal of Physical Chemistry*, **1995**, *99*, 16644-16703
- [13] P. Hansson, M. Almgren, *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, *100*, 9038-9046
- [14] K. Hayakawa, J.C.T. Kwak, *Cationic surfactants. Physical Chemistry*, 1. Auflage, Marcel Dekker New York, **1991**
- [15] K. Hayakawa, J.P. Santerre, J.C.T. Kwak, *Macromolecules*, **1983**, *16*, 1642-1645
- [16] M. Bezan, M. Malavasic, M. Vesnaver, *Berichte der Bunsengesellschaft: International Journal of Physical Chemistry*, **1998**, *100*, 1054-1058

- [17] J. Liu, N. Takisawa, K. Shirahama, *Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, *101*, 7520-7523
- [18] A. Malovikova, K. Hayakawa, *Journal of Physical Chemistry*, **1984**, *88*, 1930-1933
- [19] H. Okuzaki, Y. Osada, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4554-4557
- [20] J. Kötz, S. Kosmella, T. Beitz, *Progress in Polymer Science*, **2001**, *26*, 1199-1232
- [21] A. Thünemann, *Progress in Polymer Science*, **2002**, *27*, 1473-1572
- [22] M. Antonietti, C. Burger, A. Thünemann, *Trends in Polymer Science*, **1997**, *5*, 262-267
- [23] H. Okuzaki, Y. Osada, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 380-382
- [24] K. Shirahama, S. Sato, M. Niino, N. Takisawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1996**, *112*, 233-237
- [25] S. Zhou, B. Chu, *Advanced Materials*, **2000**, *12*, 545-556
- [26] C.K. Ober, G. Wegner, *Advanced Materials*, **1997**, *9*, 17-31
- [27] M. Antonietti, R. Kublickas, O. Nuyken, B. Voit, *Macromolecular Rapid Communications*, **1997**, *18*, 287-294
- [28] P. Matusche, O. Nuyken, B. Voit, M. van Damme, J. Vermeersch, W. De Winter, L. Alaerts, *Reactive Polymers*, **1995**, *24*, 271-278
- [29] M. Groß, M. Maskos, *Polymer*, **2005**, *46*, 3329-3336
- [30] W. Dawydoff, K.-J. Linow, B. Philipp, *Acta Polymerica*, **1991**, *42*, 592-596
- [31] W. Dawydoff, K.-J. Linow, B. Philipp, *Acta Polymerica*, **1991**, *42*, 646-650
- [32] D. Leisner, T. Imae, *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 8078-8087
- [33] T. Imae, A. Miura, *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 8088-8092
- [34] D. Leisner, T. Imae, *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 13158-13167
- [35] D. Leisner, T. Imae, *Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, *108*, 1798-1804

- [36] A. Miura, T. Imae *Biomacromolecules*, **2004**, *5*, 69-73
- [37] A.U. Bielinska, C. Chen, J. Johnson, J.R. Baker, Jr., *Bioconjugate Chemistry*, **1999**, *10*, 843-850
- [38] Franziska Gröhn, laufende Arbeiten, **2005**
- [39] E. Seyrek, P.L. Dubin, C. Tribet, E.A. Gamble, *Biomacromolecules*, **2003**, *4*, 273-282
- [40] R.K. Hallberg, P.L. Dubin, *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*, 8629-8633
- [41] J.Y. Gao, P.L. Dubin, B.B. Muhoberac, *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*, 5529-5535
- [42] T. Hattori, K. Kimura, E. Seyrek, P.L. Dubin, *Analytical Biochemistry*, **2001**, *295*, 158-167
- [43] Yuan Li, Y.-K. Gong, K. Nakashima, Y. Murata, *Langmuir*, **2002**, *18*, 6727-6729
- [44] N. Sanson, F. Bouyer, C. Gérardin, M. In, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2004**, *6*, 1463-1466
- [45] H. Cölfen, M. Antonietti, *Langmuir*, **1998**, *14*, 582-589
- [46] J.M. Marentette, J. Norwig, E. Stöckelmann, W.H. Meyer, G. Wegner, *Advanced Materials*, **1997**, *9*, 647-651
- [47] H. Cölfen, L. Qi, *Chemistry - A European Journal*, **2001**, *7*, 106-116
- [48] M. Öner, J. Norwig, W.H. Meyer, G. Wegner, *Chemistry of Materials*, **1998**, *10*, 460-463
- [49] A. Taubert, C. Kübel, D.C. Martin, *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 2660-2666
- [50] G. Wegner, P. Baum, M. Müller, J. Norwig, K. Landfester, *Macromolecular Symposia*, **2001**, *175*, 349-355

- [51] L.M. Bronstein, S.N. Sidorov, A.Y. Gourkova, P.M. Valetsky, J. Hartmann, M. Breulmann, H. Cölfen, M. Antonietti, *Inorganica Chimica Acta*, **1998**, *280*, 348-354
- [52] S.N. Sidorov, L.M. Bronstein, P.M. Valetsky, J. Hartmann, H. Cölfen, H. Schnabegger, M. Antonietti, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, *212*, 197-211
- [53] D. Zhang, L. Qi, J. Ma, H. Cheng, *Chemistry of Materials*, **2001**, *13*, 2753-2755
- [54] T.K. Bronich, A.M. Popov, A. Eisenberg, V.A. Kabanov, A.V. Kabanov, *Langmuir*, **2000**, *16*, 481-489
- [55] Y. Li, S. Ikeda, K. Nakashima, H. Nakamura, *Colloid & Polymer Science*, **2003**, *281*, 562-568
- [56] A.V. Kabanov, V.A. Kabanov, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **1998**, *30*, 49-60
- [57] J.-F. Gohy, S.K. Varshney, R. Jérôme, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3361-3366
- [58] S. Holappa, T. Andersson, L. Kantonen, P. Plattner, H. Tenhu, *Polymer*, **2003**, *44*, 7907-7916
- [59] A. Harada, K. Kataoka, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 5294-5299
- [60] A. Harada, K. Kataoka, *Science*, **1999**, *283*, 65-67
- [61] A. Harada, K. Kataoka, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4995-5001
- [62] A. Harada, K. Kataoka, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, *121*, 9241-9242
- [63] A. Harada, K. Kataoka, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, *121*, 11247-11248
- [64] T. Andersson, S. Holappa, V. Aseyev, H. Tenhu, *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, **2003**, *41*, 1904-1914
- [65] A.W.M. de Laat, H.F.M. Schoo, *Colloid & Polymer Science*, **1998**, *276*, 176-185

- [66] Ger. 2237954 (1972), BASF AG; E. Seiler, G. Fahrenbach, D. Stein *Chemical Abstracts*, **1974**, *81*, 13978x
- [67] D. Kunkel, M. Janata, L. Lochmann, A.H.E. Müller, *Makromolekulare Chemie: Macromolecular Symposia*, **1992**, *60*, 315-326
- [68] S. Creutz, R. Jérôme, *Langmuir*, **1999**, *15*, 7145-7156
- [69] P.G. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Polymer*, **2002**, *43*, 7141-7144
- [70] N. Ekizoglou, N. Hadjichristidis, *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, **2001**, *39*, 1198-1202
- [71] G.L. Jialanella, E.M. Firer, I. Piirma, *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, **1992**, *30*, 1925-1933
- [72] O.V. Davydova, A.N. Zelikin, S.I. Kargov, V.A. Izumrudov, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2001**, *202*, 1368-1373
- [73] L.I. Gabaston, S.A. Furlong, R.A. Jackson, S.P. Armes, *Polymer*, **1999**, *40*, 4505-4514
- [74] H. Budde, S. Höring, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1998**, *199*, 2541-2546
- [75] H. Tobita, S. Zhu, *e-Polymers*, **2003**, no. 025
- [76] B. Trathnigg, S. Feichtenhofer, M. Kollroser, *Journal of Chromatography A*, **1997**, *786*, 75-84
- [77] H. Schlaad, P. Kilz, *Analytical Chemistry*, **2003**, *75*, 1548-1551
- [78] S. Hou, E.L. Chaikof, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 3874-3881
- [79] K.-F. Arndt, G. Müller, *Polymercharakterisierung*, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien, **1996**
- [80] M.B. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions*, 1. Auflage, Academic Press London, **1972**

- [81] J. Wang, S.K. Varshney, R. Jérôme, P. Teyssiè, *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, **1992**, *30*, 2251-2261
- [82] J.Orth, *Dissertation*, Universität Mainz, **1998**
- [83] C. Seitz, *Dissertation*, Universität Mainz, **1999**
- [84] M. Janata, L. Lochmann, A.H.E. Müller, *Makromolekulare Chemie*, **1990**, *191*, 2253-2260
- [85] M. Janata, L. Lochmann, P. Vlček, J. Dybal, A.H.E. Müller, *Makromolekulare Chemie*, **1992**, *193*, 101-112
- [86] M. Janata, L. Lochmann, A.H.E. Müller, *Makromolekulare Chemie*, **1993**, *194*, 625-636
- [87] K.S. Kazanskii, A.A. Solovyanov, S.G. Entelis, *European Polymer Journal*, **1971**, *7*, 1421-1433
- [88] A.H.E. Müller, *Makromolekulare Chemie*, **1981**, *182*, 2863-2871
- [89] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, **1991**
- [90] A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, Z. Grobelny, *Makromolecular Chemistry and Physics*, **1995**, *196*, 1295-1300, 1301-1306
- [91] L. Vinogradova, L. Fedorova, H.-J.P. Adler, G. Wegner *Journal of Macromolecular Science A: Pure and Applied Chemistry*, **2001**, *38*, 577-590
- [92] R.N. Young, R.P. Quirk, L.J. Fetters, *Advances in Polymer Science*, **1984**, *56*, 1-90
- [93] D. Cakara, J. Kleinmann, M. Borkovec, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4201-4207
- [94] H.A. Strobel, R.W. Gable, *Journal of American Chemical Society*, **1954**, *76*, 5911-5915
- [95] J.C. Leyte, M. Mandel, *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, **1964**, *2*, 1879-1891

- [96] A. Pohlmeier, S. Haber-Pohlmeier, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, *273*, 369-380
- [97] C. Heitz, M. Rawiso, J. François, *Polymer*, **1999**, *40*, 1637-1650
- [98] C. Bliefert, *pH-Wert-Berechnungen*, 1. Auflage, Verlag Chemie Weinheim New York, **1978**
- [99] E. Tsuchida, K. Abe, *Advances in Polymer Science*, **1982**, *45*, 1
- [100] E. Tsuchida, Y. Osada, H. Ohno, *Journal of Macromolecular Science B: Physics*, **1980**, *17*, 683-714
- [101] F.E. Bailey jr., R.D. Lundberg, R.W. Callard, *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, **1964**, *2*, 845-851
- [102] T. Ikawa, K. Abe, K. Honda, E. Tsuchida, *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, **1975**, *13*, 1505-1514
- [103] S. Holappa, M. Karesoja, J. Shan, H. Tenhu, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4733-4738
- [104] K. Abe, M. Koide, E. Tsuchida, *Macromolecules*, **1977**, *10*, 1259-1264
- [105] S. Förster, M. Schmidt, M. Antonietti, *Polymer*, **1990**, *31*, 781-792
- [106] E.E. Dormidontova, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 987-1001
- [107] P.K. Maiti, T. Cagin, S.-T. Lin, W.A. Goddard, III, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 979-991
- [108] C.F.J. Faul, M. Antonietti, *Advanced Materials*, **2003**, *15*, 673-683
- [109] B. Fritzing, U. Scheler, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2005**, *206*, 1288-1291
- [110] K. Huber, *Journal of Physical Chemistry*, **1993**, *97*, 9825-9830
- [111] J. François, N.D. Truong, G. Medjahdi, M.M. Mestdagh, *Polymer*, **1997**, *38*, 6115-6127

- [112] G. Jones II, M.A. Rahman, *Optic Communications*, **1993**, *97*, 140-147
- [113] G. Barone, V. Crescenzi, A.M. Liquori, F. Quadrifoglio, *Journal of Physical Chemistry*, **1967**, *71*, 2341-2345
- [114] K. Ziegler, H. Dislich, *Chemische Berichte*, **1957**, *90*, 1107-1115
- [115] A. Becker, W. Köhler, B. Müller, *Berichte der Bunsengesellschaft: International Journal of Physical Chemistry*, **1995**, *99*, 600-608
- [116] O. Glatter, *Acta Physica Austriaca*, **1977**, *47*, 83-102
- [117] O. Glatter *Journal of Applied Crystallography*, **1977**, *10*, 415-421
- [118] W. Brown, *Dynamic Light Scattering, The method and some applications*, 1. Auflage, Clarendon Press Oxford, **1993**
- [119] P. Lindner, T. Zemb, *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, 1. Auflage, Elsevier Science Amsterdam, **2002**
- [120] F. Gröhn *Vorlesungsskript „Scattering Methods for the Characterization of Polymers and Nanostructures“*, Universität Mainz, **2003**

A Geräte und Chemikalien

A.1 Reinigung der Komponenten für die Anionische Polymerisation

Tetrahydrofuran

Tetrahydrofuran wurde mittels Zugabe von n-Butyllithium von Feuchtigkeitsspuren und anderen protonenabgebenden Substanzen gereinigt. Um die Vollständigkeit der Prozedur zu überprüfen wurde 1,1-Diphenylethylen hinzugefügt, welches mit überschüssigem Butylat eine Rotfärbung der Lösung hervorruft. Um Tetrahydrofuran als Lösungsmittel zu verwenden, wurde es über eine Vakuumlinie in die stickstoffgekühlten Reaktionsgefäße kondensiert.

***tert*-Butylmethacrylat**

In eine ausgeheizte und unter Stickstoff stehende Destillationsbrücke wurde *tert*-Butylmethacrylat und anschliessend Triethylaluminium gegeben, bis sich die Lösung gelb färbte. Danach wurde vorsichtig evakuiert und schliesslich das *tert*-Butylmethacrylat unter leichtem Erwärmen mit einem Wasserbad in eine stickstoffgekühlte Ampulle kondensiert.

Ethylenoxid

In eine ausgeheizte und unter Stickstoff stehende Destillationsbrücke wurde n-Butyllithium-Lösung gegeben (für 10 mL Ethylenoxid ca. 3mL 1.6 M n-Butyllithium in Hexan). Anschliessend wurde unter Rühren vorsichtig evakuiert, um das Hexan zu entfernen. Über einen bereits vorher evakuierten und mit Stickstoff befüllten Schlauch wurde nun Ethylenoxid aus der Gasflasche zugeleitet und in den Kolben mit n-Butyllithium kondensiert. Sobald genügend Monomer erhalten und die Zuleitung des Gases gestoppt wurde, konnte es langsam erwärmt und über die Brücke in eine stickstoffgekühlte Ampulle kondensiert werden.

Lithiumchlorid, Kaliumchlorid

Kaliumchlorid wurde im Reaktionskolben mit einer Heizpistole ausgeheizt und über Nacht unter Vakuum gesetzt, bevor es für die Reaktion verwendet wurde. Da Lithium-

chlorid erst nach der erfolgten Synthese des Prepolymers zugesetzt werden sollte, wurde es in einer Ampulle ausgeheizt, über Nacht unter Vakuum gesetzt und am nächsten Tag Tetrahydrofuran in das Gefäß kondensiert.

