



Topologisch kontrollierte Interpolyelektrolytkomplexe aus kettensteifen Polyelektrolyten – Einfluss von Polykation, Lösungsmittel und Protonierungsgleichgewicht

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

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

Korinna Krohne

geb. in Mainz

Mainz 2011

Zusammenfassung

Interpolyelektrolytkomplexe bilden sich spontan bei Mischung von Lösungen entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte. Dabei sind die Haupttriebkkräfte der Entropiegewinn durch die Freisetzung von niedermolekularen Gegenionen sowie die elektrostatischen Wechselwirkungen. In der letzten Zeit sind sie aufgrund ihrer zahlreichen biologischen und technischen Anwendungen in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses gerückt. Vor allem die Anwendung von Komplexen aus DNA und kationischen Polyelektrolyten in der nonviralen Gentherapie wird vielfältig diskutiert.

In dieser Arbeit wird eine Polystyrolsulfonat-Bürste mit einer Pfropfdichte von 100 % mit einem kationischen Tensid komplexiert und der Komplex in verschiedenen organischen Lösungsmitteln charakterisiert. Dabei zeigt sich eine signifikante Abhängigkeit des Lösungsverhaltens von der Art und der Konzentration zugesetzter Salze. Dieser Polyelektrolyt-Tensid-Komplex wird anschließend als vereinfachtes Modellsystem für die Komplexierung von DNA verwendet. Als kationische Komponente dient zunächst ein kommerzielles PAMAM-Dendrimer der 5. Generation. Dabei steht die Erhaltung der zylindrischen Topologie der anionischen Polyelektrolytbürste in den gebildeten Komplexen im Vordergrund. Durch Variation des Lösungsmittels und des Protonierungsgleichgewichts werden die experimentellen Bedingungen eingegrenzt, bei denen eine solche topologische Kontrolle möglich ist. Es zeigt sich, dass durch die Verwendung von aprotischen organischen Lösungsmitteln gute Erfolge erzielt werden können. Des Weiteren wird das Komplexierungsverhalten stark durch den Zusatz einer Säure oder einer Base beeinflusst, sodass eine topologische Kontrolle mit einem großen Überschuss einer organischen Base auch in protischen Lösungsmitteln wie Wasser und Methanol möglich wird. Anschließend wird das gleiche Polyanion noch mit einer geschützten Polylysin-Bürste in DMF komplexiert, was zur Bildung von kinetisch kontrollierten Aggregaten führt. Die Bildung dieser Aggregate kann durch den Zusatz eines großen Überschusses an Base verhindert werden und es werden zylindrische Komplexe erhalten, die nur aus einer Polylysin-Bürste bestehen.

Abstract

Interpolyelectrolyte complexes form spontaneously upon mixing of solutions of oppositely charged polyelectrolytes. The main driving forces are the gain of entropy because of the release of the small counterions as well as the electrostatic interactions. In the last time interpolyelectrolyte complexes have gained lots of scientific interest because of their biological and mechanical applications. First of all complexes between DNA and cationic polyelectrolytes provide promising applications in the nonviral gene therapy.

In this thesis a polystyrenesulfonate brush with a grafting density of 100 % is complexed with cationic surfactant. This complex is characterized in different organic solvents. A significant dependence of the solubility properties on the type and the concentration of an added salt is found.

The polystyrenesulfonate brush surfactant complex is then used as a simplified model system for the complexation of DNA. A commercially available PAMAM dendrimer of the 5th generation is initially used as cationic component. The aim is the maintenance of the cylindrical topology of the anionic component within the complexes. The solvent and the protonation equilibrium are varied to find the experimental conditions under which a topological control is possible. The results indicate that topological control is possible in polar aprotic solvents. Furthermore the complexation behaviour is significantly influenced by the addition of an acid or a base. With a large excess of a base topological control is even possible in protic solvents as methanol or water.

Afterwards the complexation of the same polyanion with a protected polylysine brush in DMF is described, which leads to the formation of kinetically controlled complexes. The formation of big aggregates can be prevented by the addition of a large excess of a base. The result is the formation of cylindrical complexes which consist of only one polylysine brush.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Zielsetzung	4
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
2.1	Polyelektrolyte	5
2.2	Lichtstreuung an Polyelektrolyten	5
2.3	Slow Mode	6
2.4	Manning-Gegenionen Kondensation	7
2.5	Der Donnan-Effekt	9
2.6	Zylindrische Bürstenpolymere	10
2.7	Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe	11
2.8	Interpolyelektrolytkomplexe	13
2.9	Dendrimere	21
3	MESSMETHODEN	25
3.1	Grundlagen der Lichtstreuung	25
3.1.1	Statische Lichtstreuung	26
3.1.2	Dynamische Lichtstreuung	29
3.1.3	Das Rho-Verhältnis	32
3.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	33
3.3	Zeta-Potential	36
4	POLYELEKTROLYT-BÜRSTEN-TENSIDKOMPLEXE	39
4.1	Synthese und Charakterisierung des Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensidkomplexes	40
4.2	Der Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensidkomplex in organischen Lösungsmitteln	46
4.2.1	Zeitabhängiges Streuverhalten von PMMPSS-C ₁₂ in DMF und in Methanol	46
4.2.2	Titration von PMMPSS-C ₁₂ gegen verschiedene Salze in DMF, NMF und Methanol	52
4.3	Zusammenfassung von Kapitel 4	60
5	INTERPOLYELEKTROLYTKOMPLEX-BILDUNG	61
5.1	Variation der Ladungsdichte durch die Verwendung von Copolymeren	64
5.1.1	Komplexierung von teilweise quarternisiertem PVP mit PMMPSS-C ₁₂	66
5.1.2	Komplexierung von einem statistischen Copolymer (PMMA-PVPQ-C ₁₂) mit PMMPSS-C ₁₂	69
5.2	Komplexierung von PMMPSSC ₁₂ mit G5-PAMAM	73
5.2.1	Komplexierung von PMMPSS-C ₁₂ mit G5-PAMAM in Methanol	74
5.2.2	Komplexierung von PMMPSS-C ₁₂ mit G5-PAMAM in <i>N</i> -Methylformamid (NMF)	80

5.2.3	Komplexierung von PMMPSS-C ₁₂ mit G5-PAMAM in <i>N</i> -Methylformamid unter Zugabe von Trifluoressigsäure	89
5.2.4	Komplexierung von PMMPSS-C ₁₂ mit G5-PAMAM in Methanol unter Zugabe von Triethylamin	93
5.2.5	Komplexierung von PMMPSS mit G5-PAMAM in Wasser mit Dimethylaminoethanol	98
5.2.6	Zusammenfassung von Kapitel 5.2	111
5.3	Komplexierung der geschützten PLL-Bürste mit PMMPSS-C₁₂ in DMF	113
5.3.1	Komplexierung von PMMPSS-C ₁₂ mit PLL in DMF unter Zusatz von Triethylamin	116
5.3.2	Zusammenfassung von Kapitel 5.3	124
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	125
6.1	Zusammenfassung	125
6.2	Ausblick	128
	ANHANG	129
A	Synthesen	129
	Komplexierung von PMMPSS mit DTAB	129
	Komplexierung von PMMA-PVPQ mit SDS	129
	Dialyse	129
B	Synthese und Charakterisierung der verwendeten Polymere	129
	Synthese von PMMPSS	130
	Synthese und Charakterisierung von PVP47Q und dem Copolymer PMMA-PVPQ	131
	Charakterisierung von G5-PAMAM	134
	Synthese und Charakterisierung der geschützten PLL-Bürste	134
C	Konzentrationen und Zimm-Plots aus Kapitel 4.2	138
	Titrationen in Methanol	138
	Titrationen in DMF	140
	Titrationen in NMF	141
D	Konzentrationen bei der Interpolyelektrolytkomplexbildung	144
E	Probenpräparation	148
	Lichtstreuung	148
	AFM	149
F	Geräte und Materialien	149
	Statische Lichtstreuung	149
	Dynamische Lichtstreuung	149
	AFM	149
	Zeta-Potential-Messungen	149
	Bestimmung des Brechungsindex-Inkrement (dn/dc)	150
	Elementaranalysen	150
	Chemikalien	150
	ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	151
	DANKSAGUNG	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
	LEBENS LAUF	155
	LITERATUR	159

1 Einleitung

Interpolyelektrolytkomplexe, d. h. Aggregate aus positiv und negativ geladenen Polymeren, bilden sich spontan bei der Zusammengabe von Lösungen entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte. Haupttriebkkräfte sind dabei die elektrostatischen Wechselwirkungen sowie der Entropiegewinn aufgrund der Freisetzung der niedermolekularen Gegenionen^{1,2}. Viele Strukturen spielen beispielsweise bei der Ausbildung von Multilayern³ eine entscheidende Rolle. Bemerkenswert sind auch die medizinischen Anwendungen von Interpolyelektrolytkomplexen: Durch alternierende Abscheidung entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte auf einem kolloidalen, löslichen Templat hergestellte Nanocontainer werden zur kontrollierten und zielgerichteten Freisetzung von Pharmaka oder zum Schutz empfindlicher Substanzen wie Enzyme und Proteine verwendet^{4,5,6}. Im Focus des wissenschaftlichen Interesses stehen außerdem Komplexe zwischen kationischen Polyelektrolyten und DNA, von denen man sich Anwendungen im Bereich des chemoselektiven Wirkstofftransports⁷ oder in der nonviralen Gentherapie erhofft^{8,9,10,11}. Abbildung 1-1¹² veranschaulicht den Eintritt der DNA in die Zelle, wobei jedoch verschiedene Probleme auftreten¹³. Zunächst muss die DNA mit einem positiven Kation komplexiert werden, um sich an die negative Zellmembran anlagern zu können. Nachdem der DNA-Komplex in die Zelle eingetreten ist, muss die komplexierte DNA wieder freigesetzt werden, um in den Zellkern zu gelangen¹⁴. Hierfür ist eine kontrollierte Komplexbildung der DNA mit einem Polykation wünschenswert. Ideal wäre eine thermodynamisch kontrollierte Komplexbildung, da es sich dabei um einen reversiblen Prozess handelt, bei dem die DNA im Gleichgewicht gezielt wieder freigesetzt werden kann. Meist läuft die Interpolyelektrolytkomplex-Bildung jedoch kinetisch kontrolliert ab, was zur Bildung von großen Aggregaten führt, die aus vielen Molekülen beider Komponenten bestehen⁶⁰. Diese Komplexe sind nur bei sehr geringen Konzentrationen und über einen sehr kleinen Zusammensetzungsbereich löslich^{15,16}. Für eine effektive Transfektion wäre es jedoch praktikabel, wenn die Komplexe in jedem beliebigen Mischungsverhältnis der Ausgangskomponenten als definierte Strukturen zugänglich wären.