Kronenether 18-Krone-6

Da Kronenether die Eigenschaft hat Alkalimetalle zu binden, besteht nicht die Möglichkeit in mit Organen zu reinigen. Deswegen wurde er lediglich, wie von Stolarzewicz et. al. [90] beschrieben, bei erhöhter Temperatur unter Vakuum getrocknet.

A.2 Reinigung der Probengefäße

Die Probengläschen wurden vor der Verwendung mit Hellmanex[®]-Reinigungslösung, verdünnter Salzsäure, sowie mehrmals mit MQ-Wasser im Ultraschallbad gespült, bevor sie getrocknet wurden.

Die Küvetten für die Lichtstreuungen wurden im Ultraschallbad mit Hellmanex[®]-Reinigungslösung und anschliessend mit MQ-Wasser gesäubert. Danach wurden sie, um Staubfreiheit zu erreichen, mindestens 15 Minuten in einem Acetonbrunnen gespült und in einem staubfreien Abzug getrocknet.

A.3 Geräte

Lichtstreuung

Die Lichtstreuung wurde mit einem ALV-5000-Streulichtphotometer der Fa. ALV-Laser Vertriebsgesellschaft m.b.H., Langen durchgeführt. Für die Messungen mit Diaminobenzidin wurde ausschliesslich ein Krypton-Ionenlaser (647.1 nm) benutzt, während für die Proben mit Polyamidoamin-Dendrimeren teilweise auch ein Nd-YAG-Laser (532 nm) Verwendung fand.

GPC

Die Reaktionsprodukte der Synthesen wurden mittels GPC-Messungen untersucht. Dabei wurde für Poly-*tert*-butylmethacrylat Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet, während Polyethylenoxid und die Copolymere in Dimethylformamid vermessen wurden. Für die Messungen in Tetrahydrofuran wurde eine Waters 515-Pumpe, ein dreiteiliger Säulensatz (MZ-Analysentechnik SDplus 10⁶, 10⁴ und 500, jeweils 10 μ),

sowie ein UV-Detektor (Soma S 3702) und ein RI-Detektor (ERC RI-101) verwendet. Für die Messungen in Dimethylformamid wurde eine Waters 590-Pumpe, ein dreiteiliger Säulensatz (MZ-Analysentechnik SDplus 10⁶, 10⁴ und 500, jeweils 10 μ), sowie ein RI-Detektor (ERC 7512) verwendet. In beiden Fällen wurde mit 1 g/L Konzentration, sowie mit einer Flussrate von 1 mL/min und meistens mit einem Injektionsvolumen von 100 μ L gearbeitet. Die Messungen in Tetrahydrofuran erfolgten bei 30 °C, während in Dimethylformamid bei 60 °C gemessen wurde. Für die Eichung der Homopolymere fanden Poly-*tert*-butylmethacrylat- beziehungsweise Polyethylenoxid-Standards der Fa. PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz Verwendung. Die Messungen an Copolymeren wurden nicht geeicht.

Die Blocklängenanalyse der verseiften Copolymere wurde bei der Fa. PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde ein *pH* = 9-Phosphatpuffer mit 20% Acetonitril verwendet. Die Proben wurden mit einer Agilent 111-Pumpe, einer PSS-SUPREMA 1000-10 μ -Säule, sowie einem UV- und einem RI-Detektor (HP 1100) bei 25°C gemessen. Die Lösungen hatten eine Konzentration von ca. 2 g/L, das Injektionsvolumen betrug 20 μ L und die Flussrate 1mL/min. Für die Eichung und die Ermittlung der Empfindlichkeitsfaktoren wurden Poly-*tert*-butylmethacrylat- und Polyethylenoxid-Standards der Fa. PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, sowie ein Prepolymer des Copolymers **2** benutzt. Für Copolymer **2** und

Tabelle 5: Empfindlichkeitsfaktoren der UV-VIS- und RI-Detektoren für die Blöcke der Polyethylenoxid-b-methacrylsäure-Copolymere

	UV-VIS		RI	
	PEO	PMAA	PEO	PMAA
1	$3.300 \cdot 10^{-5}$	$1.000 \cdot 10^{-3}$	$2.623 \cdot 10^{-3}$	$2.787 \cdot 10^{-3}$
2	$1.700 \cdot 10^{-2}$	$1.000 \cdot 10^{-3}$	$2.823 \cdot 10^{-3}$	$2.987 \cdot 10^{-3}$
3	$3.500 \cdot 10^{-2}$	$1.000 \cdot 10^{-3}$	$2.823 \cdot 10^{-3}$	$2.987 \cdot 10^{-3}$

3 ergibt sich ebenfalls ein hoher Empfindlichkeitsfaktor für den Polyethylenoxid-Block im UV-VIS, durch die beiden Phenylringe des Starters. Dieser wurde über die Messung des Prepolymers ermittelt.

HPLC

Die HPLC-Messungen wurden mit einer HP 1100-Pumpe, sowie einer Merck LiCro-

Chart RP8e 125/4/5 μ m-Säule und einem Lichtstreuverdampfungsdetektor durchgeführt. Es wurde mit einem Injektionsvolumen von 20 μ L und einer Flussrate von 1 mL/min bei 23 °C gearbeitet. Es wurde ein Lösungsmittelgradient während der Messung aufgebaut, wobei für eine gute Trennung der Polyethylenoxid- von den Poly-*tert*-butylmethacrylat-Anteilen mit Tetrahydrofuran:Wasser 40:60 begonnen wurde, und das Gemisch im Laufe von 15 Minuten auf 100 % Tetrahydrofuran verändert wurde.

Ultrazentrifugation

Die Proben für die Ultrazentrifugation wurden mit 0.45 μ m Millex[®] HA-Filtern (Celluloseester-Membran) der Fa. Millipore Corp., Bedford filtriert und zwei Tage danach gemessen.

Die Messungen wurden am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung durchgeführt. Es wurde ein Optima XL-I Ultrazentrifuge der Fa. Beckman-Coulter, Palo Alto mit einer Online Rayleigh-Interferenz- und Scanning UV-VIS-Absorptionsoptik verwendet.

Trübungsmessungen

Die Trübungsmessungen wurden mit einem 5mW Stablaser durchgeführt, dessen Strahl durch eine, von einem Messingblock umschlossene UV-Küvette (10 mm Dicke) auf einen Photomultiplier geführt wurde. Der Messingblock wird über einen Thermostaten temperiert, wobei bei Temperaturen unter 10 °C ein Stickstoffstrom an der Küvette vorbeigeführt wird, damit kein Wasser am Glas kondensieren kann. Über einen Computer kann am Thermostat ein Temperaturprogramm ausgeführt werden, während gleichzeitig die Temperatur an der Messzelle und die Spannung am Photomultiplier aufgenommen werden. Über den Vergleich der Spannung mit einer vollständig durchlässigen Probe (in diesem Fall das Lösungsmittel) konnte so die Trübung bestimmt werden.

Kleinwinkelneutronenstreuung

Es wurden Pufferlösungen aus Deuteriumoxid, Kaliumdihydrogenphosphat und Natriumdeuteroxid hergestellt. Das Kristallwasser und die Wasserstoffatome im Kaliumdihydrogenphosphat haben dabei nur einen geringen Einfluss auf die Streulänge des Lösungsmittels ($b(D_2O) = 5.757 \cdot 10^{10}$ fm, $b(pD = 7 - Puffer) = 5.723 \cdot 10^{10}$ fm).

Die Kleinwinkelneutronenstreuung wurde am Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

Die Wellenlänge von 7 Å wurde durch einen Geschwindigkeitsselektor eingestellt ($\Delta\lambda/\lambda = 0.2$). Die Streustrahlung wurde mit einem $60 \times 60 \text{ cm}^2$ großen ^6Li -Glas-Detektor aufzufangen.

A.4 Verwendete Chemikalien

MQ-Wasser wurde durch Filtration von destilliertem Wasser durch eine Anlage zur Ultrareinigung der Fa. Millipore Corp., Bedford erhalten. Die anschließende Leitfähigkeit betrug $55 \text{ nS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Tabelle 6: Liste aller verwendeten Substanzen

Name	Reinheit	Firma	Anmerkungen
Aceton	99.99 %	Fisher Chemicals	
Acetonitril	99.99 %	Fisher Chemicals	
Benzol	> 99 %	Riedel deHaen	
Benzol-d6	99.6 %	Deutero GmbH	
n-Butyllithium		Acros Organics	1.6 M in Hexan
<i>tert</i> -Butylmethacrylat		BASF AG	
Calciumchlorid	95 %	Roth	entwässert
Chloroform-d1	99.8 %	Cambridge Isotope Lab.	
Chlortrimethylsilan	98 %	Aldrich	
Cyclohexan	99.75 %	Fluka	
Deuteriumoxid	99.9 %	Deutero GmbH	
Diaminobenzidin	99 %	Aldrich	
Diaminobenzidin Tetrahydrochlorid	97 %	Aldrich	
1,4-Dioxan	> 99.5 %	Riedel deHaen	
1,1-Diphenylethylen	97 %	Fluka	
Diethylether	> 99.5 %	Riedel deHaen	
Diphenylmethan	> 99 %	Fluka	
Essigester	> 99.5 %	Acros Organics	
Ethylenoxid	99.9 %	Linde	
Hexan	> 96.5 %	Riedel deHaen	
Kaliumdihydrogenphosphat	> 99 %	Merck	
Kalium in Paraffin-Öl	> 98 %	Fluka	
Kaliumchlorid	> 99.5 %	Merck	
Kieselgel KG60		Merck	
18-Krone-6-ether			
Methanol	99.99 %	Fluka	
Methanol-d4	99.8 %	Deutero GmbH	
α -Methylstyrol	> 98 %	Fluka	
Natriumdeuteroxid			30 Gew.-%
Natriumdihydrogenphosphat Hydrat	> 99 %	Merck	
Natriumhydroxid	p.a.	Riedel deHaen	
Natriumhydroxid		Aldrich	0.1N (Standard)

Name	Reinheit	Firma	Anmerkungen
Natriumhydroxid		Aldrich	1N (Standard)
Natriumiodid	> 99.5 %	Fluka	
Perchlorsäure		Fluka	70 %
Petrolether	> 95 %	Fluka	hochsiedend (40 °C-60 °C)
Petrolether	> 99.5 %	Fisher Chemicals	tiefsiedend (30 °C-40 °C)
Polyamidoamin-Dendrimer G0		Aldrich	20 Gew.-% in MeOH
Polyamidoamin-Dendrimer G2		Aldrich	20 Gew.-% in MeOH
Polyamidoamin-Dendrimer G4		Aldrich	10 Gew.-% in MeOH
Polyethylenoxid-b-methacrylsäure		Polymersourc, Inc.	$M_n = 25000 \text{ g/mol}^1$
Salzsäure		Riedel deHaen	37 %
Salzsäure		Aldrich	0.1N (Standard)
Salzsäure		Aldrich	1N (Standard)
Tetrahydrofuran	> 99.8 %	J.T. Baker	
Tetrahydrofuran	f. HPLC	Fisher Chemicals	
Tetramethylammoniumhydroxid Pentahydrat	97 %	Aldrich	
Toluol	> 99.7 %	Riedel deHaen	
Triethylaluminium		Fluka	1.8 M in Hexan

Pufferlösungen

Für die $pH = 6$ -Pufferlösung wurden 3.40 g Kaliumdihydrogenphosphat eingewogen, mit 500 mL MQ-Wasser aufgefüllt und anschliessend 2.8 mL 1N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben. Die mit dieser Pufferlösung in den Probenlösungen erhaltenen pH-Werte lagen zwischen $pH = 5.8 - 6.0$.

Für die $pH = 7$ -Pufferlösung wurden 3.40 g Kaliumdihydrogenphosphat eingewogen, 14.22 mL 1N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben und anschliessend mit MQ-Wasser auf 500 mL aufgefüllt. Die mit dieser Pufferlösung in den Probenlösungen erhaltenen pH-Werte lagen zwischen $pH = 6.8 - 7.0$.

Verwendete Filter

Für methanolische Lösungen wurden 0.20 μm Millex[®] GV-Filter (Durapore[®]-Membran), für wässrige Lösungen 0.45 μm Millex[®] HA-Filter (Celluloseester-Membran) der Fa. Millipore Corp., Bedford verwendet.

¹Charakterisierung, siehe Kapitel 6.2, Seite 69

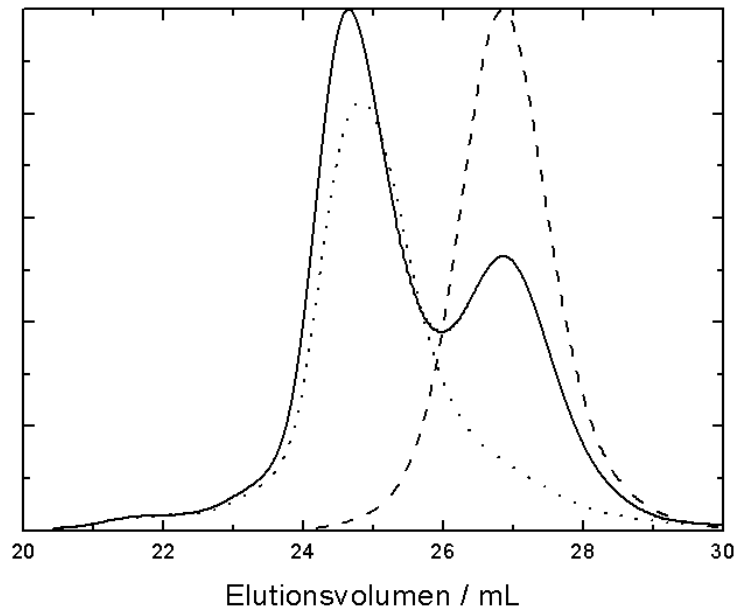
B Abbildungen zu 6.1 und 6.2

Abbildung 64: GPC-Elugramm in DMF nach der Polymerisation von *tert*-Butylmethacrylat und Ethylenoxid aus der Reaktionslösung (durchgezogene Linie). Das Produkt konnte nach der Aufarbeitung in einen in Petrolether löslichen (gepunktet) und unlöslichen Teil (gestrichelt) separiert werden.

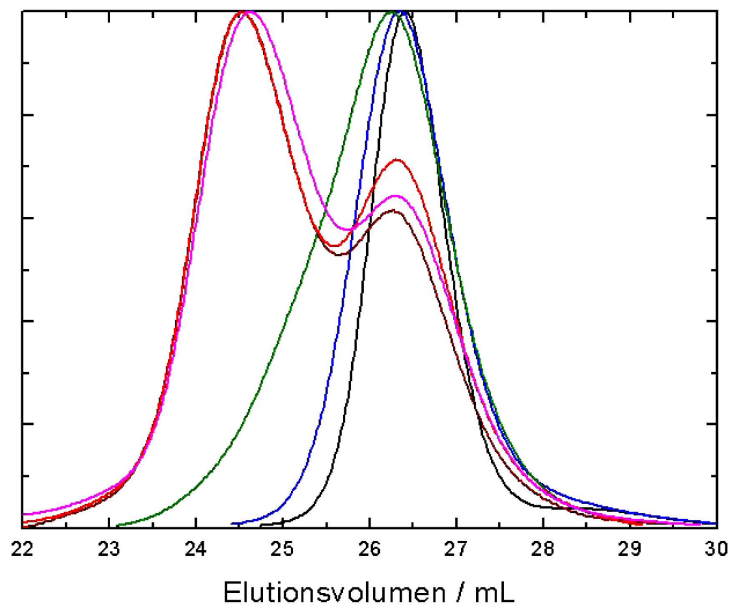


Abbildung 65: GPC-Elugramm in DMF zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Copolymerisation von *tert*-Butylmethacrylat und Ethylenoxid.

schwarz - Poly-*tert*-butylmethacrylat-Prepolymer; blau - nach 3,25h; grün - nach 31h; weinrot - nach 98h; rot - nach 119,5h; magenta - nach 143,5h

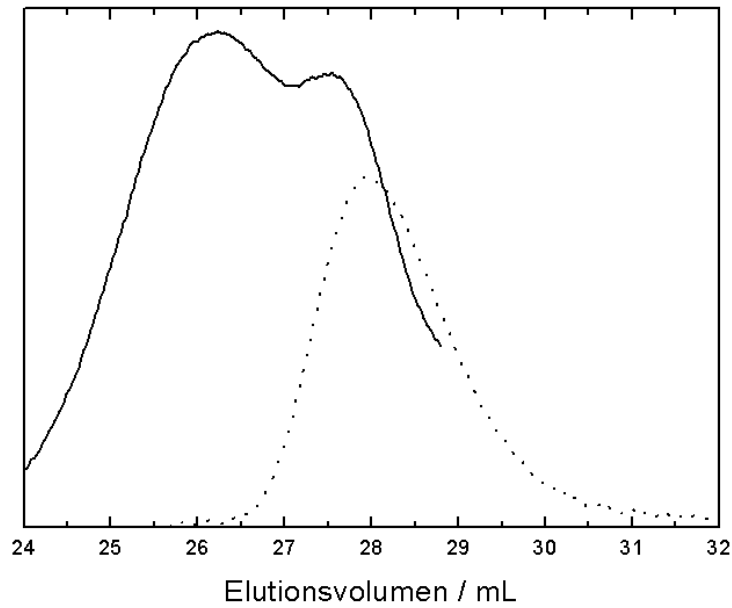


Abbildung 66: GPC-Elugramm von Polyethylenoxid-b-*tert*-butylmethacrylat in DMF.
Polyethylenoxid-Prepolymer (gestrichelt), Copolymer (durchgezogen)

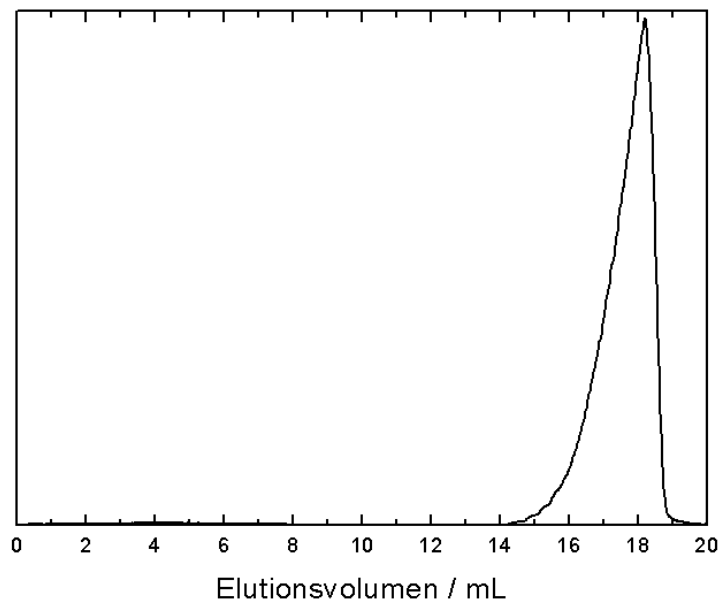


Abbildung 67: HPLC-Elugramm für Polyethylenoxid-b-*tert*-butylmethacrylat.
Die Messungen wurden in einem Lösungsmittelgradienten durchgeführt (Volumenverhältnis Tetrahydrofuran / Wasser von 20:80 auf 100:0 in 20 Minuten)

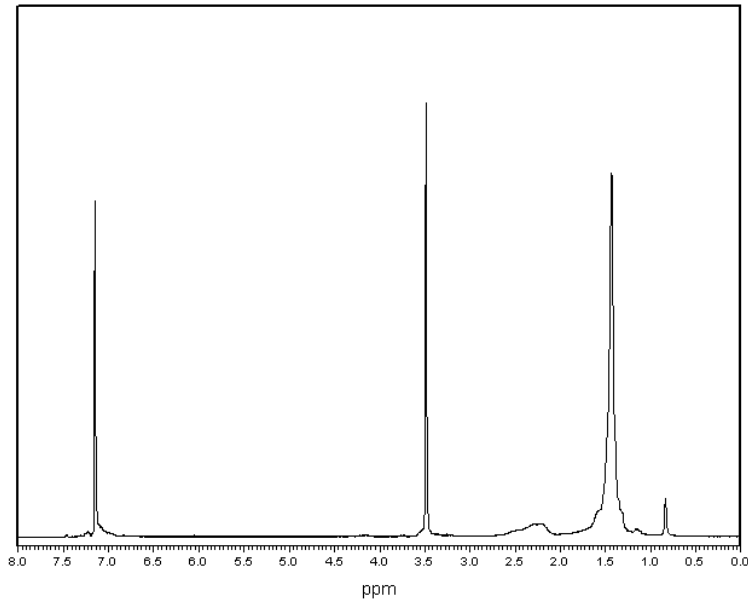


Abbildung 68: ¹H-NMR von Polyethylenoxid-b-*tert*-butylmethacrylat **3** in C₆D₆.

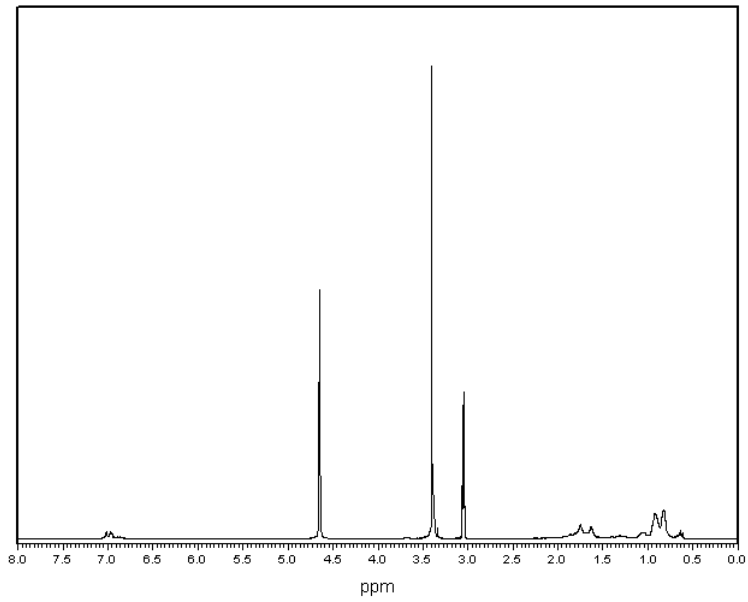


Abbildung 69: ¹H-NMR von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure **3** in Methanol-d₄.

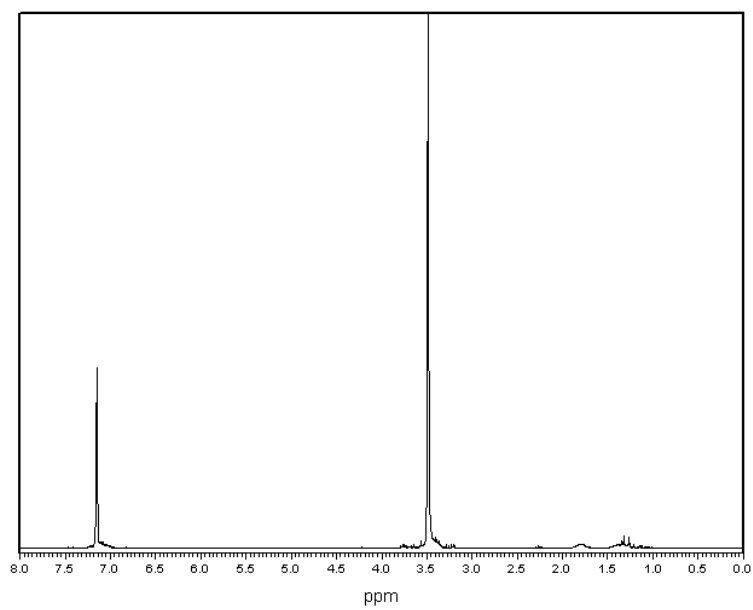


Abbildung 70: ¹H-NMR von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure **2** in Methanol-d₄

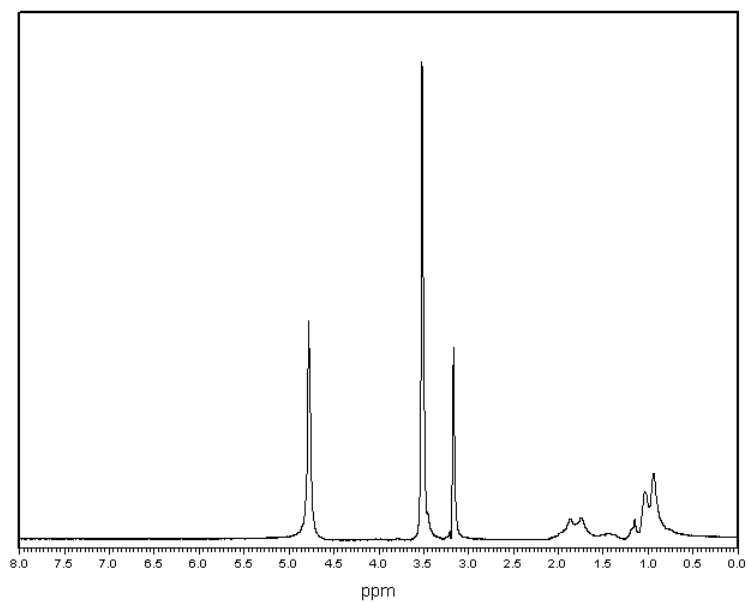


Abbildung 71: ¹H-NMR von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure **1** in Methanol-d₄

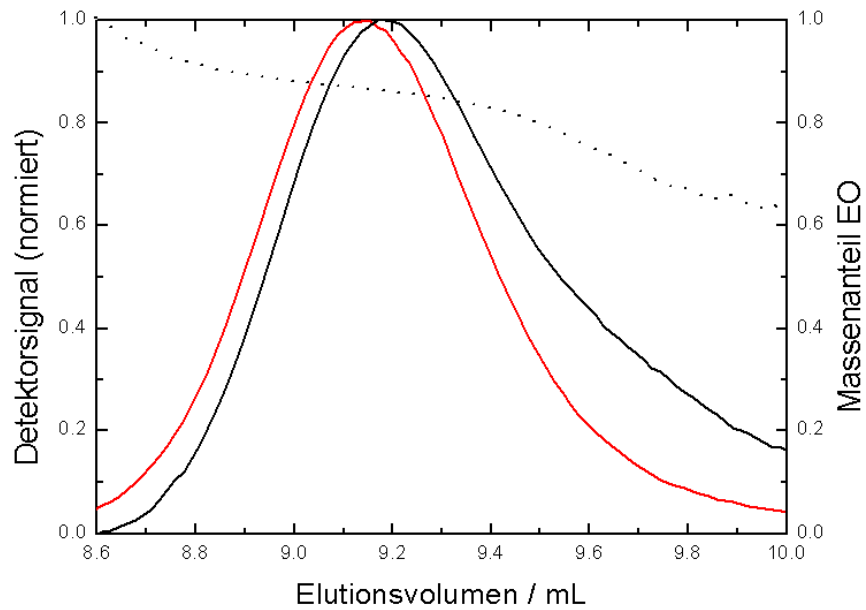


Abbildung 72: GPC-Elugramm von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure **2** in $pH = 9$ -Phosphatpuffer + 20% Acetonitril. UV-VIS-Detektor (schwarz), RI-Detektor (rot), Copolymerzusammensetzung (gestrichelt).

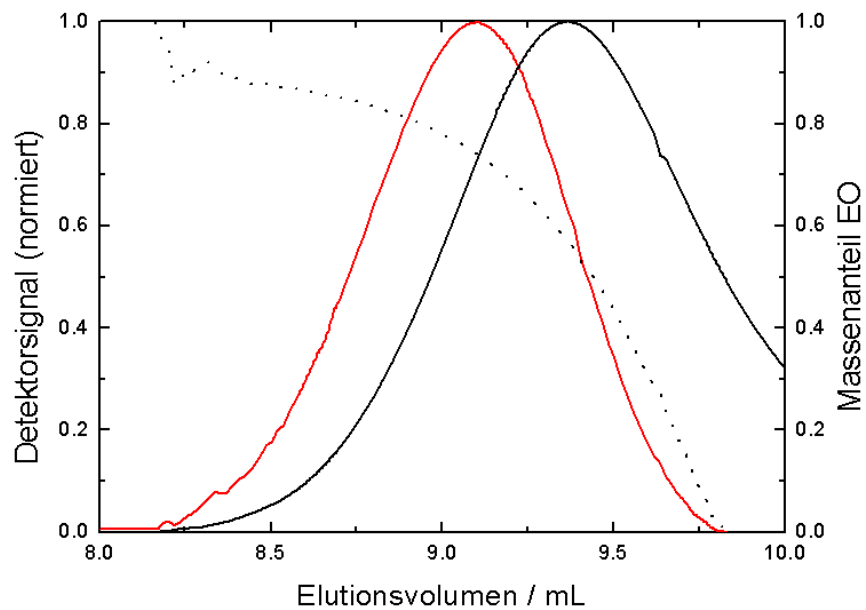


Abbildung 73: GPC-Elugramm von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure **3** in $pH = 9$ -Phosphatpuffer + 20% Acetonitril. UV-VIS-Detektor (schwarz), RI-Detektor (rot), Copolymerzusammensetzung (gestrichelt).