Da es sich bei DNA um ein kettensteifes Molekül mit einer definierten Form handelt, stellt sich hier auch die Frage, welchen Einfluss die Topologie der Ausgangskomponenten auf die Topologie der gebildeten Komplexe hat. Komplexe aus DNA und entgegengesetzt geladenen Polykationen weisen meist die üblichen kugelförmigen Nicht-Gleichgewichts-Strukturen auf. Lediglich die von Gössel et al. beschriebene Komplexierung von DNA mit dendritischen Polymeren stellt ein Beispiel für einen kontrollierten Komplexierungsprozess dar: In einem kleinen Konzentrations- und Zusammensetzungsbereich werden Komplexe gefunden, bei denen sich die DNA um den zylindrischen Kern „wickelt“⁶¹.

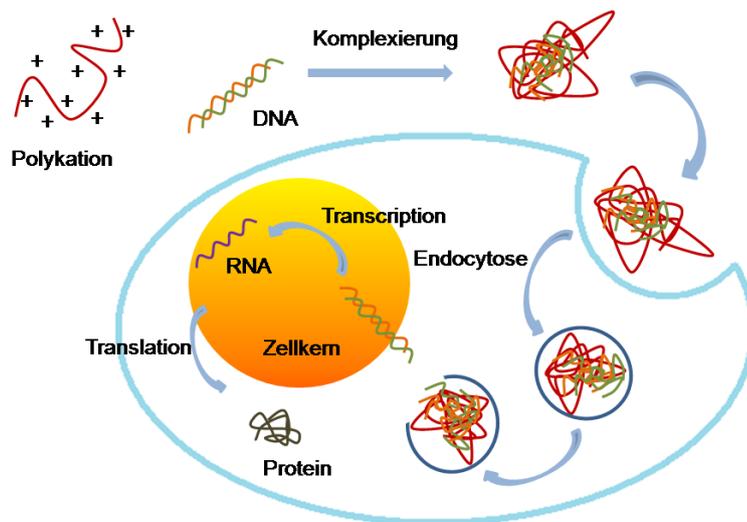


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung für den Eintritt der DNA in eine Zelle

Für eine fundamentale Untersuchung des Komplexbildungsmechanismus ist die DNA jedoch nur bedingt geeignet. Bei der Komplexbildung von DNA mit kationischen Tensiden stellte sich heraus, dass ein hoher Umsatz schwer zu erzielen ist. Die Komplexe sind nur bedingt in organischen Lösungsmitteln löslich und man erhält kompakte globuläre Strukturen, in denen die DNA kollabiert und teilweise auch aggregiert vorliegt^{17,18,19,20}. Der Grund ist die komplexe chemische Struktur der DNA. Neben den negativ geladenen Phosphat-Gruppen besteht die DNA noch aus verschiedenen Basen, den Purinen (Adenin, Guanin) und den Pyrimidinen (Thymin, Cytosin), sowie Zuckermolekülen (Desoxyribose). DNA liegt meist in einer Doppelhelix-Form vor, welche durch die Paarung von zwei komplementären Basen sowie durch Stapelwechselwirkungen zweier aufeinanderfolgender Basen entsteht. Meist kommt es bei der Wechselwirkung der DNA mit kationischen Polyelektrolyten zur Kompaktierung der DNA, d. h. die definierte Struktur geht verloren²¹. Des Weiteren wird die Struktur der DNA durch Zusatz von Salzen oder Säuren bzw. Basen beeinflusst. Beispielsweise kommt es durch Salze zu der Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Phosphat-Gruppen, was Strukturänderungen mit sich bringt²². Durch den Zusatz von Säuren kann es zur Protonierung der Nukleobasen oder gar zur Spaltung der Phosphatesterbindungen kommen. Dies bringt Einschränkungen in den experimentellen Bedingungen für die Komplexbildung mit sich.

Somit ist es praktikabel, für definierte Untersuchungen zum Mechanismus der Interpolyelektrolytkomplex-Bildung zunächst mit Modellsystemen zu arbeiten. Beispiele für geeignete Polymere mit definierter Struktur sind zylindrische Bürstenpolymere oder Dendrimere. Duschner et al. untersuchten bereits das Komplexbildungsverhalten eines zylindrischen Polystyrolsulfonat-Tensid-Komplexes (PMMPSS-C₁₂) mit Polyethylenimin-Bürsten (PEI)⁶⁸ und mit Polyamidoamin-Dendrimern (PAMAM)^{67,101,139}. In beiden Fällen

konnten in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) definierte zylindrische Komplexe erhalten werden, die nur aus je einem PMMPSS-C₁₂-Molekül bestanden. Diese Komplexe waren im gesamten Zusammensetzungsbereich löslich und ihre Größe und Form war unabhängig von der Gesamt-Polymerkonzentration. Anhand dieser Ergebnisse wurde auf das Vorhandensein von Gleichgewichtsstrukturen geschlossen.

In dieser Arbeit wird als anionische Komponente ebenfalls eine Polystyrolsulfonat-Bürste mit einer Pfropfdichte von 100 % (PMMPSS) verwendet. Um bei der Interpolyelektrolytkomplex-Bildung nicht auf wässrige Systeme beschränkt zu sein, wird die Polystyrolsulfonat-Bürste, wie im oben beschriebenen Beispiel, zunächst mit einem kationischen Tensid komplexiert, um eine Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln zu gewährleisten (PMMPSS-C₁₂). Die negative Ladung besteht in diesem Fall nicht wie bei DNA aus einer Phosphat-Gruppe, sondern aus einer Sulfat-Gruppe. Das Polystyrol-Rückgrat sollte im Gegensatz zu den Basen- und Zuckermolekülen der DNA nicht durch die Zugabe von Polykationen, Säuren oder Basen beeinflusst werden. Wie bei DNA handelt es sich bei der Polystyrolsulfonat-Bürste jedoch um ein kettensteifes Polymer. Als kationische Komponenten werden Copolymer-Büsten aus quarternisiertem und unquarternisiertem Polyvinylpyridin (PVP und PVPQ) sowie Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Außerdem wird die Interpolyelektrolytkomplex-Bildung mit einem Polyamidoamin-Dendrimer der fünften Generation (G5-PAMAM) sowie mit einer geschützten Polylysinbürste (PLL) untersucht. Letztere (sowohl PAMAM-Dendrimere als auch Polylysine) haben bereits in Komplexen mit DNA eine gute Transfektionseffizienz gezeigt^{23,24,25,26}. Hinzu kommt, dass das PAMAM-Dendrimer eine geringe Toxizität zeigt²⁷.

Der Mechanismus für die Bildung der von Duschner et al. gefundenen Gleichgewichtsstrukturen in DMF ist noch weitgehend unverstanden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird durch Variation des Polykations, des Lösungsmittels sowie des pH-Wertes untersucht, unter welchen Bedingungen die Komplexbildung kinetisch bzw. thermodynamisch kontrolliert abläuft, um so neue Erkenntnisse über den Mechanismus der Interpolyelektrolyt-Komplex-Bildung zu erlangen.

1.1 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es zunächst, einen Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensidkomplex zu synthetisieren und zu charakterisieren. Hierbei sollen vor allem die Eigenschaften des Komplexes in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bezüglich der Zugabe verschiedener Salze im Vordergrund stehen. Mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung wird untersucht, ob die Tensidionen fest im Komplex gebunden sind oder ob es zu einem Ionenaustausch mit einem zugesetzten Fremdsalz kommt.

Darüber hinaus wird der hergestellte Tensidkomplex zur Interpolyelektrolyt-Komplex-Bildung verwendet. Mit dem Ziel, topologische Kontrolle der Komplexe durch die Wahl der Ausgangskomponenten zu ermöglichen, wird der Einfluss der Kettensteifheit auf den Komplexierungsprozess untersucht. Außerdem wäre die Ausbildung eines Gleichgewichts bei der Komplexbildung hochgeladener Polyelektrolyte wünschenswert. Durch gezielte Wahl der Komplexbildungs-Partner, des Lösungsmittels und des pH-Werts sollen die experimentellen Bedingungen eingegrenzt werden, unter denen die Komplexierung topologisch bzw. thermodynamisch kontrolliert abläuft.