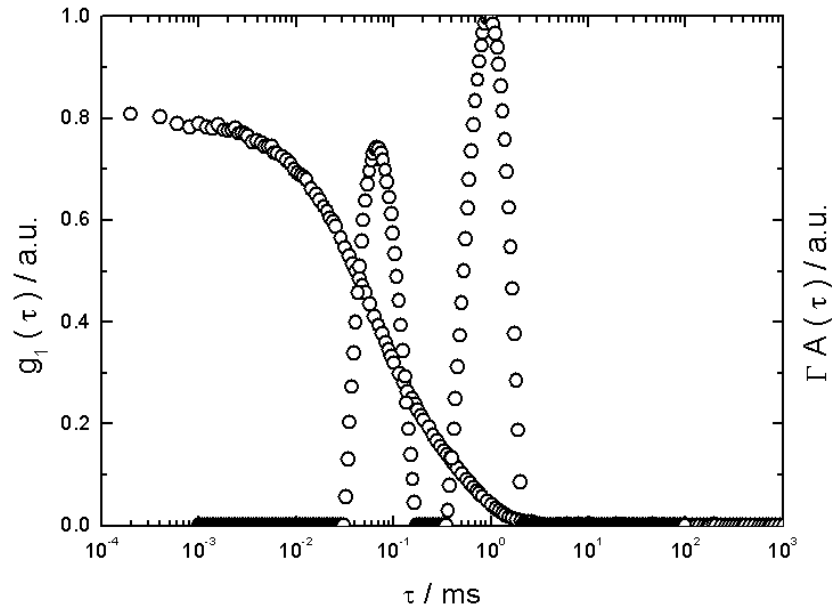


Abbildung 74: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in $pH = 6$ -Pufferlösung bei 1 g/L und $\theta = 105^\circ$.

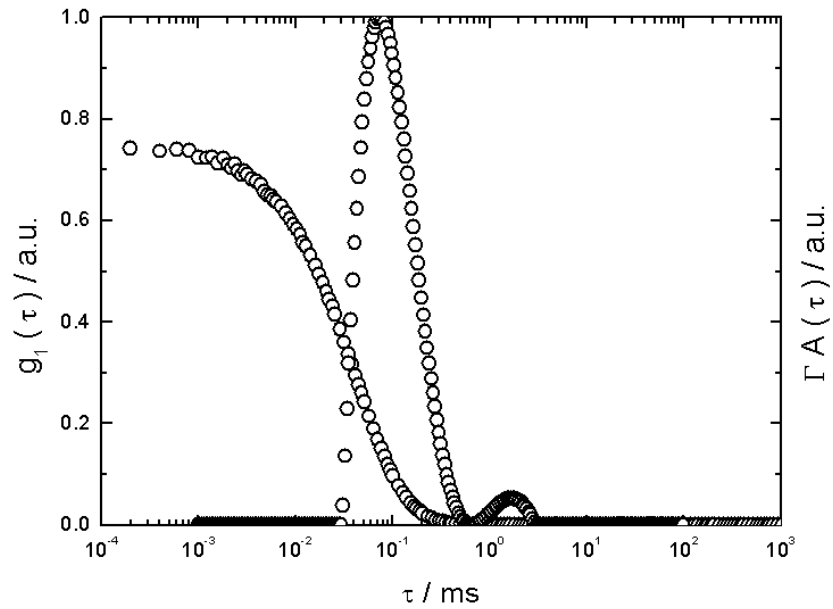


Abbildung 75: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in $pH = 7$ -Pufferlösung bei 1 g/L und $\theta = 105^\circ$.

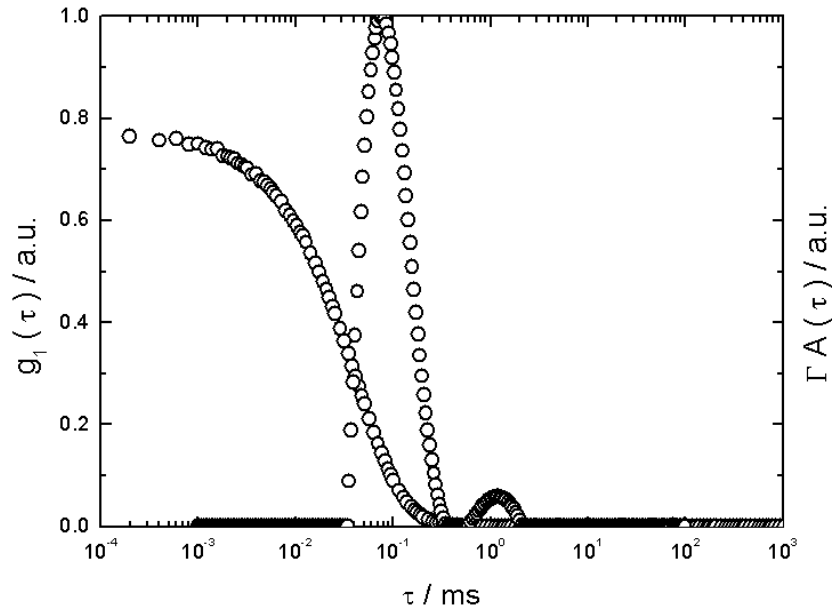


Abbildung 76: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in $pH = 9$ -Pufferlösung bei 1 g/L und $\theta = 105^\circ$.

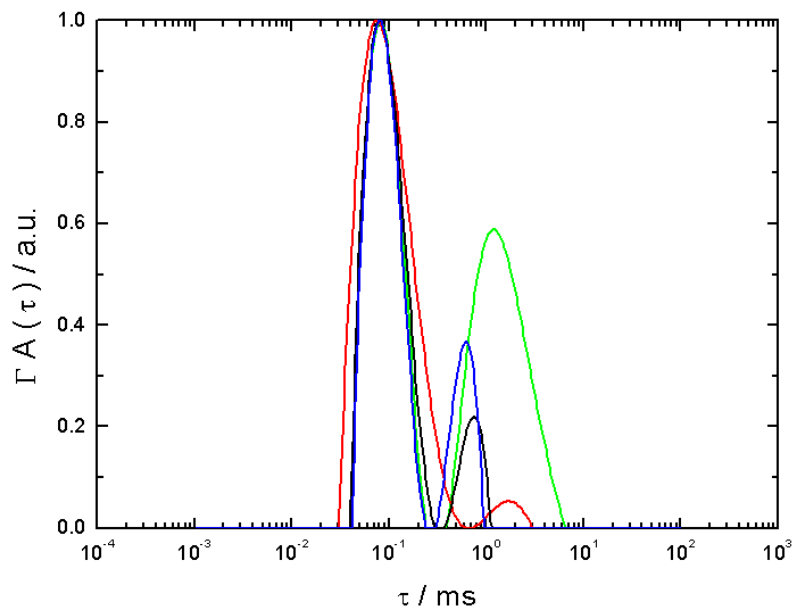


Abbildung 77: Relaxationszeitverteilungen für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in $pH = 7$ -Pufferlösung bei $\theta = 105^\circ$. $c_p = 0.25 \text{ g/L}$ (blau), $c_p = 0.5 \text{ g/L}$ (schwarz), $c_p = 1 \text{ g/L}$ (rot) und $c_p = 2 \text{ g/L}$ (grün)

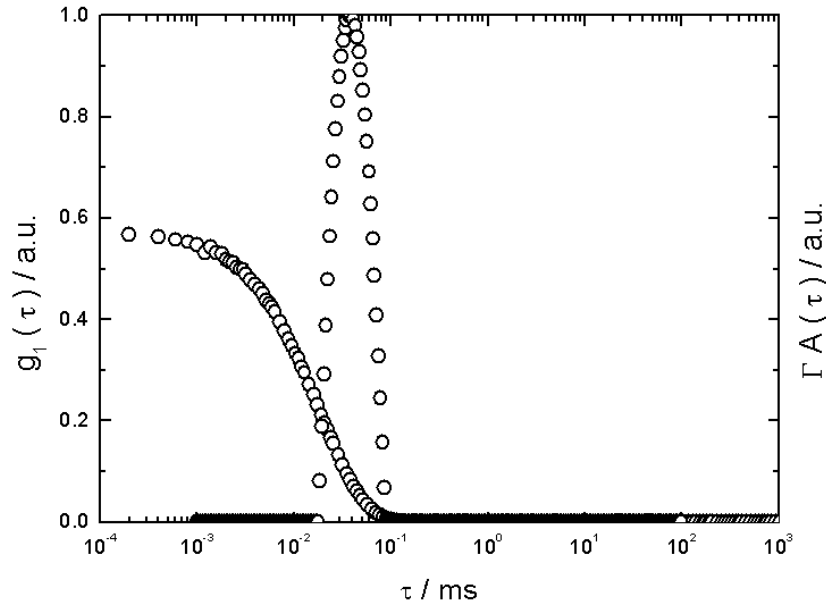


Abbildung 78: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in Methanol bei 1 g/L und $\theta = 105^\circ$.

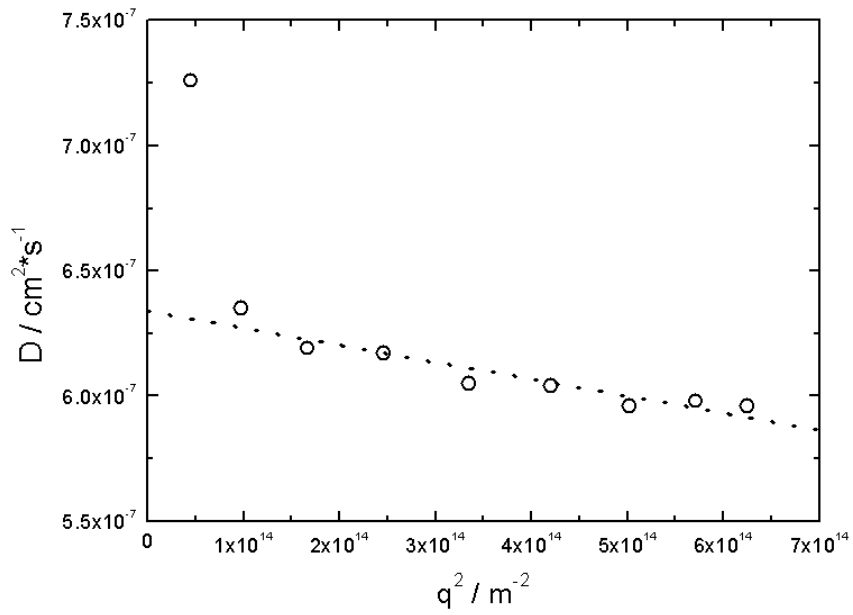


Abbildung 79: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von q^2 für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in Methanol bei 1 g/L.

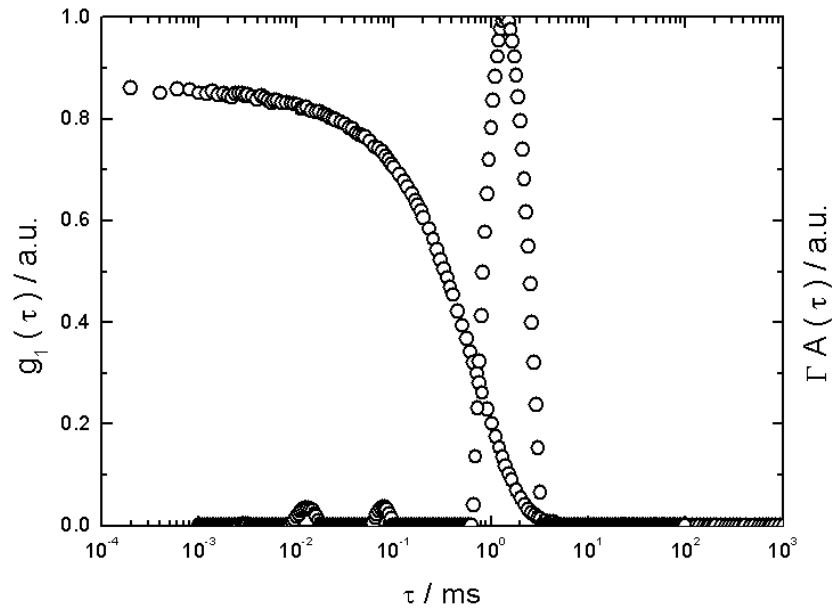


Abbildung 80: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure Tetramethylammoniumsalz in Wasser bei 1 g/L und $\theta = 105^\circ$.

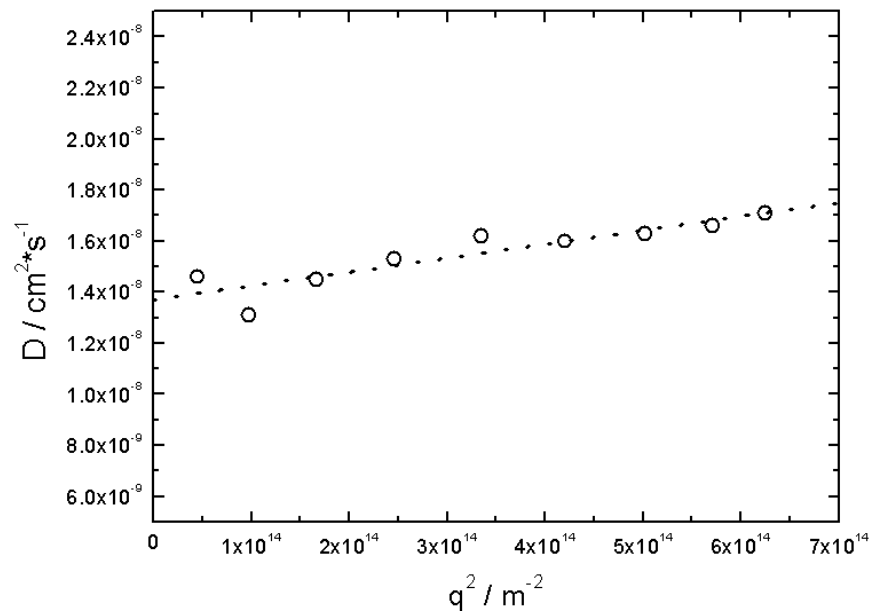


Abbildung 81: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von q^2 für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure Tetramethylammoniumsalz in Wasser bei 1 g/L.

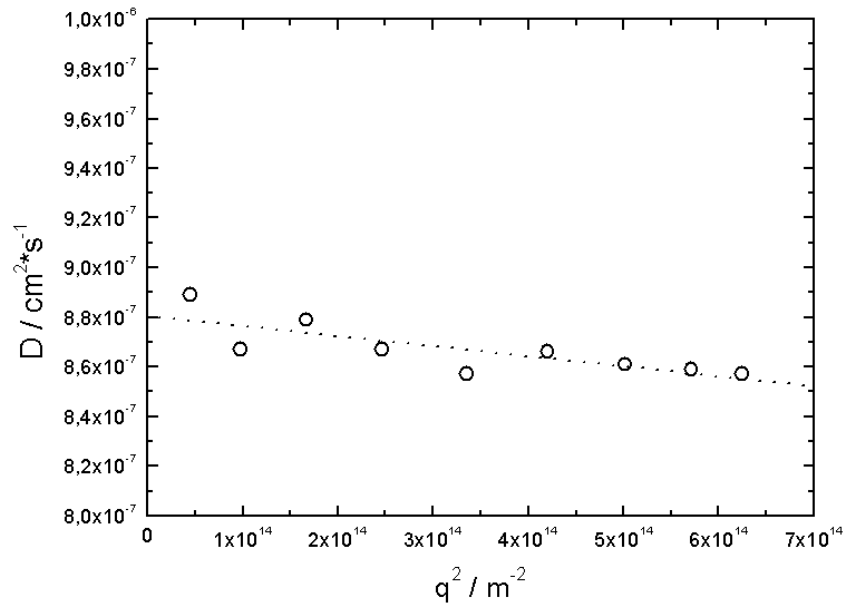


Abbildung 82: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von q^2 für Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung bei 0.9 g/L.

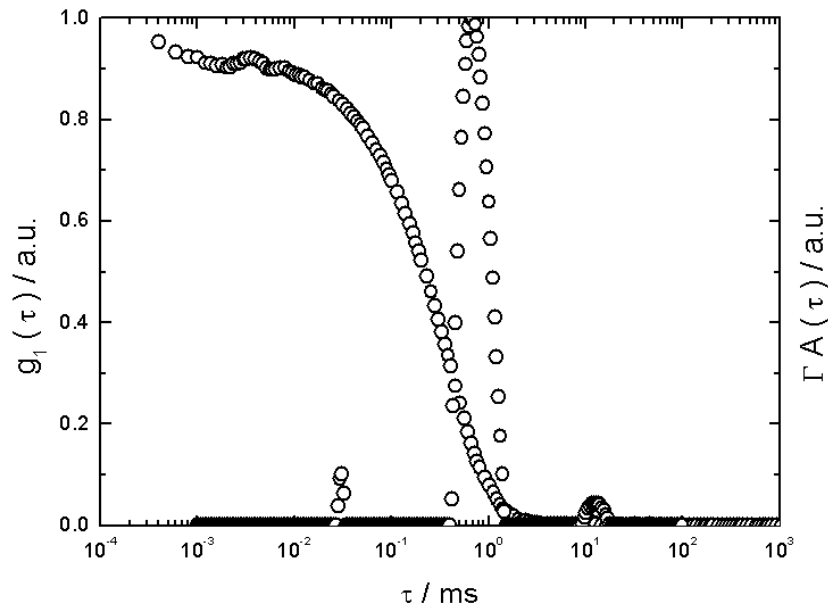


Abbildung 83: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Diaminobenzidin in wässriger Lösung bei $\theta = 105^\circ$, $pH = 4$ und 0.4 g/L

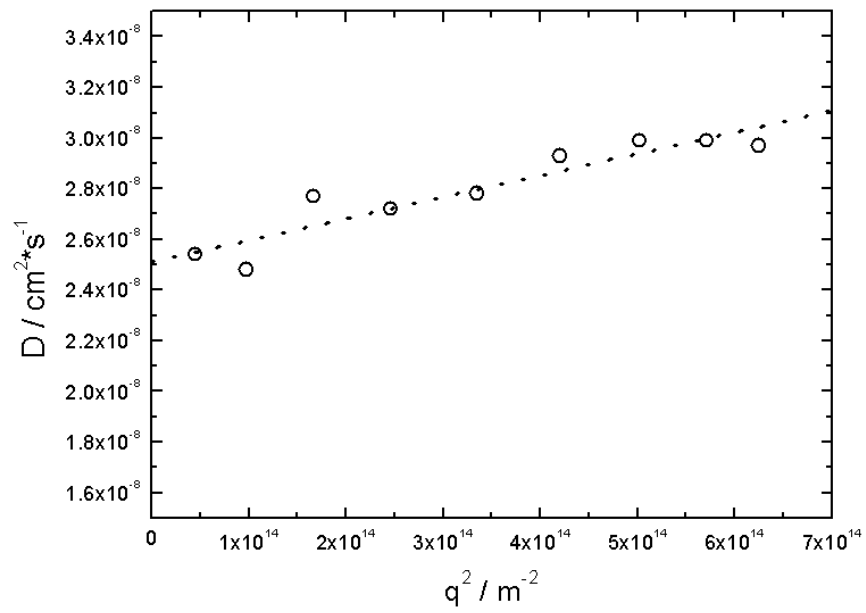


Abbildung 84: Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit von q^2 von Diaminobenzidin in wässriger Lösung bei $pH = 4$ und 0.4 g/L

C Abbildungen und Tabellen zu 6.3

Tabelle 7: Hydrodynamische Radien für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung

λ	Hydrodynamischer Radius R_H / nm		
	$c_p = 0.25$ g/L	$c_p = 0.5$ g/L	$c_p = 1$ g/L
Copolymer	8.17 ± 0.42	7.82 ± 0.40	8.57 ± 0.83
4	204 ± 23	155 ± 8	142 ± 11
3	-	160 ± 5	145 ± 45
2	105 ± 2	139 ± 12	101 ± 6
1	146 ± 3	129 ± 4	96.8 ± 2.5
0.5	95.8 ± 2.2	118 ± 6	-
0.25	115 ± 5	-	-

Tabelle 8: Trägheitsradius für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung

λ	Trägheitsradius R_g / nm		
	$c_p = 0.25$ g/L	$c_p = 0.5$ g/L	$c_p = 1$ g/L
4	123 ± 11	109 ± 2	103 ± 2
3	-	109 ± 3	-
2	86.8 ± 3.6	103 ± 3	79.8 ± 2.0
1	116 ± 2	98.1 ± 2.2	77.7 ± 1.7
0.5	72.3 ± 0.7	93.3 ± 2.3	-
0.25	88.2 ± 1.0	-	-

Tabelle 9: Ergebnisse aus dem Sedimentationsgeschwindigkeitsexperiment für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung.

λ	s / S
4	14.15
2	15.16
1	3.24
0.5	12.13
0.33	12.13

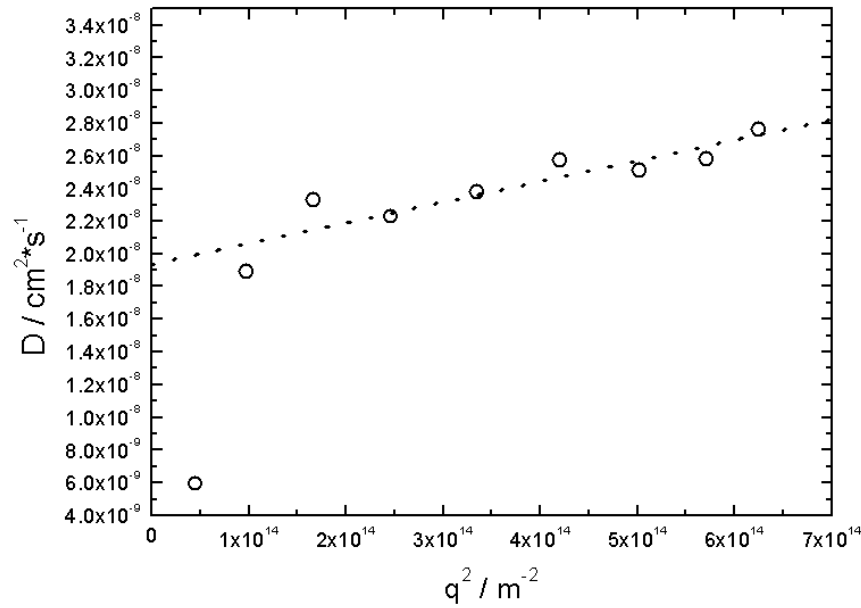


Abbildung 85: Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit von q^2 für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5$ g/L und $\lambda = 0.5$.

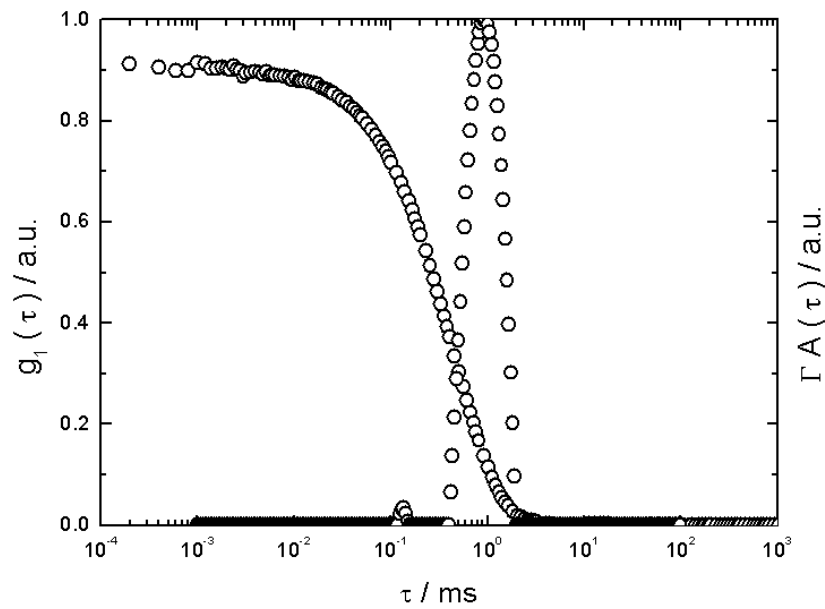


Abbildung 86: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5$ g/L, $\lambda = 0.5$ und $\theta = 105^\circ$

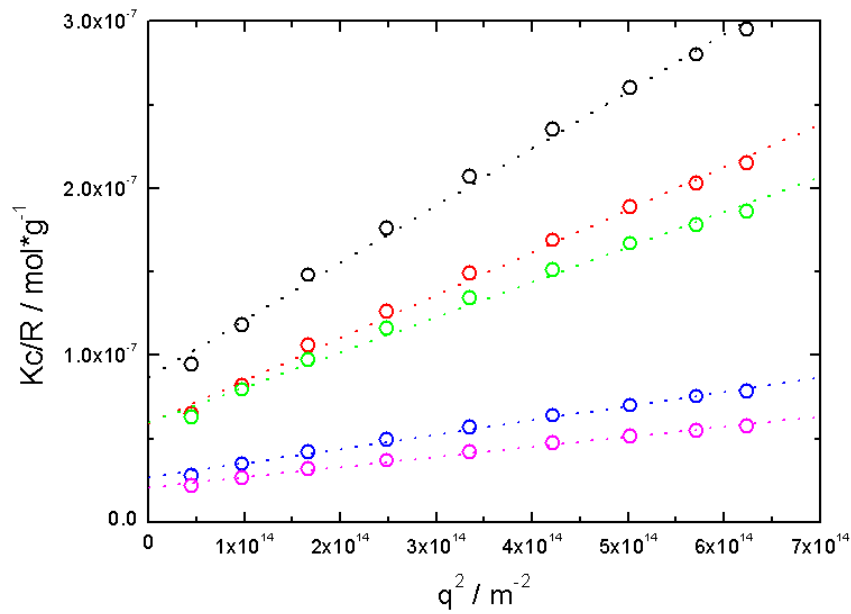


Abbildung 87: Zimm-Plot von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung bei 0.5 g/L und verschiedenen Ladungsverhältnissen. $\lambda = 4$ (schwarz), $\lambda = 3$ (rot), $\lambda = 2$ (grün), $\lambda = 1$ (blau), $\lambda = 0.5$ (rosa)

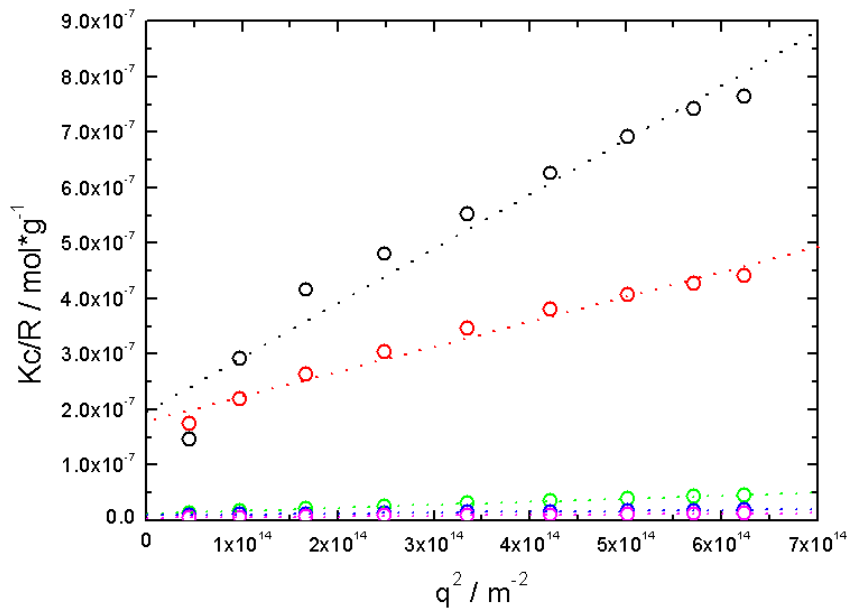


Abbildung 88: Zimm-Plot von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 7$ -Pufferlösung bei 0.25 g/L und verschiedenen Ladungsverhältnissen. $\lambda = 4$ (schwarz), $\lambda = 2$ (rot), $\lambda = 1$ (grün), $\lambda = 0.5$ (blau), $\lambda = 0.25$ (rosa)

Tabelle 10: Hydrodynamische Radien für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 6$ -Pufferlösung

λ	Hydrodynamischer Radius R_H / nm	
	$c_p = 0.5$ g/L	$c_p = 1$ g/L
Copolymer	7.67 ± 0.25 ; 118 ± 4	7.03 ± 0.10 ; 109 ± 5
4	87.5 ± 5.0	65.2 ± 2.5
3	92.1 ± 2.0	-
2	85.0 ± 2.1	89.2 ± 1.7
1	109 ± 1.5	103 ± 6

Tabelle 11: Trägheitsradius für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 6$ -Pufferlösung

λ	Trägheitsradius R_g / nm	
	$c_p = 0.5$ g/L	$c_p = 1$ g/L
4	102 ± 1	95.0 ± 1.2
3	100 ± 0.4	-
2	92.9 ± 1.0	117 ± 1
1	125 ± 1	111 ± 0.4

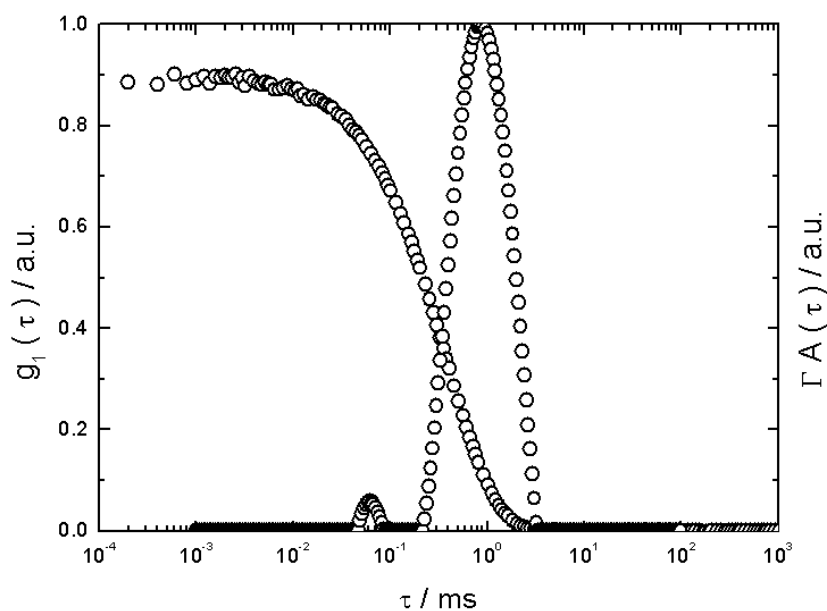


Abbildung 89: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 6$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5$ g/L, $\lambda = 1$ und $\theta = 105^\circ$