Als anionische Komponente dient in organischen Lösungsmitteln der zuvor hergestellte Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensid-Komplex. Bei der Komplexierung in wässriger Lösung wird die unkomplexierte Polystyrolsulfonat-Bürste verwendet. In Kapitel 5.1 werden als kationische Komponenten Copolymer-Bürsten aus quarternisiertem und unquarternisiertem Polyvinylpyridin und Polymethylmethacrylat verwendet. Dabei steht der Einfluss der verringerten Ladungsdichte gegenüber der reinen quarternisierten Polyvinylpyridin-Bürste, die mit der Polystyrolsulfonat-Bürste zu kinetisch kontrollierten Komplexen führt, im Vordergrund. In Kapitel 5.2 soll, aufbauend auf den zuvor in diesem Arbeitskreis gewonnenen Erkenntnissen bei der Komplexierung in DMF, die Komplexbildung mit einem Polyamidoamin-Dendrimer der 5. Generation untersucht werden. Dabei ist insbesondere der Einfluss des Lösungsmittels, des pH-Werts und der daraus resultierenden Ladungsdichte des Dendrimers von Interesse. In Kapitel 5.3 wird die Komplexierung einer Polylysin-Bürste, bei der die Lysin-Funktionalitäten mit der Z-Schutzgruppe geschützt sind, mit dem Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensid-Komplex untersucht. Bei dieser kationischen Bürste handelt es sich bei den Ladungen an den Seitenkettenenden wie auch beim PAMAM-Dendrimer um protonierte Amino-Gruppen. Vergleichend mit Kapitel 5.2 können so Erkenntnisse über den Einfluss von Größe und Topologie des Polykations gewonnen werden. Außerdem soll, analog zu Kapitel 5.2, der Einfluss des pH-Wertes auf die Komplexbildung bestimmt werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Polyelektrolyte

Polyelektrolyte sind Polymere, die ionisierbare Gruppen tragen und aufgrund der Freisetzung von Gegenionen im Gegensatz zu ungeladenen Polymeren in polaren Lösungsmitteln, in erster Linie in Wasser, löslich sind. Bedingt durch die Wechselwirkung der Ladungen zeigen Polyelektrolyte vor allem in Lösung Eigenschaften, die von denen ungeladener Polymere abweichen.

2.2 Lichtstreuung an Polyelektrolyten

Führt man statische Lichtstreu-Messungen an Lösungen von Polyelektrolyten durch, so beobachtet man ein Maximum in der Winkelabhängigkeit der Streuintensität. Die Lage des Maximums kann durch die Bragg-Gleichung beschrieben werden:

$$q_{\max} = \frac{2\pi}{\bar{d}} \quad \text{Gl. 2-1}$$

mit \bar{d} : Mittlerer Abstand der Streuzentren

q_{\max} : Lage des Maximums

Unter der Annahme, dass es sich um ein kubisches Gitter handelt, gilt^{28,29}:

$$q_{\max} \sim c_{\text{Polymer}}^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. 2-2}$$

mit c_{Polymer} : Polymerkonzentration

Unter Zusatz eines Fremdsalzes beobachtet man, dass die Intensität des Maximums abnimmt. Ab einer bestimmten Salzkonzentration werden die elektrostatischen Wechselwirkungen vollständig abgeschirmt und der Strukturpeak kann somit unterdrückt werden. Als quantitative Größe kann die Bjerrum-Länge herangezogen werden. Sie ist von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig und entspricht dem Abstand zwischen zwei Elementarladungen, bei dem die thermische Energie gleich der elektrostatischen Wechselwirkungen ist.

$$l_b = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT}$$

GI. 2-3

mit	l_b :	Bjerrum-Länge
	e :	Elementarladung
	ϵ :	Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
	ϵ_0 :	Elektrische Feldkonstante
	k :	Boltzmann-Konstante
	T :	Temperatur

2.3 Slow Mode

Sowohl die statischen als auch die dynamischen Eigenschaften von Polyelektrolyten werden stark von einem zugesetzten niedermolekularen Salz beeinflusst. In verdünnten Polyelektrolyt-Lösungen kommt es nicht hauptsächlich auf die Gesamtsalzkonzentration, sondern auf das Verhältnis von Polymerkonzentration c_p zu Salzkonzentration c_s (c_p/c_s) an. Dabei ist c_p die molare Konzentration an geladenen Monomereinheiten und c_s die molare Salzkonzentration.

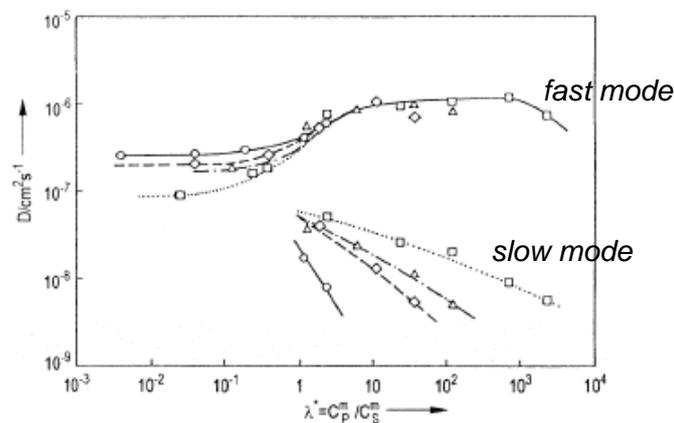


Abbildung 2-1: Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von c_p/c_s von quarternisiertem Polyvinylpyridin. Verschiedene Symbole repräsentieren verschiedene absolute Salzkonzentrationen³⁰ Bedeutung der Symbole: Quadrat: Salzfrei; Dreieck: $c_s = 10^{-3}$ mol/L; Raute: $c_s = 10^{-2}$ mol/L; Kreis: $c_s = 0,1$ mol/L

Abbildung 2-1 zeigt die c_p/c_s -Abhängigkeit für lineares, quarternisiertes Polyvinylpyridin. Man kann zwischen drei Bereichen unterscheiden³¹:

- I. $\frac{c_p}{c_s} < 1$ Der Diffusionskoeffizient bleibt mit steigendem c_p/c_s konstant.

- II. $1 < \frac{c_p}{c_s} < 10$ Der Diffusionskoeffizient steigt stark mit c_p/c_s an (*fast mode*). Außerdem kann man einen zweiten, langsameren Diffusionskoeffizienten nachweisen, den sogenannten *slow mode*, der mit c_p/c_s abfällt. Dieser besitzt in der Regel eine kleinere Amplitude im Vergleich zum *fast mode*.
- III. $10 < \frac{c_p}{c_s}$ Der *fast mode* bleibt nun bei einem konstanten Wert, ist aber in der Regel um zwei Größenordnungen schneller. Der *slow mode* fällt weiter mit steigendem c_p/c_s .

Eine Erklärung für die Änderung des größeren Diffusionskoeffizienten liefert der so genannte *coupled mode*. Die Bewegung der schnellen niedermolekularen Ionen ist mit der der langsameren Polyionen gekoppelt. Im ersten Bereich ist die Kopplung sehr gering, d.h. die Ionen bewegen sich unabhängig voneinander. Im zweiten Bereich nimmt die Kopplung zu und die Bewegung der Polyionen wird durch die niedermolekularen Ionen beschleunigt. Im dritten Bereich sind alle Polyionen mit niedermolekularen Ionen gekoppelt, was zu einem konstanten Diffusionskoeffizienten führt.

2.4 Manning-Gegenionenkondensation

Häufig findet man bei Polyelektrolytlösungen Anzeichen dafür, dass ein Teil der Gegenionen nicht willkürlich in der Lösung verteilt ist, sondern eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der Polyelektrolytkette hat. Dadurch wird ein Teil der nach außen wirkenden Ladung kompensiert. Dieses Phänomen nennt man Gegenionenkondensation. Die Gegenionenkondensation kann unter anderem durch das Manning Modell^{32,33} beschrieben werden. In diesem Modell wird die Polyelektrolyt-Hauptkette als unendlich langer Zylinder mit definiertem Radius angenommen, welcher der Länge nach in einen zweiten Zylinder eingebettet ist. Dieser zweite Zylinder enthält die Gegenionen, die zur Ladungsneutralität beitragen. Ein Teil der Gegenionen in der Nähe der Hauptkette wird als kondensiert bezeichnet³⁴.

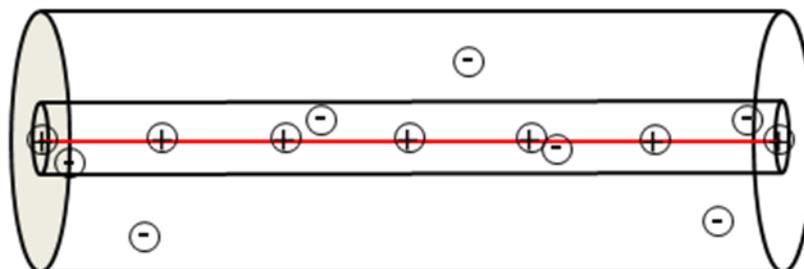


Abbildung 2-2: Schema für die Gegenionenkondensation nach Manning: In diesem Fall ist der Abstand zwischen den Ladungen zu klein, sodass ein Teil der Gegenionen kondensiert ist bzw. an der Hauptkette geblieben ist.