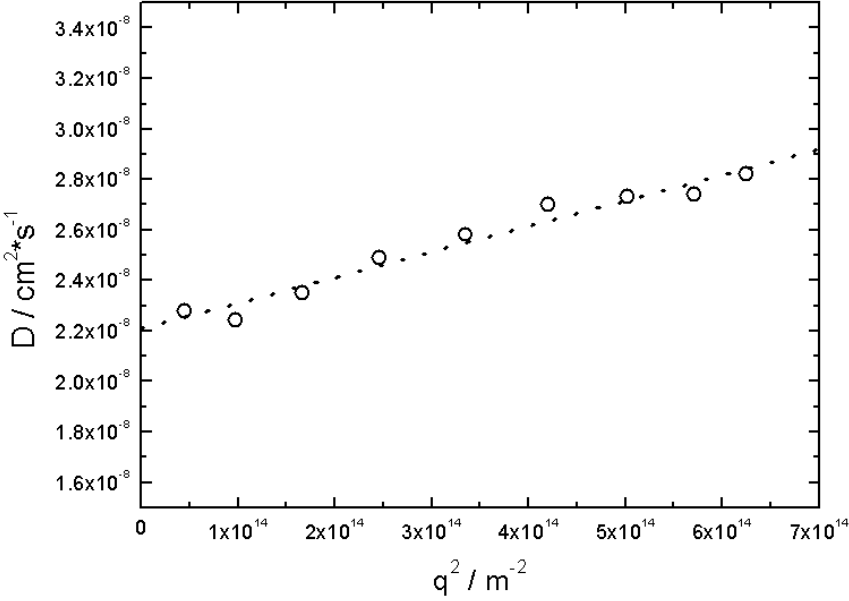


Abbildung 90: Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit von q^2 für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Diaminobenzidin in $pH = 6$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5 \text{ g/L}$ und $\lambda = 1$.

D Abbildungen und Tabellen zu 6.4

Tabelle 12: Hydrodynamische Radien für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung

λ	Hydrodynamischer Radius R_H / nm		
	$c_p = 0.5$ g/L	$c_p = 1$ g/L	$c_p = 2$ g/L
Copolymer	7.82 ± 0.40	8.57 ± 0.83	7.87 ± 0.32
4	6.20 ± 0.24	6.07 ± 0.12	7.27 ± 0.10
2	51.6 ± 0.9	61.7 ± 1.2	122 ± 6
1	63.3 ± 1.6	75.3 ± 1.2	90.1 ± 2.2
0.5	66.5 ± 1.4	70.3 ± 0.6	116 ± 7
0.33	67.5 ± 0.6	-	-
0.25	67.8 ± 0.9	-	-

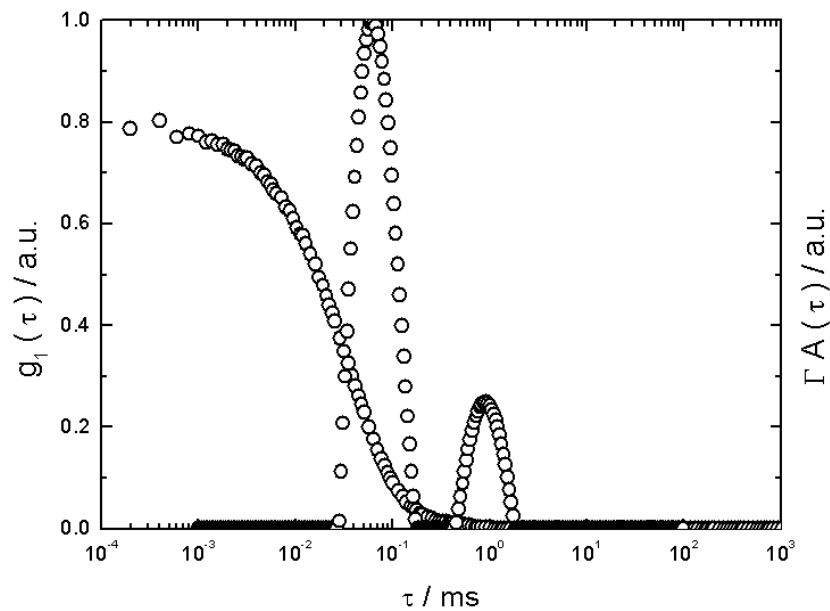


Abbildung 91: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5$ g/L, $\lambda = 4$ und $\theta = 105^\circ$

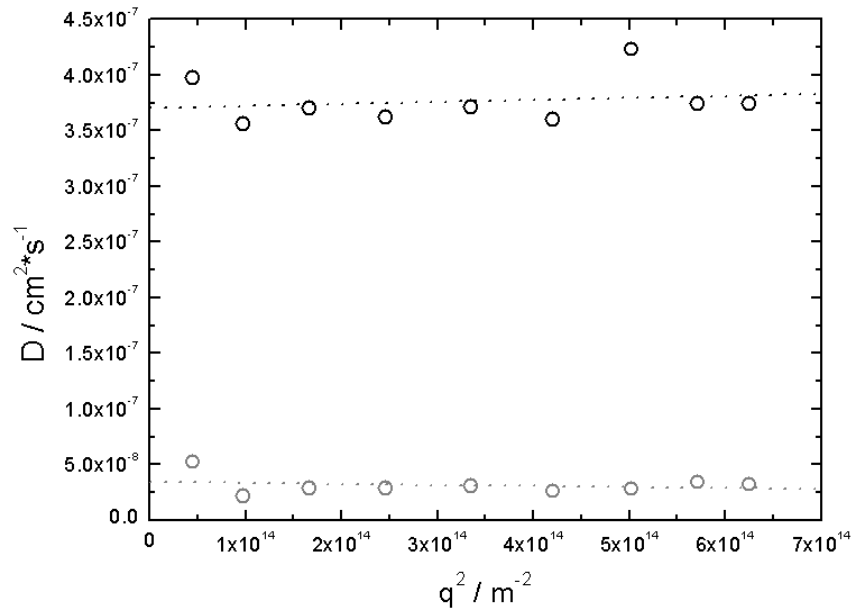


Abbildung 92: Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit von q^2 für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5$ g/L und $\lambda = 4$.

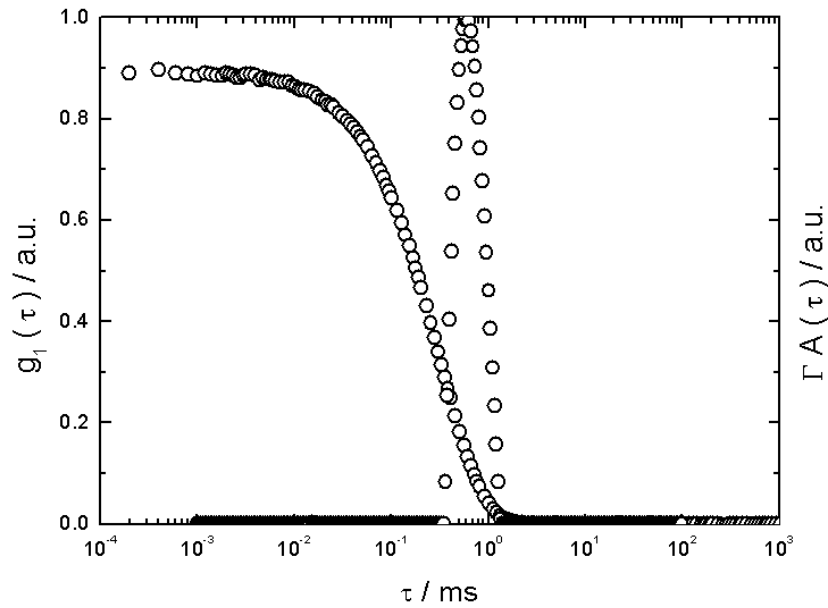


Abbildung 93: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5$ g/L, $\lambda = 0.5$ und $\theta = 105^\circ$

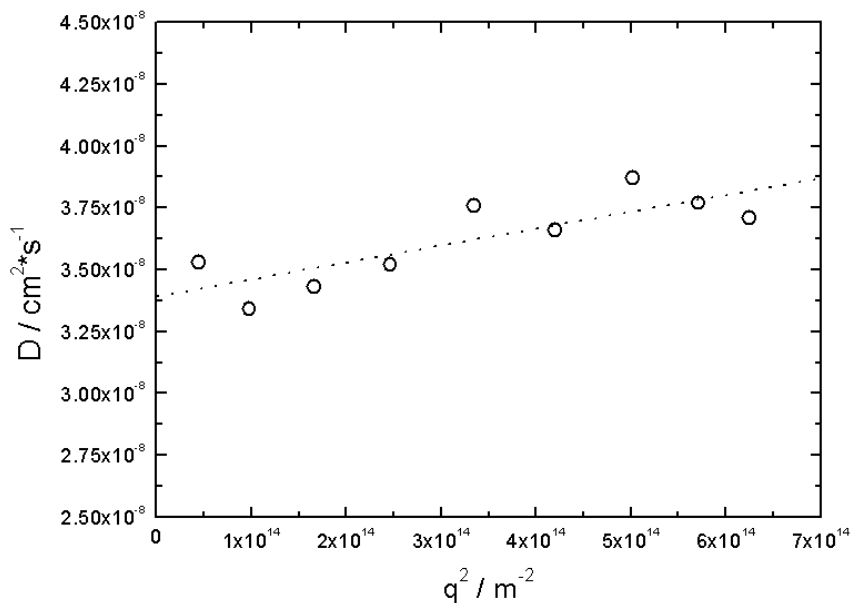


Abbildung 94: Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit von q^2 für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5$ g/L und $\lambda = 0.5$.

Tabelle 13: Trägheitsradius für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung

λ	Trägheitsradius R_g / nm		
	$c_p = 0.5$ g/L	$c_p = 1$ g/L	$c_p = 2$ g/L
2	46.2 ± 0.4	51.4 ± 0.5	55.0 ± 0.8
1	58.6 ± 1.0	65.6 ± 0.3	49.6 ± 0.4
0.5	55.7 ± 0.2	49.6 ± 0.9	28.0 ± 0.5
0.33	50.3 ± 0.6	-	-
0.25	48.9 ± 0.6	-	-

Tabelle 14: Radien für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung. R_g und R aus der Kleinwinkelneutronenstreuung, R_H aus dynamischen Lichtstreuung

λ	R_g / nm	R / nm	R_H / nm
Copolymer	5.55 ± 0.11	-	7.87 ± 0.32
4	7.49 ± 0.45	-	7.27 ± 0.10
2	33.0 ± 0.3	53.4	122 ± 6
1	46.3 ± 0.3	70.5	90.1 ± 2.2
0.5	51.6 ± 0.3	77.5	116 ± 7

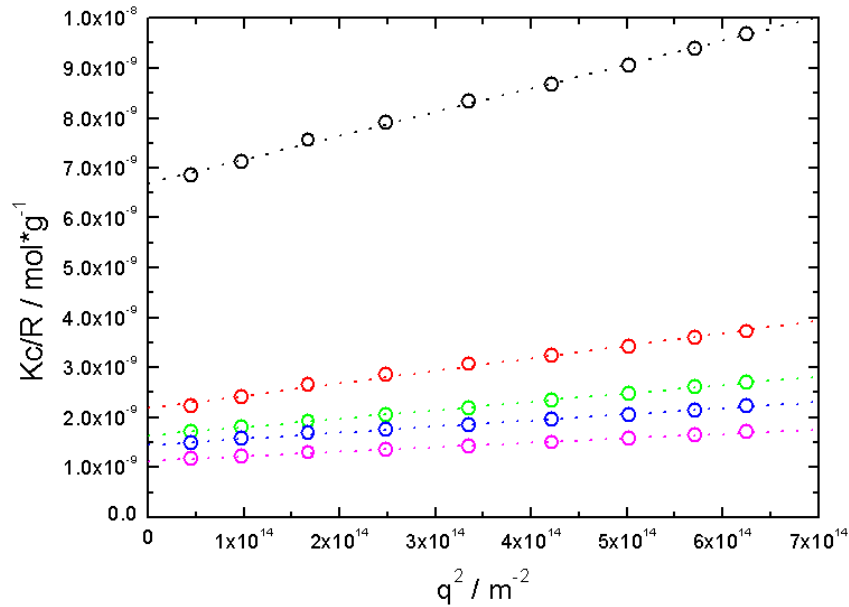


Abbildung 95: Zimm-Plot von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung bei 0.5 g/L und verschiedenen Ladungsverhältnissen. $\lambda = 2$ (schwarz), $\lambda = 1$ (rot), $\lambda = 0.5$ (grün), $\lambda = 0.33$ (blau), $\lambda = 0.25$ (rosa)

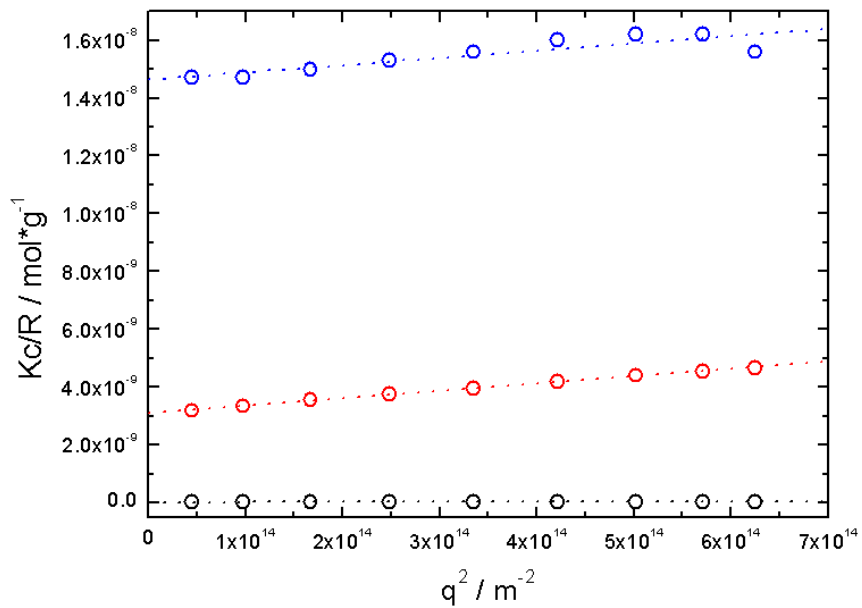


Abbildung 96: Zimm-Plot von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung bei 2 g/L und verschiedenen Ladungsverhältnissen. $\lambda = 2$ (schwarz), $\lambda = 1$ (rot), $\lambda = 0.5$ (blau)