Die Anzahl der kondensierten Ionen wird sowohl durch die elektrostatischen Wechselwirkungen als auch durch den Entropieverlust bei der Kondensation bestimmt. Nach Manning gibt es einen kritischen Ladungsabstand entlang der Hauptkette. Hat ein Polyelektrolyt zu viele Ladungen, d.h. diese kritische Länge wird unterschritten, so kondensiert ein Teil der dissoziierten Gegenionen. Für monovalente Gegenionen wird der kritische Abstand durch die Bjerrum-Länge gegeben. Diese kann durch den Manning-Parameter ausgedrückt werden:

$$\xi_M = \frac{l_b}{l_e} \quad \text{Gl. 2-4}$$

mit ξ_M : Manning Parameter
 l_b : Bjerrum-Länge
 l_e : Abstand der Ladungen

Tabelle 2-1 stellt die Bjerrum-Längen von Wasser, Methanol (MeOH), *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und *N*-Methylformamid (NMF) in zusammen.

Wenn der Manning-Parameter größer als 1 ist, tritt Gegenionenkondensation auf, sodass der Anteil der kondensierten Gegenionen durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$f_M = \frac{1}{2\xi_M} \quad \text{Gl. 2-5}$$

mit f_M : Anteil der kondensierten Gegenionen

Tabelle 2-1: Einige Beispiele für Bjerrum-Längen von verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante ϵ	Bjerrum-Länge l_b
Wasser	78,5 (20°C)	7,2 Å
Methanol	32,6 (20°C)	17,5 Å
DMF	37 (20°C)	15,4 Å
NMF	182,4 (20°C)	3,1 Å

Diese Überlegungen beziehen sich nur auf lineare Polyelektrolyte. Wenn die Polyelektrolyte andere Geometrien wie Kugeln, Zylinder oder planare Flächen besitzen, dann muss die Theorie erweitert werden. Nach Manning liegen in salzfreier Lösung bei einer geladenen

Kugel keine, bei einem geladenen Zylinder ein Teil und bei einer geladenen Fläche alle Gegenionen kondensiert vor. Bei der Anwesenheit von Salz gibt es in allen drei Fällen eine kritische Ladungsdichte, ab der Gegenionen-kondensation auftritt³⁵.

2.5 Der Donnan-Effekt

Der Donnan-Effekt tritt bei Messungen des osmotischen Drucks von Polyelektrolyten unter Zusatz von Fremdsalzen auf. Bei Trennung durch eine semipermeable Membran kommt es zu Druckunterschieden, was auch die große Bedeutung von Polyelektrolyten bei biologischen Abläufen ausmacht. Der osmotische Druck setzt sich bei Mischungen von Polyelektrolyten und Fremdsalzen additiv zusammen.

$$\Pi_{\text{gesamt}} = \Pi_{\text{Polyelektrolyt}} + \Pi_{\text{Salz}} \quad \text{Gl. 2-6}$$

mit Π : Osmotischer Druck

Der Polyelektrolyt kann nicht durch die Membran permeieren und bleibt so aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung samt seiner Gegenionen auf der Lösungsseite. Er kann somit nicht zum Ausgleich der chemischen Potentiale beitragen. Bei Polyelektrolyten mit Fremdsalzzusatz stellen sich unterschiedliche Salzkonzentrationen auf der Lösungsmittel- und Lösungsseite ein. Man muss bei der Auswertung der Messdaten einen zusätzlichen Beitrag zum osmotischen Druck beachten. Es gilt:

$$\frac{\Pi}{c_p} = RT \left[\frac{1}{M_p} + \frac{Z^2 c_p}{4M_p^2 c_s} + \dots \right] \quad \text{Gl. 2-7}$$

mit R : Gaskonstante
 Z : Anzahl der Ladungen pro Polyelektrolytmolekül
 M_p : Molmasse des Polyelektrolyts

2.6 Zylindrische Bürstenpolymere

Unter zylindrischen Bürstenpolymeren versteht man Polymermoleküle, die aus einer flexiblen Hauptkette bestehen, an der in kleinen Abständen Seitenketten aufgepfropft sind. Wegen des Ausschlussvolumens der Seitenketten können diese nicht beliebig dicht gepackt werden, was eine Streckung der Hauptkette induziert. Abbildung 2-3 zeigt eine schematische Darstellung einer Polymerbürste.

Bürstenpolymere können auf drei unterschiedliche Arten synthetisiert werden. Bei der *grafting onto*-Synthese³⁶ werden Haupt- und Seitenkette getrennt voneinander synthetisiert und anschließend zur Polymerbürste umgesetzt. Man kann somit die Länge und die Polydispersität der Seitenketten gut kontrollieren, jedoch können keine sehr hohen Pflopfichten erreicht werden. Eine Alternative dazu ist die *grafting from*-Methode^{37,38,39}, bei der zunächst die Hauptkette synthetisiert wird, welche Monomereinheiten enthält, die Makroinitiatoren für die Polymerisation der Seitenketten darstellen. Sowohl die Polydispersität der Seitenketten als auch die Pflopfichte können über diese Synthese schlecht beeinflusst werden. Die einzige Methode, die zu einer hundertprozentigen Pflopfichte führt, ist die *grafting through*-Synthese^{40, 41, 42, 43}. Sie basiert auf der Homopolymerisation von Makroinitiatoren und somit trägt jede Monomereinheit eine Seitenkette.



Abbildung 2-3: Schematische Darstellung einer Polymerbürste

In der vorliegenden Arbeit wird unter anderem eine Polystyrolbürste verwendet. Diese wurde von A. Strack mit der Makromonomer-Methode (*grafting through*-Methode) synthetisiert⁹⁸. Die Seitenketten wurden durch anionische Polymerisation von Polystyrol hergestellt. Dies hat eine hohe Pflopfichte und eine geringe Seitenkettenpolydispersität zur Folge. Durch Sulfonierung der Polystyrolgruppe mit Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid erhält man eine Polyelektrolytbürste.

Eine weitere in dieser Arbeit verwendete Bürste ist eine von M. Saal synthetisierte geschützte Polylysinbürste. Diese Bürste wurde mit der *grafting from*-Methode hergestellt⁴⁴. Somit beträgt die Pfropfdichte nicht 100 % und die Bürste besitzt polydisperse Seitenketten. Polypeptide zeigen pH-abhängige Strukturübergänge. Beispielsweise ist für Poly-L-Lysin und Polyglutaminsäure ein Übergang zwischen α -Helix und Knäuel zu beobachten⁴⁵. Bei Übertragung dieser Konformationsänderungen auf Polypeptidbürsten resultieren vielversprechende Anwendungen bezüglich der Gentransfektion.

Für gewöhnlich werden synthetische Polypeptide durch ringöffnende Polymerisation von *N*-Carboxyanhydriden (NCAs) hergestellt^{46,47}. Dabei hängt der Reaktionsmechanismus stark von der Beschaffenheit des Initiators ab. Die Reaktivität des Initiators korreliert mit dem Verhältnis von Nukleophilie zu Basizität und ist darüber hinaus monomerspezifisch^{48,49}.

2.7 Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe

Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe (PETK) kann man weder in die Gruppe der Polyelektrolyte, die niedermolekulare Gegenionen besitzen, noch in die Gruppe der Interpolyelektrolytkomplexe (Simplexe) einordnen. Bei Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen handelt es sich um eine Verbindungsklasse, die zwischen den beiden genannten Extremfällen liegt. Sie bilden sich in wässriger Lösung bei Zusammengabe von Polyelektrolyten und Tensiden, bestehend aus einem geladenen Kopf und einer unpolaren Alkylkette, unter Freisetzung der niedermolekularen Gegenionen^{50,51}.

Abhängig vom Polyelektrolyt-zu-Tensid-Verhältnis bilden sich unstöchiometrische bzw. stöchiometrische Komplexe. Unstöchiometrische Komplexe sind wasserlöslich. Sie bilden in wässriger Lösung Micellen, wobei die hydrophoben Tensidketten innen und die hydrophilen Polyelektrolyte außen angeordnet sind. Diese Komplexe machen es möglich, unpolare organische Moleküle in wässrige Lösung zu bringen. Werden jedoch höhere Zusammensetzungen als 30 - 50 % Tensidumsatz eingestellt, führt dies zu einer Disproportionierung in einen unstöchiometrischen wasserlöslichen und einen stöchiometrischen Anteil, wobei letzterer aus wässriger Lösung ausfällt⁵².

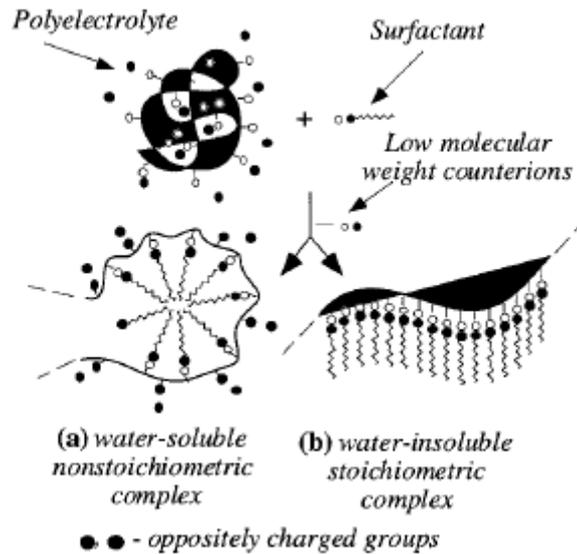


Abbildung 2-4: Bildung von stöchiometrischen bzw. unstöchiometrischen Komplexen⁵²

Für die Komplexbildung zwischen Polyelektrolyten und Tensiden sind nicht nur die elektrostatischen Wechselwirkungen entscheidend, sondern auch die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den unpolaren Alkylketten der Tenside⁵³. Diese führen zu einem kooperativen Prozess, wonach die Komplexbildung streng nach einem sogenannten „Reißverschluss-Prinzip“ abläuft. Die starke Kooperativität der Komplexbildung ist die Ursache für die unkomplizierte Synthese, die Stabilität und die in den meisten Fällen strikte 1:1 Stöchiometrie.

Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe zeigen in organischen Lösungsmitteln teilweise Polyelektrolyt-Charakter, da nicht alle Tensid-Gegenionen fest an der Hauptkette kondensiert vorliegen (siehe Kapitel 2.4). Somit ist bei Lichtstreuungsmessungen der Zusatz eines Fremdsalzes nötig, um die Restladungen abzuschirmen.

Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe sind unter anderem für die Ausbildung hochgeordneter Festkörperstrukturen bekannt, was durch Mikrophasenseparation der ionischen Schicht und der hydrophoben Schicht hervorgerufen wird. Zum Beispiel weisen die von Conrad et al. durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Poly(*N*-alkyltrimethylammoniumstyrolsulfonat)-Komplexe hochgeordnete lamellare Strukturen auf. Durch Variation der Alkylkette werden verschiedene Phasenmodifikationen durchlaufen^{54,55}.

Eine besondere Form von Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen sind Polyelektrolyt-Bürsten-Tensidkomplexe. Diese Komplexe werden statt aus linearen Polyelektrolyten aus Polymerbürsten hergestellt, die in den Seitenketten ionische Gruppen tragen. Duschner et al. fanden für eine zu 50 % quarternisierte Polyvinylpyridinbürste einen charakteristischen Übergang von der ungeladenen zu der mit Natriumdodecylsulfat komplexierten Bürste. Mit

der Einführung der Ladungen, d. h. mit der Quarternisierung der Stickstoff-Moleküle, fand eine Streckung entlang der Hauptkette statt, welche durch die Komplexierung trotz des sterisch anspruchsvollen Tensides wieder aufgehoben wurde⁵⁶. Dieses Phänomen wird durch die Abschirmung der Ladungen in der Seitenkette durch die Tensidmoleküle erklärt.

In dieser Arbeit werden unter anderem Polyelektrolyt-Bürsten-Tensidkomplexe zur Bildung von Interpolyelektrolytkomplexen verwendet, da diese im Gegensatz zur reinen Polyelektrolytbürste in einigen polaren organischen Lösungsmitteln löslich sind und so die Interpolyelektrolytkomplex-Bildung nicht auf wässrige Systeme beschränkt ist.

2.8 Interpolyelektrolytkomplexe

Interpolyelektrolytkomplexe werden spontan gebildet, indem man Lösungen zweier entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte mischt. Die Haupt-Triebkräfte sind der Entropiegewinn aufgrund der Freisetzung von niedermolekularen Gegenionen sowie die starken attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten^{1,2}. In der Regel ist der Komplexierungsprozess kinetisch kontrolliert, was zu stark aggregierten Systemen führt, die aus mehreren Molekülen beider Komponenten bestehen („scrambled-egg“-Modell).

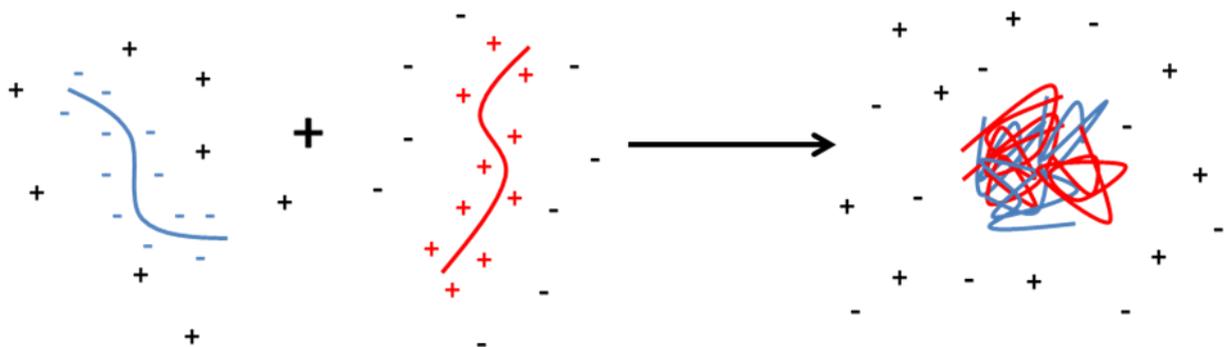


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der kinetisch kontrollierten Komplexbildung

Die Größe und die Zusammensetzung der gebildeten Komplexe sind unter anderem von der stöchiometrischen Zusammensetzung bei der Komplexbildung, von der Gesamtpolymerkonzentration sowie von der Konzentration und der Art eines zugesetzten Fremdsalzes abhängig^{57,58}. Nur unterhalb einer bestimmten Polymerkonzentration erhält man lösliche Partikel kolloidaler Größe. Es handelt sich in den üblichen Fällen um Kern-Schale-Strukturen, die eine Größe von zehn bis zu mehreren hundert Nanometern besitzen. Häufig findet man in Lösung unkomplexierte Moleküle der im Überschuss eingesetzten Komponente,

wobei die Ladungen der zweiten Komponente durch die im Überschuss eingesetzte Komponente ausgeglichen werden.

Tsuchida beschrieb drei verschiedene Stufen der Interpolyelektrolyt-Komplex-Bildung⁵⁹. Der erste Schritt, die primäre Komplexbildung, ist ein schneller Prozess. Er tritt direkt nach dem Mischen der beiden entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten auf und basiert auf Coulomb-Wechselwirkungen. Der zweite Schritt beschreibt die Bildung von neuen Bindungen und / oder die Korrektur von Verdrehungen der Polymerketten innerhalb der ersten Stunde nach dem Mischen. Im dritten Schritt, der Interkomplexaggregation, treten Aggregationen von Sekundärkomplexen auf. Diese werden hauptsächlich durch hydrophobe Wechselwirkungen induziert. Meist sind die finalen Interpolyelektrolytkomplexe unlöslich in Wasser und gängigen organischen Lösungsmitteln. Bei starken Elektrolyten beträgt das Verhältnis von positiven zu negativen Ladungen im Komplex meist 1 : 1.

Von großem wissenschaftlichem Interesse hinsichtlich der Anwendung in der Gen-Therapie ist die Komplexierung von DNA mit kationischen Polyelektrolyten. Die Anwendung dieser Art von Komplexen als Vehikel für den Transport von genetischem Material in Zellen wird vielfältig diskutiert. Da es sich bei DNA um ein kettensteifes Molekül handelt, stellt sich die Frage, welchen Einfluss die Topologie der Ausgangskomponenten auf die Topologie der gebildeten Komplexe hat. Die Verwendung von hochdefinierten Ausgangskomponenten könnte die topologische Kontrolle der gebildeten Komplexe ermöglichen. Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen jedoch meist die oben beschriebenen „scrambled-egg“-Strukturen⁶⁰. Das bislang einzige Beispiel, bei dem die topologische Kontrolle bei der Komplexierung von DNA bislang gelungen ist, zeigt die Publikation von Goessel et al., bei der die kationische Komponente aus zylindrischen, positiv geladenen dendrodisierten Polymerbürsten besteht. Abhängig von der Reihenfolge der Zugabe der Komponenten und innerhalb eines sehr kleinen Zusammensetzungsbereichs werden Strukturen erhalten, bei denen sich die DNA um den zylindrischen Kern „wickelt“⁶¹. Abbildung 2-6 zeigt AFM-Aufnahmen der von Gössel et al. hergestellten Komplexen.

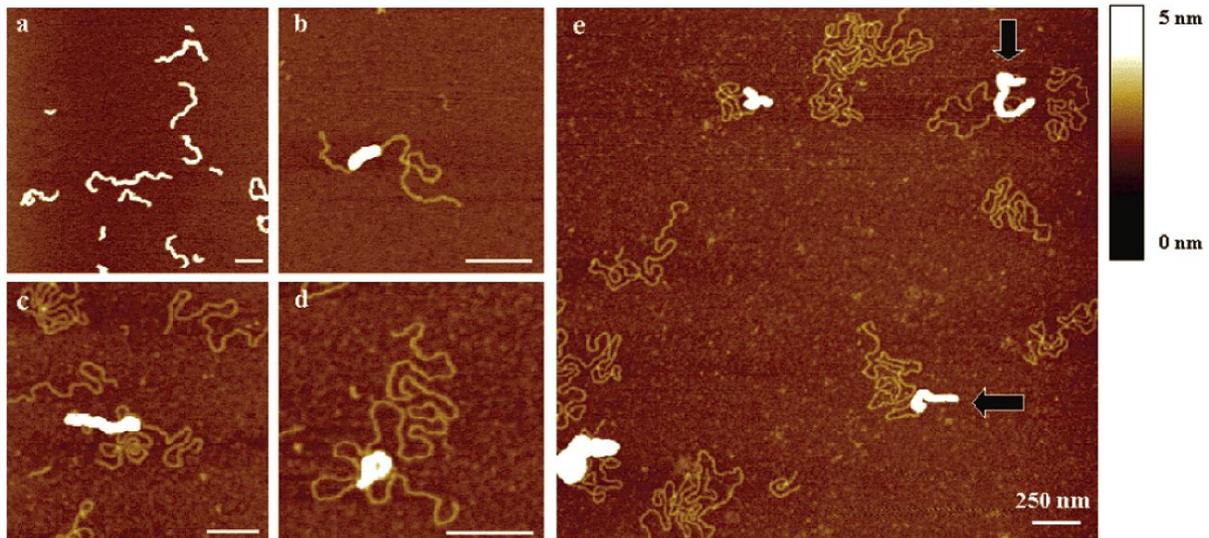


Abbildung 2-6: AFM-Bilder der von Goessel et al. gefundenen topologisch kontrollierten DNA-Komplexe aus H_2O ⁶¹

Auch in der Natur spielen Komplexe aus DNA und Polykationen eine wichtige Rolle. Bemerkenswert ist dabei Regelmäßigkeit der kontrollierten Komplexierung von DNA. Eine fundamentale Verpackungseinheit der DNA im Chromatin, einem Komplex aus DNA und Proteinen, sind Komplexe aus DNA und basischen Histonen. Histone sind Proteine, die zu einem großen Anteil aus den positiven Aminosäuren Arginin und Lysin bestehen. Diese Proteine binden an die negativ geladenen Phosphat-Gruppen der DNA durch elektrostatische Wechselwirkungen. Man unterscheidet zwischen den 5 Histon-Hauptklassen H1, H2A, H2B, H3 und H4. Durch die Wechselwirkungen zwischen DNA und Histonen werden die sogenannten Nucleosomen gebildet. Das Nucleosomenkernpartikel besteht aus dem Histon-Oktamer $(H2A)_2(H2B)_2(H3)_2(H4)_2$, um das die DNA sich mit 146 Basenpaaren windet. Die nicht assoziierte DNA, die benachbarte Nucleosomen verbindet, wird Linker-DNA genannt. Sie ist in der Regel ca. 55 Basenpaare lang. Das Linker-Histon H1 bindet diese DNA und bringt somit die Histone zusammen, was eine höhere Verpackungsstufe ermöglicht⁶². Abbildung 1-1 stellt die Struktur des Chromatins schematisch dar.

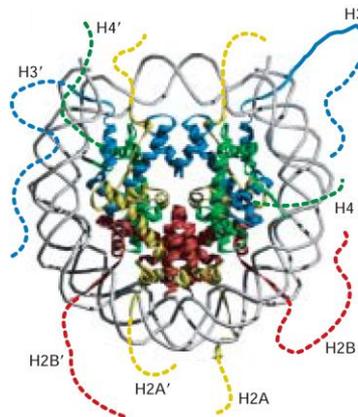
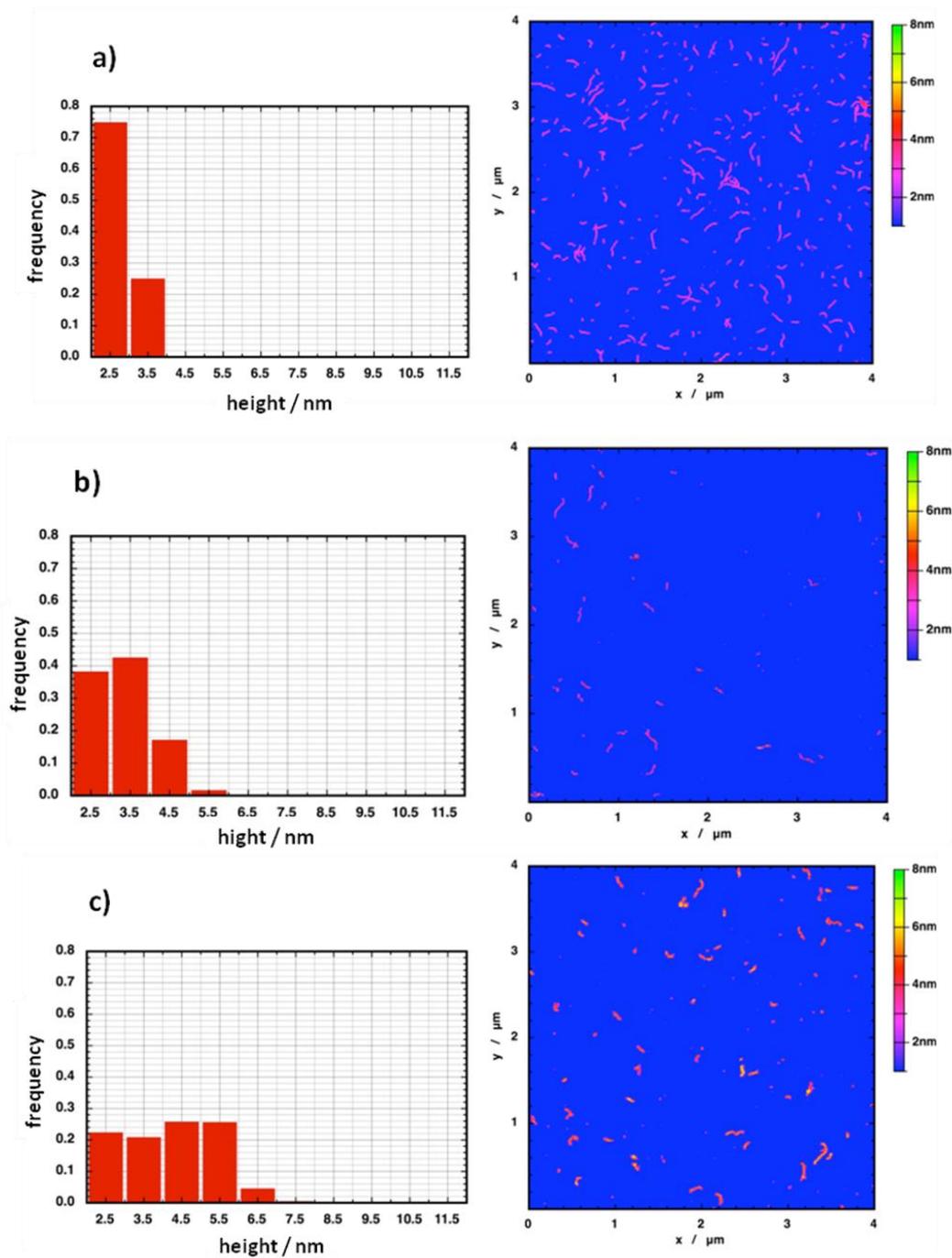


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Struktur des Chromatins⁶³

Da die Komplexierung von DNA in wässriger Lösung einige Probleme mit sich bringt, ist es praktikabel zum näheren Verständnis des Komplexierungs-Mechanismus zunächst mit Modellsystemen zu arbeiten. Dabei ist auch die Interpolyelektrolytkomplex-Bildung in organischen Lösungsmitteln von großem Interesse. Bisher wird nur vereinzelt über die Interpolyelektrolyt-Komplex-Bildung in organischen Lösungsmitteln berichtet. Damit die Polyelektrolyte in organischen Lösungsmitteln löslich werden, werden sie meist mit einem entgegengesetzt geladenen Tensid komplexiert (vergleiche Kapitel 2.7). Penott-Chang et al. beschreiben die Komplexierung von Poly(cetyltrimethylammonium acrylat) mit Poly[(methacryloylethyl)dimethylethylammonium dodecyl sulfat] in Chloroform. Dabei werden mit einem Überschuss einer der beiden Komponenten lösliche Interpolyelektrolytkomplexe erhalten⁶⁴. Schrange et al. berichten über die Bildung von Vesikeln bei der Mischung von Lösungen aus Poly(1,2-butadien)-block-poly(cesium methacrylat) mit Polystyrol-block-poly-(*N*-methyl-4-vinylpyridin iodid) Micellen in Tetrahydrofuran (THF)⁶⁵. Lokshin et al. beschreiben die Bildung von Interpolyelektrolytkomplexen aus Polyanilin und DNA oder Polystyrolsulfonat in Chloroform⁶⁶.

Eine wichtige Grundlage für die folgende Arbeit ist die von D. Störkle und S. Duschner durchgeführte Komplexierung eines Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensidkomplexes (PMMPSS-C₁₂) mit einem Polyamidoamin-Dendrimer der fünften Generation (G5-PAMAM) in DMF / LiBr (2 mmol/L)⁶⁷. Die Komplexe wurden direkt in Lichtstreuöküvetten hergestellt und anschließend bei verschiedenen PMMPSS-C₁₂-G5-PAMAM-Zusammensetzungen durch statische und dynamische Lichtstreuung charakterisiert, wobei die Gesamtpolymerkonzentration etwa 0,1 g/L betrug. Einige AFM-Aufnahmen der gebildeten Komplexe befinden sich in Abbildung 2-8. Auf den AFM-Aufnahmen wird deutlich, dass die Topologie der Komplexe stark von den für gewöhnlich beschriebenen kugelförmigen Strukturen abweicht. Man sieht unabhängig von der Zusammensetzung zylindrische Strukturen, die offensichtlich nur aus je einem PMMPSS-C₁₂-Molekül bestehen. Neben jedem AFM-Höhenbild befindet sich eine zugehörige

statistische Höhenanalyse in Form eines Histogramms. Es werden die Häufigkeiten in Abhängigkeit der Höhen dargestellt. Man kann erkennen, dass je höher der G5-PAMAM-Gehalt ist, desto mehr werden größere Höhen populiert, bis ein Maximum von 8,5 nm erreicht wird. In Abbildung 2-9 ist die durchschnittliche Höhe in Abhängigkeit des PMMPSS- C_{12} -Gewichtsbruchs dargestellt. Es resultiert ein linearer Zusammenhang, was für eine kontrollierte Komplexbildung spricht.