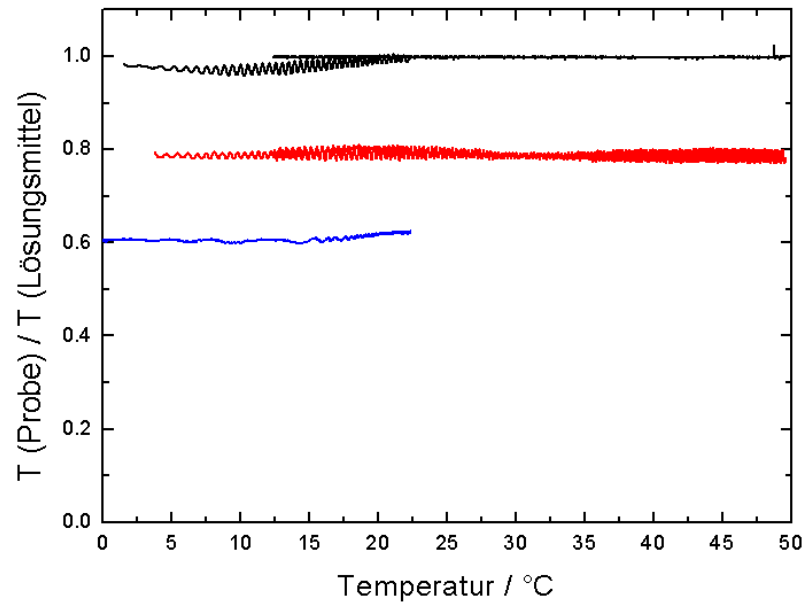


Abbildung 97: Messung der Transmission (normiert auf den Lösungsmittelwert) in Abhängigkeit von der Temperatur von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung. $c_p = 0.5 \text{ g/L}$ $\lambda = 4$ (schwarz), $c_p = 0.5 \text{ g/L}$ $\lambda = 0.5$ (rot), $c_p = 2 \text{ g/L}$ $\lambda = 2$ (blau)

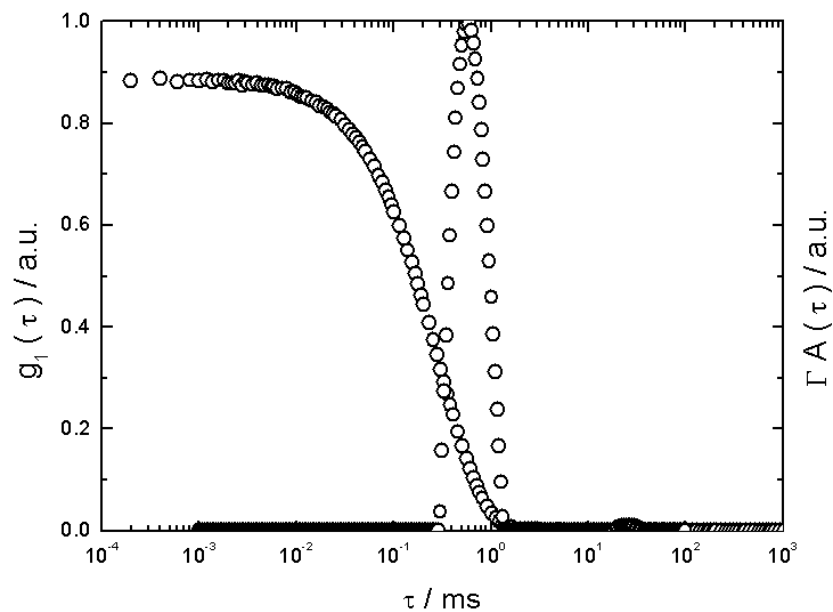


Abbildung 98: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5 \text{ g/L}$, $\lambda = 0.5$ und $\theta = 105^\circ$

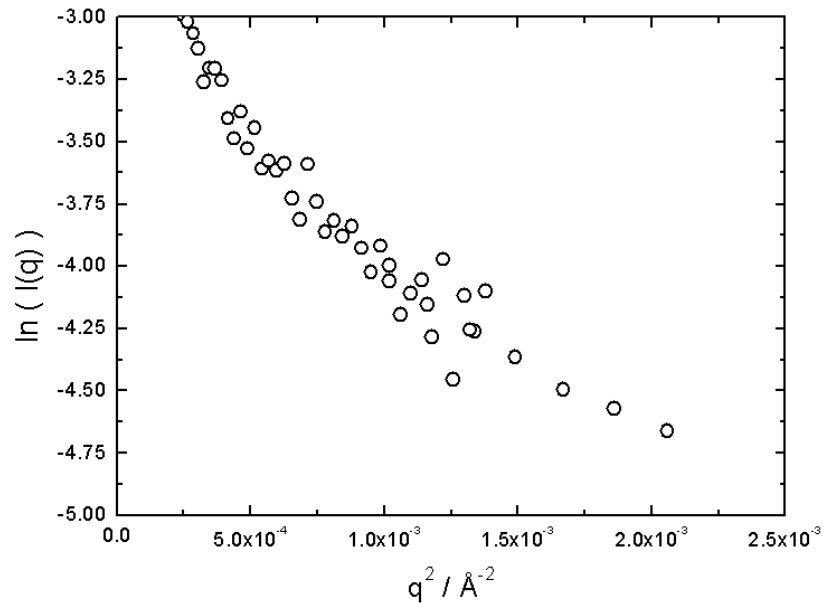


Abbildung 99: Guinier-Plot aus der Kleinwinkelneutronenstreuung für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in $pH = 7$ -Pufferlösung (deutert) bei $c_p = 2$ g/L

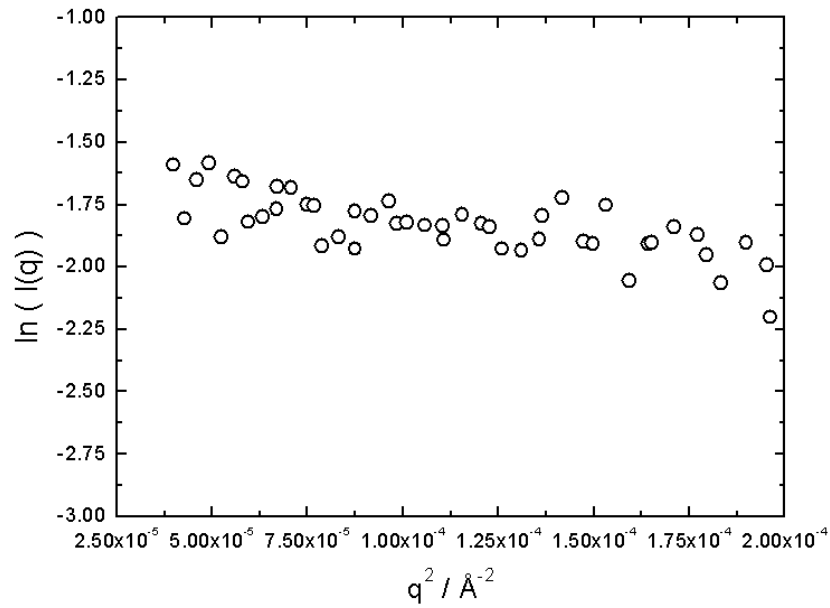


Abbildung 100: Guinier-Plot aus der Kleinwinkelneutronenstreuung für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung (deutert) bei $c_p = 2$ g/L und $\lambda = 4$

Tabelle 15: Hydrodynamische Radien für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung

λ	Hydrodynamischer Radius R_H / nm			
	$c_p = 0.25$ g/L	$c_p = 0.5$ g/L	$c_p = 1$ g/L	$c_p = 2$ g/L
Copolymer	7.46 ± 0.32 ; 138 ± 5	7.67 ± 0.27 ; 118 ± 4	7.03 ± 0.12 ; 104 ± 5	6.50 ± 0.23 ; 163 ± 10
8	-	30.9 ± 0.6	-	35.5 ± 0.2
4	36.7 ± 0.3	34.1 ± 0.03	33.8 ± 0.1	34.7 ± 0.3
3	-	40.2 ± 0.4	-	-
2	99.1 ± 4.2	82.6 ± 2.3	58.5 ± 1.8	55.7 ± 1.5
1	76.8 ± 0.7	71.0 ± 0.7	49.3 ± 1.4	46.2 ± 0.8
0.5	70.2 ± 0.7	69.7 ± 0.5	54.3 ± 0.7	54.2 ± 0.6
0.33	73.7 ± 1.1	74.2 ± 0.6	-	-
0.25	67.4 ± 1.7	61.7 ± 1.0	62.2 ± 0.4	-

Tabelle 16: Trägheitsradius für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung

λ	Trägheitsradius R_g / nm			
	$c_p = 0.25$ g/L	$c_p = 0.5$ g/L	$c_p = 1$ g/L	$c_p = 2$ g/L
8	-	23.8 ± 0.6	-	21.5 ± 0.6
4	31.6 ± 0.9	25.4 ± 0.8	19.6 ± 1.3	20.7 ± 0.3
3	-	35.3 ± 0.7	-	-
2	101 ± 1	79.1 ± 2.0	43.2 ± 1.1	38.4 ± 1.1
1	69.3 ± 1.0	64.3 ± 0.9	32.3 ± 1.0	17.8 ± 1.2
0.5	61.8 ± 1.0	55.0 ± 0.9	27.1 ± 0.9	12.7 ± 1.5
0.33	54.8 ± 0.7	49.6 ± 0.6	-	-
0.25	50.7 ± 0.9	39.0 ± 0.7	27.1 ± 1.0	-

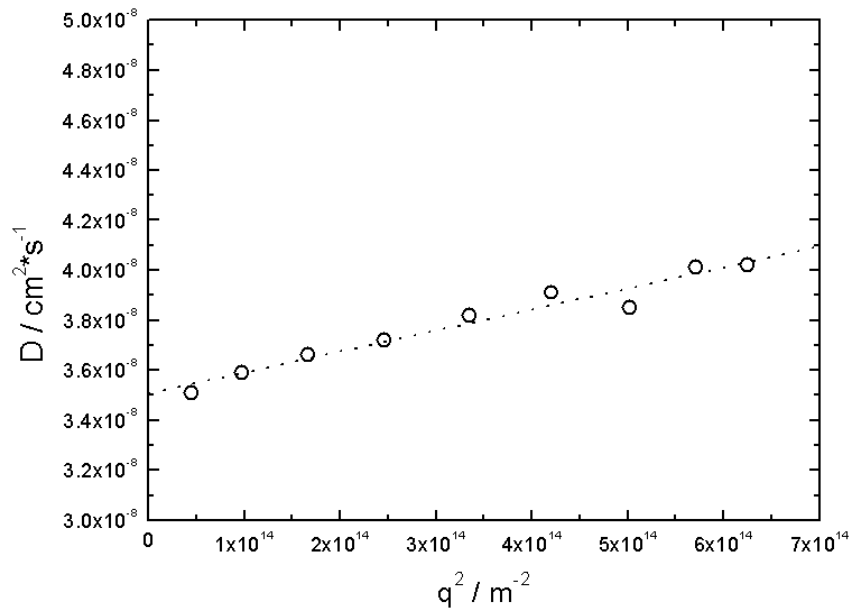


Abbildung 101: Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit von q^2 für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5$ g/L und $\lambda = 0.5$.

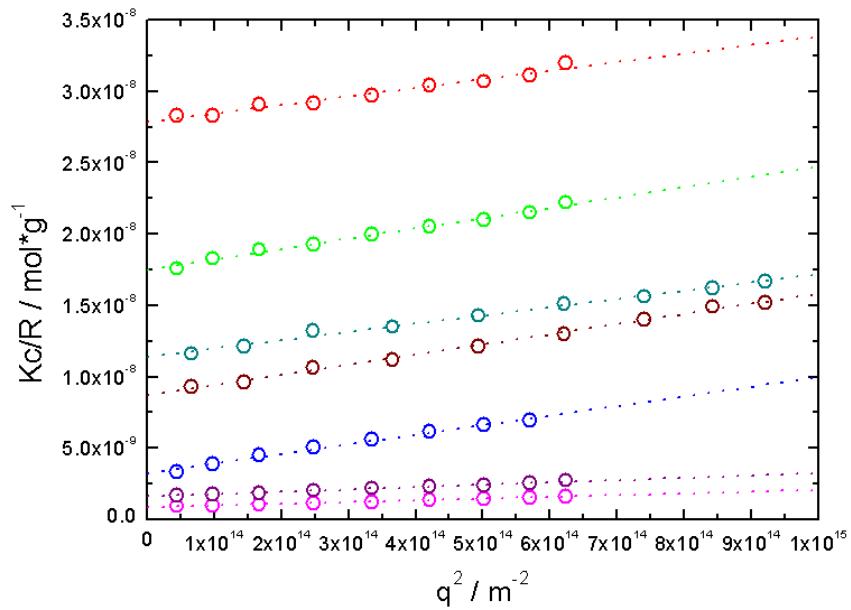


Abbildung 102: Zimm-Plot von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 7$ -Pufferlösung bei 0.5 g/L und verschiedenen Ladungsverhältnissen. $\lambda = 8$ (schwarz), $\lambda = 4$ (rot), $\lambda = 3$ (grün), $\lambda = 2$ (blau), $\lambda = 1$ (rosa), $\lambda = 0.5$ (violett), $\lambda = 0.33$ (weinrot), $\lambda = 0.25$ (türkis)

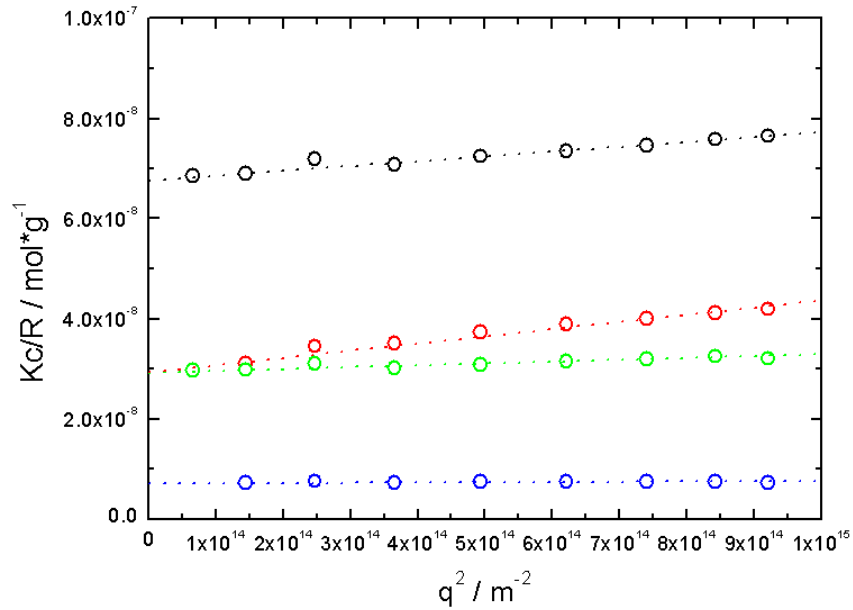


Abbildung 103: Zimm-Plot von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung bei 2 g/L und verschiedenen Ladungsverhältnissen. $\lambda = 4$ (schwarz), $\lambda = 2$ (rot), $\lambda = 1$ (grün), $\lambda = 0.5$ (blau)