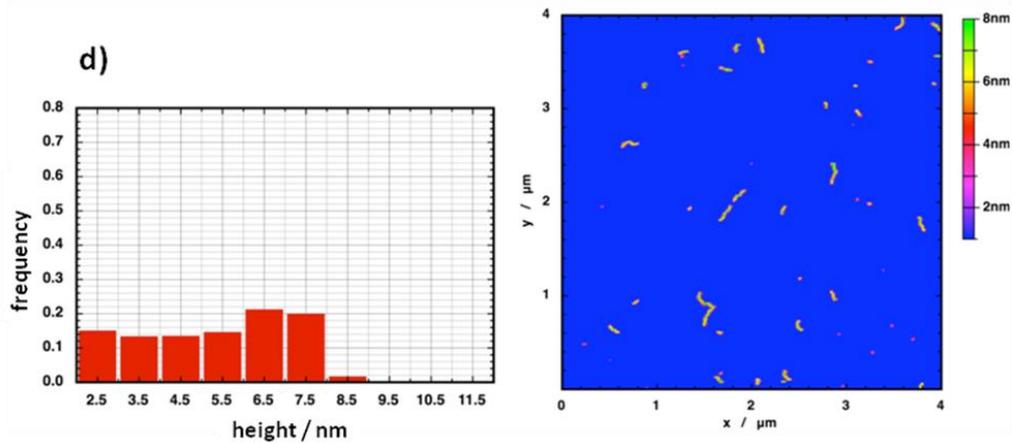


Abbildung 2-8: AFM-Höhenbilder ($4 \times 4 \mu\text{m}$) von den Komplexen aus PMMPSS- C_{12} und G5-PAMAM in DMF / LiBr (2 mmol/L) und die zugehörigen Höhenanalysen (links): (a) $w(\text{PMMPSS-}C_{12}) = 1$; (b) $w(\text{PMMPSS-}C_{12}) = 0,89$; (c) $w(\text{PMMPSS-}C_{12}) = 0,47$; (d) $w(\text{PMMPSS-}C_{12}) = 0,06$ ⁶⁷

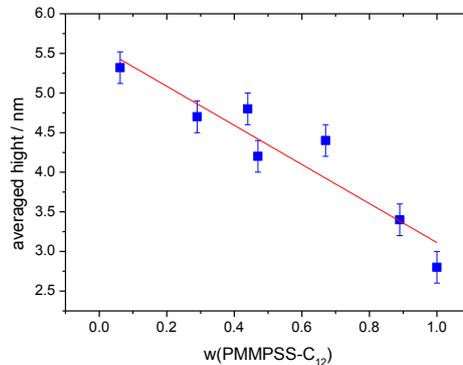


Abbildung 2-9: Durchschnittliche Höhe der Komplexe aus PMMPSS- C_{12} und G5-PAMAM in DMF / LiBr in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Es wurden nur Höhen über einem Schwellenwert von 2 nm berücksichtigt⁶⁷.

Auch das Streuverhalten der Komplexe spricht für einen Erhalt der zylindrischen Struktur von PMMPSS- C_{12} (Abbildung 2-10 (a) - (c)). Der Trägheitsradius ist im Rahmen des Fehlers unabhängig von der Polymer-Zusammensetzung und beträgt etwa 55 nm. Dieser Wert entspricht dem Trägheitsradius eines einzelnen PMMPSS- C_{12} -Moleküls. Der hydrodynamische Radius steigt leicht von 30 nm für ein einzelnes PMMPSS- C_{12} bis zu 37,5 nm für die Komplexe an. Dies hat eine leichte Verringerung des ρ -Verhältnisses zu Folge, was eine Vergrößerung des Zylinder-Durchmessers der Komplexe bedeutet. Es liegt zwischen 1,58 und 1,69.

In Abbildung 2-10 (a) ist das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis, d. h. das Produkt aus apparanter Molmasse und dem quadrierten Brechungsindexinkrements, in Abhängigkeit des Gewichtsbruchs dargestellt. Es handelt sich um eine stetige Funktion mit einem Maximum. Die Abweichung von der theoretischen Homopolymermischung (durchgezogene Linie) stellt einen schlüssigen Beweis dar, dass trotz der nahezu konstanten Radien eine Komplexierung stattfindet.

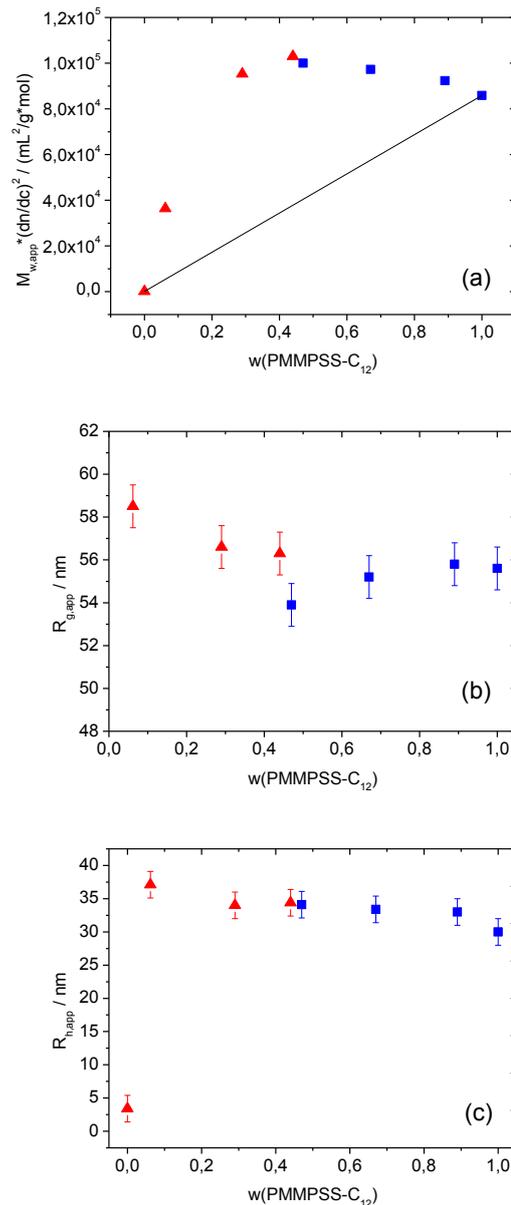


Abbildung 2-10: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS- C_{12} und G5-PAMAM in DMF / LiBr (2 mmol/L) als Funktion des Mischungsverhältnisses (a) Konzentrationsnormiertes Rayleigh Verhältnis; (b) Apparenter Trägheitsradius; (c) Apparenter hydrodynamischer Radius⁶⁷

Die oben beschriebenen Komplexe zeigen ein neuartiges Verhalten im Vergleich zu der üblich beschriebenen Komplexbildung in Wasser, welche in der Regel in kugelförmigen Nicht-Gleichgewichts-Strukturen resultiert. Es existiert keine Mischungslücke. Die Komplexe behalten die zylindrische Struktur der eingesetzten Polymer-Bürste bei und jeder Komplex besteht aus nur einer PMMPSS- C_{12} -Bürste. Außerdem ist die Größe der Komplexe unabhängig von der Reihenfolge der Zusammengabe der Ausgangskomponenten. All diese Eigenschaften sprechen für eine kontrollierte Komplexbildung und geben Anlass zu der Annahme, dass es sich bei den Komplexen um Gleichgewichtsstrukturen handelt. Dieses Phänomen soll in der vorliegenden Arbeit weiter diskutiert werden und insbesondere näher

auf die experimentellen Bedingungen eingegangen werden, bei denen die Komplexbildung unter einer thermodynamischen Kontrolle abläuft.

Ein weiteres Beispiel für die topologische Kontrolle von Interpolyelektrolytkomplexen stellen die von Duschner et al. erhaltenen zylindrischen Komplexe aus einer Polystyrolsulfonat-Tensidkomplex-Bürste und einer niedrig geladenen Polyethylenimin-Polyethylenoxid-Bürste dar, wobei die Komplexbildung mit der hochgeladenen Spezies zu aggregierten Nicht-Gleichgewichts-Strukturen führt⁶⁸. Abbildung 2-11 zeigt AFM-Bilder der zylindrischen Komplexe bei verschiedenen Zusammensetzungen. Die rechts von jedem AFM-Bild gezeigten zugehörigen Höhenanalysen zeigen den gleichen Trend wie bei der Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in DMF im oben beschriebenen Beispiel. Je höher der PMMPEI-PEO-Anteil in der Komplexlösung ist, desto stärker sind größere Höhen vertreten. Dies spricht für einen sehr kontrollierten Komplexbildungsprozess.