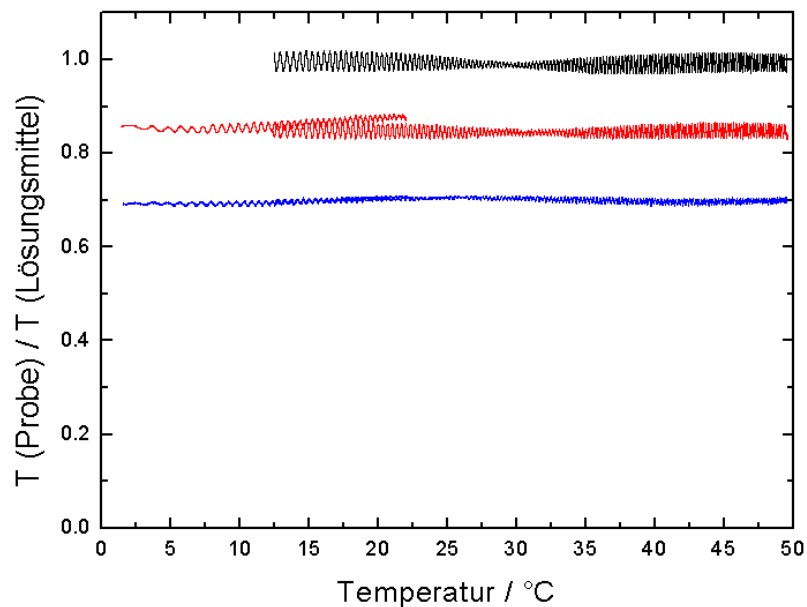


Abbildung 104: Messung der Transmission (normiert auf den Lösungsmittelwert) in Abhängigkeit von der Temperatur von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung. $c_p = 0.5$ g/L $\lambda = 4$ (schwarz), $c_p = 0.5$ g/L $\lambda = 0.5$ (rot), $c_p = 1$ g/L $\lambda = 0.5$ (blau)

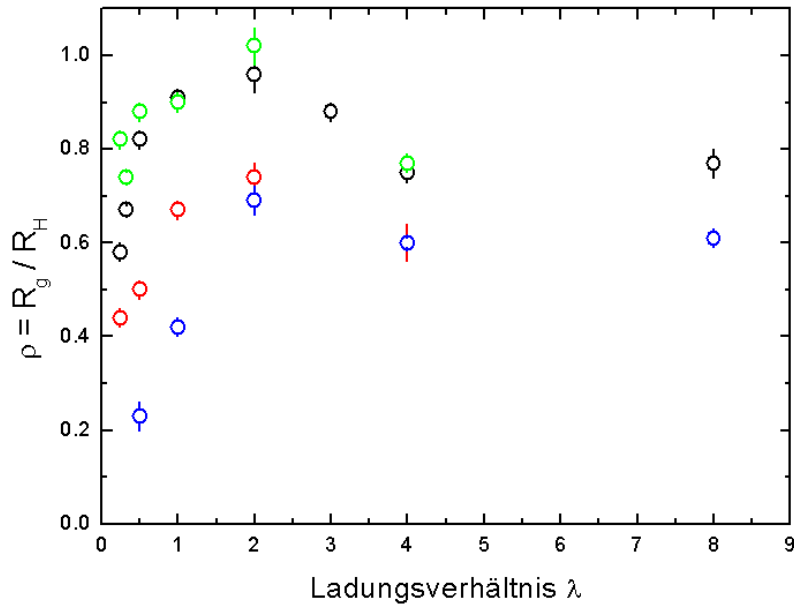


Abbildung 105: $\frac{R_g}{R_H}$ -Verhältnis in Abhängigkeit vom Ladungsverhältnis für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. $c_p = 0.25$ g/L (grün), $c_p = 0.5$ g/L (schwarz), $c_p = 1$ g/L (rot), $c_p = 2$ g/L (blau)

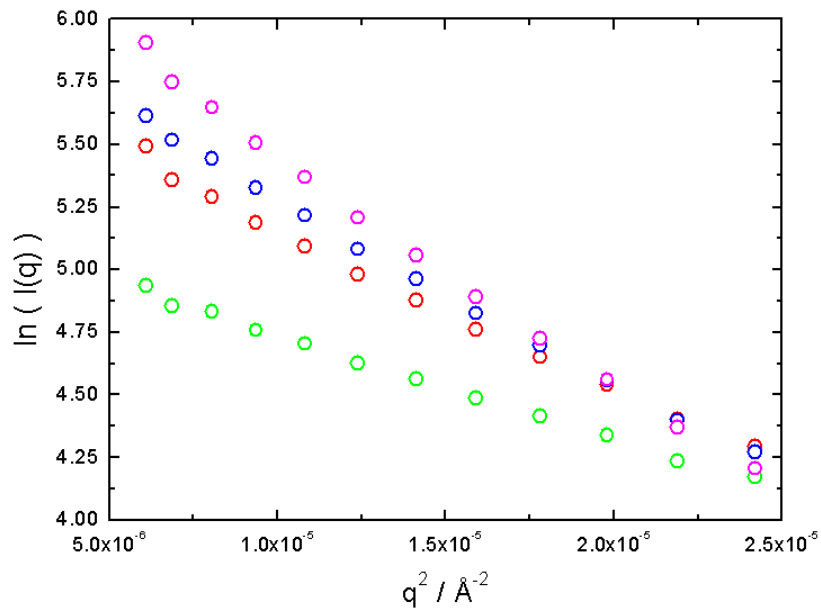


Abbildung 106: Guinier-Plots aus der Kleinwinkelneutronenstreuung für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung (deutertiert) bei $c_p = 2$ g/L und verschiedenen Ladungsverhältnissen. $\lambda = 4$ (rot), $\lambda = 2$ (grün), $\lambda = 1$ (blau), $\lambda = 0.5$ (rosa)

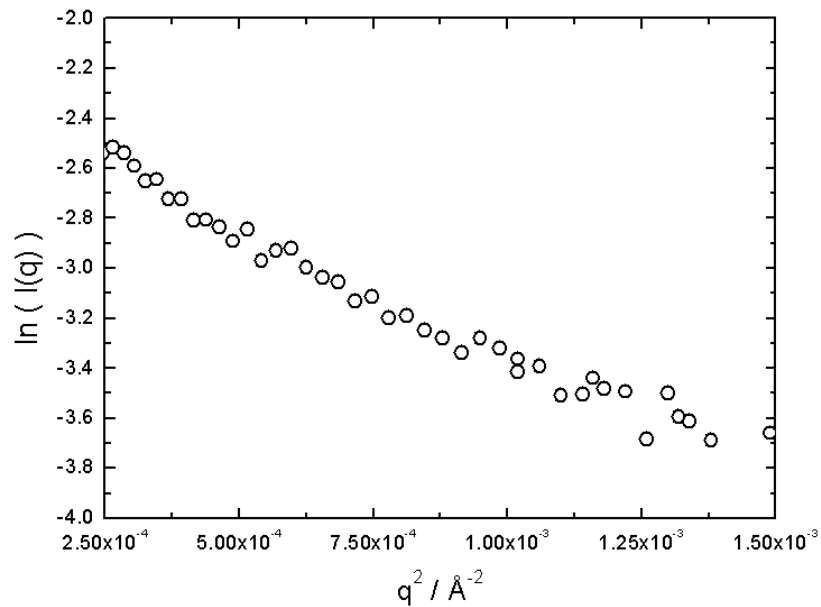


Abbildung 107: Guinier-Plot aus der Kleinwinkelneutronenstreuung für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure in $pH = 6$ -Pufferlösung (deutert) bei $c_p = 2 \text{ g/L}$

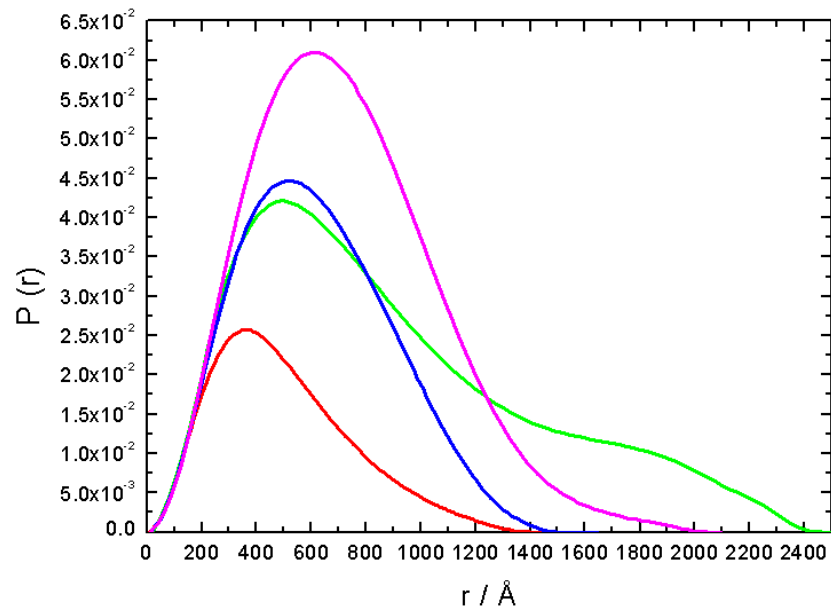


Abbildung 108: Paarverteilungsfunktionen aus der Kleinwinkelneutronenstreuung für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung (deutert) bei $c_p = 2 \text{ g/L}$ und verschiedenen Ladungsverhältnissen. $\lambda = 4$ (rot), $\lambda = 2$ (grün), $\lambda = 1$ (blau), $\lambda = 0.5$ (rosa)

Tabelle 17: Radien für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G4 in $pH = 6$ -Pufferlösung. R_g und R aus der Kleinwinkelneutronenstreuung, R_H aus dynamischen Lichtstreuung

λ	R_g / nm	R / nm	R_H / nm
Copolymer	5.44 ± 0.06	-	$6.50 \pm 0.23; 163 \pm 10$
4	35.3 ± 0.3	66.0	34.7 ± 0.3
2	43.9 ± 0.5	118.8	55.7 ± 1.5
1	47.2 ± 0.3	71.0	46.2 ± 0.8
0.5	52.6 ± 0.4	96.6	54.2 ± 0.6

Tabelle 18: Hydrodynamischer Radius für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimere G0 und G2 in $pH = 6$ -Pufferlösung

λ	Hydrodynamischer Radius R_H / nm	
	Polyamidoamin-Dendrimer G0; $c_p = 0.5 \text{ g/L}$	Polyamidoamin-Dendrimer G2; $c_p = 0.5 \text{ g/L}$
Copolymer	$7.67 \pm 0.27; 118 \pm 4$	$7.67 \pm 0.27; 118 \pm 4$
8	$6.27 \pm 0.41; 101 \pm 8$	30.0 ± 0.3
4	84.1 ± 1.3	34.1 ± 0.3
2	66.3 ± 1.0	64.8 ± 0.6
1	56.4 ± 0.9	64.6 ± 1.9
0.5	49.8 ± 0.6	66.0 ± 1.7
0.25	54.1 ± 0.9	58.3 ± 1.2

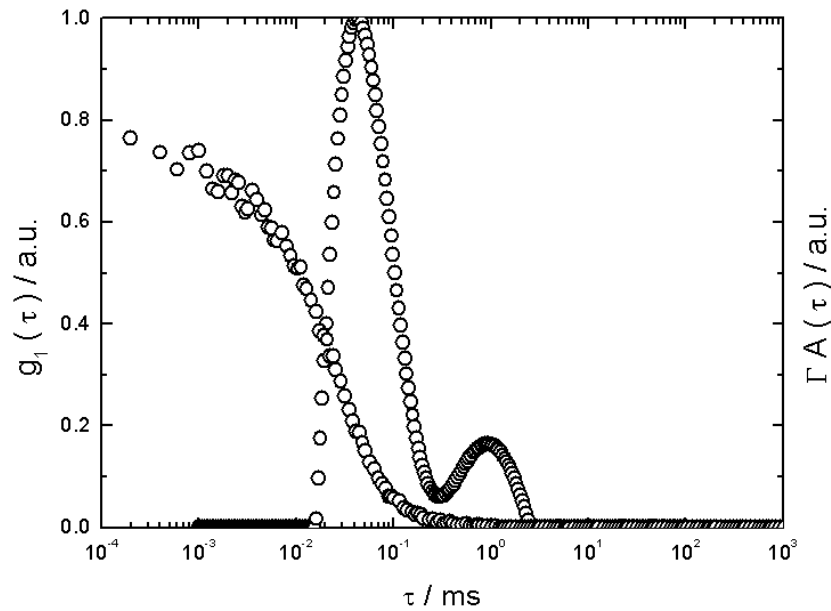


Abbildung 109: Korrelationsfunktion und Relaxationszeitverteilung von Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G0 in $pH = 6$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5 \text{ g/L}$, $\lambda = 8$ und $\theta = 105^\circ$

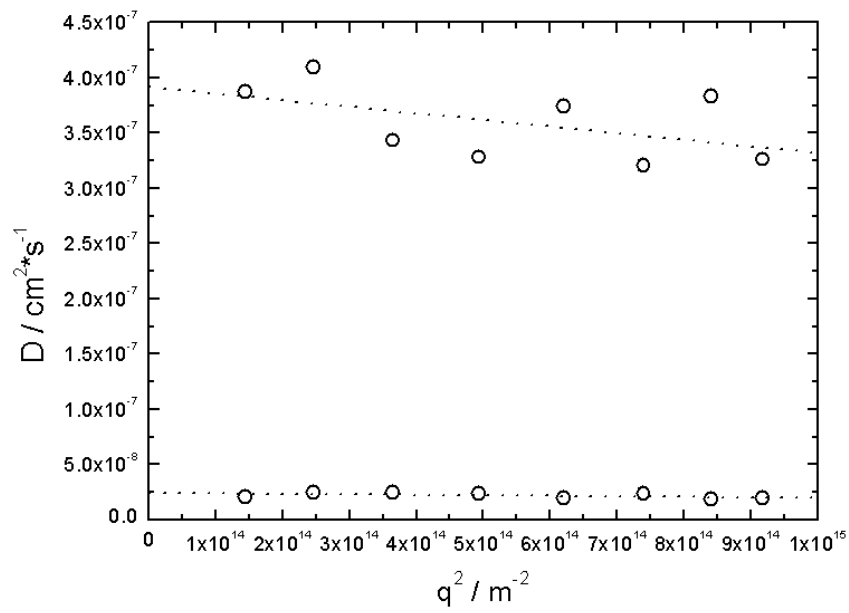


Abbildung 110: Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit von q^2 für Polyethylenoxid-b-methacrylsäure und Polyamidoamin-Dendrimer G0 in $pH = 6$ -Pufferlösung bei $c_p = 0.5 \text{ g/L}$ und $\lambda = 8$.