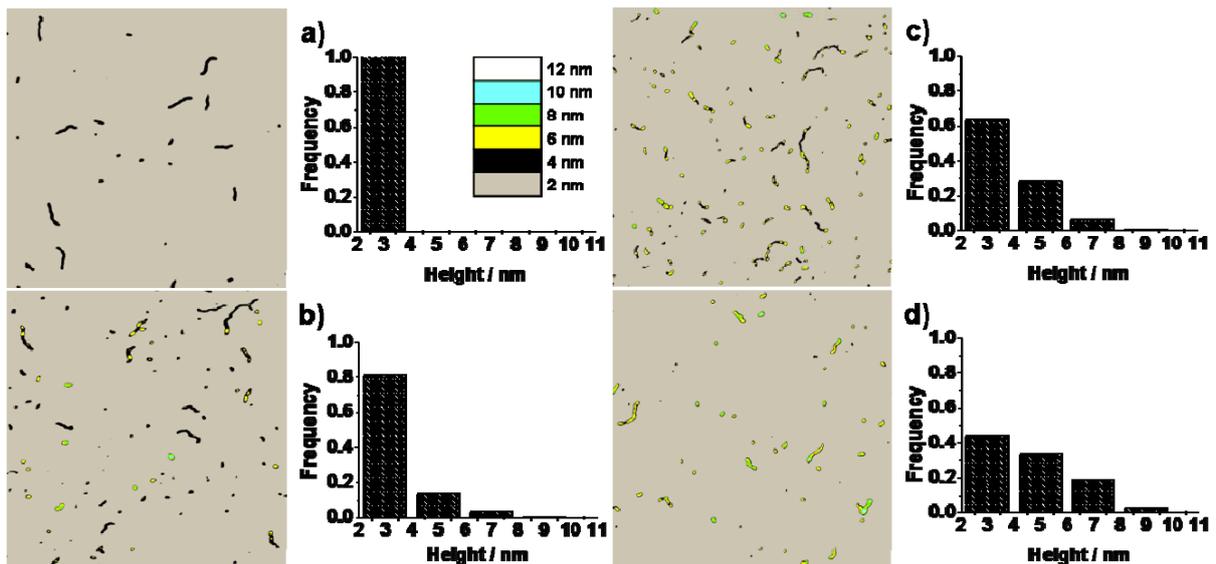


Abbildung 2-11: AFM-Aufnahmen der von Duschner et al. gefundenen zylindrischen Komplexe bei verschiedenen Zusammensetzungen (1,5 μm). a: $w(\text{PMMPEI-PEO}) = 0,00$; b: $w(\text{PMMPEI-PEO}) = 0,33$; c: $w(\text{PMMPEI-PEO}) = 0,70$; d: $w(\text{PMMPEI-PEO}) = 0,87$. Neben jedem AFM-Bild befindet sich eine zugehörige Höhenanalyse⁶⁸.

2.9 Dendrimere

Dendrimere sind idealerweise perfekt monodisperse Makromoleküle mit einem regelmäßigen und stark verzweigten dreidimensionalen Aufbau. Sie werden in iterativen Sequenzen von Reaktionsschritten synthetisiert, wobei jede weitere Iteration zu einer höheren Generation führt⁶⁹. Über das erste Dendrimer wurde von Vöglte et al. berichtet, der die Herstellung dieser wohldefinierten Strukturen „Kaskaden-Synthese“ nannte⁷⁰. Die ersten vollständig charakterisierten dendridischen Strukturen waren Tomalias PAMAM-Dendrimere⁷¹. Diese Dendrimere werden auch in der vorliegenden Arbeit eine große Rolle spielen. Abbildung 2-12 zeigt schematisch die Synthese des PAMAM-Dendrimers. Die Synthese erfolgt durch eine Michael-Addition der Amino-Gruppen mit Methylacrylat, gefolgt von der Amidierung des entstandenen Esters mit Ethylendiamin⁷².

Dendritische Strukturen finden auch zahlreiche medizinische Anwendungen, da sie als *drug-carrier-system* verwendet werden können. Vorteile gegenüber physikalisch aggregierten Mizellen sind zum Beispiel die hohe Stabilität gegenüber Scherkräften oder hohen Temperaturen und die wohldefinierte und leicht zu variierenden Größe⁷³. Eine weitere wichtige Eigenschaft des PAMAM-Dendrimers ist die Ähnlichkeit in Größe und Form zu vielen Proteinen. Beispielsweise haben die Generationen 3, 4 und 5 ähnliche Größen und Formen wie die Proteine Insulin (3 nm), Cythocrom C (4 nm) und Hämoglobin (5,5 nm). Diese grundlegenden Eigenschaften bringen kommerzielle Anwendungen des Dendrimers als Protein-Ersatz in der Immundiagnostik mit sich⁷⁴. Da das PAMAM-Dendrimer bei physiologischem pH-Wert (7,4) positiv geladen ist, kann es mit biologisch relevanten anionischen Molekülen, z.B. DNA wechselwirken. *In vitro* Experimente haben eine hohe Transfektions-Effizienz bezüglich einiger Zellen gezeigt⁷⁵. Außerdem bietet das PAMAM-Dendrimer aufgrund der äußeren primären Amine reaktive Gruppen zur kovalenten Bindung verschiedenster funktionalisierender Moleküle wie Biomoleküle, Farbstoffe, Medikamente oder Kontrastmittel. Dies eröffnet Anwendungen in der Gen- oder Medikamententransfektion, Tumorbehandlung und –detektion^{76,77}.

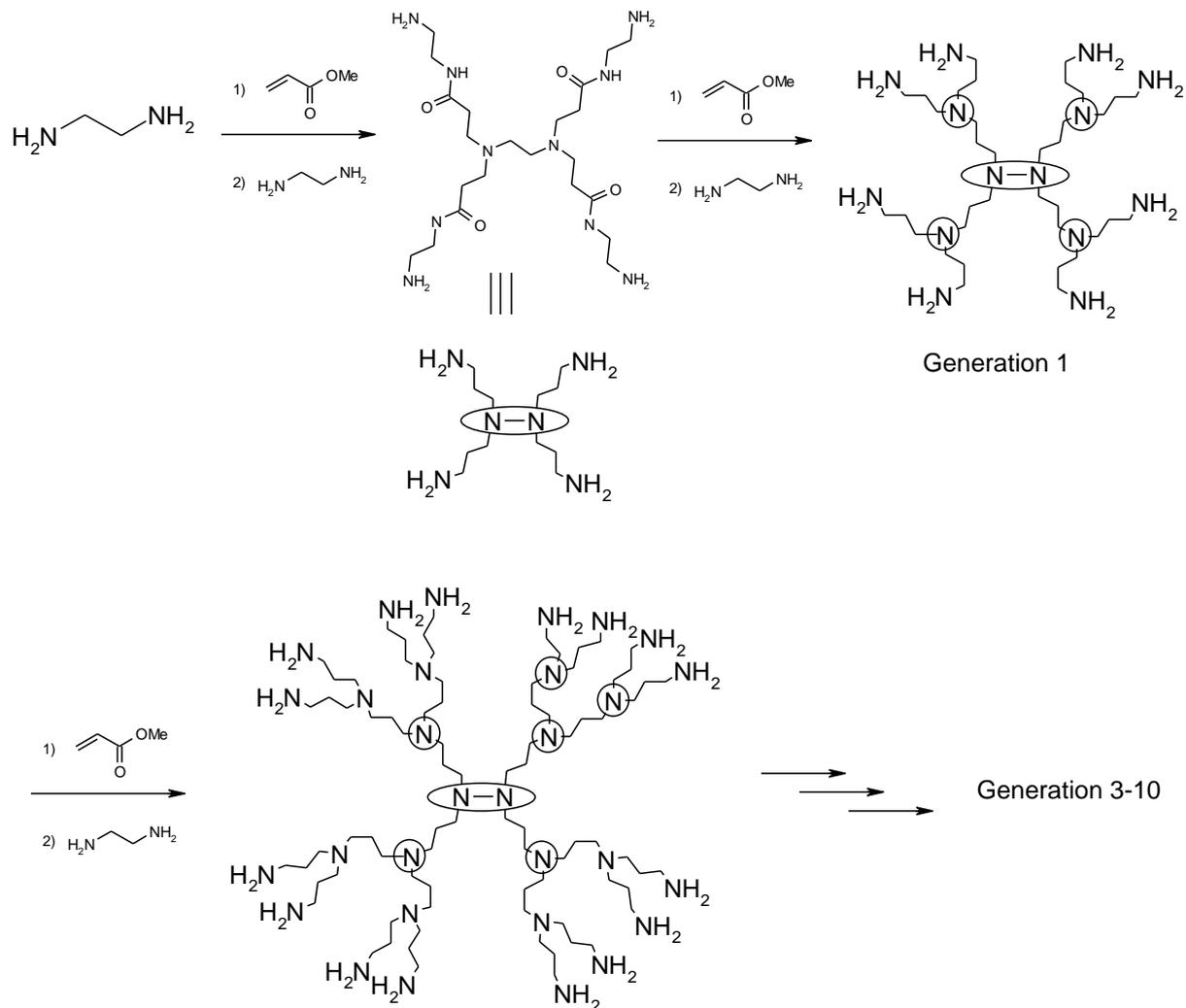


Abbildung 2-12: Syntheschema für das PAMAM-Dendrimer

Tabelle 2-2 fasst einige theoretische physikalische Eigenschaften des PAMAM-Dendrimers in den Generationen 0 bis 5 zusammen. Man kann eine starke pH-Abhängigkeit der Eigenschaften des PAMAM-Dendrimers beobachten⁷⁸. Bei neutralem pH-Wert sind alle primären Amino-Gruppen des Dendrimers protoniert (Die primären Amino-Gruppen des PAMAM-Dendrimers haben einen pKs-Wert von 9,0 bis 10,7). Bei einem pH-Wert unter 3 werden auch die tertiären Amino-Gruppen protoniert, welche einen pKs-Wert von 6,3 bis 7,2 besitzen. Dies bringt Simulationen zufolge einen Anstieg des Trägheitsradius um 30 - 40 % aufgrund des Auftretens repulsiver Coulomb-Wechselwirkungen mit sich⁷⁹. Experimentelle Daten zeigen jedoch einen nahezu vom pH-Wert unabhängigen Trägheitsradius. Stattdessen wird bei niedrigem pH-Wert eine Verlagerung der Massenverteilung in Richtung des Äußeren des PAMAM-Moleküls beobachtet (Abbildung 2-13). Dies wird mit den starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen im Dendrimer-Wasser-Gegenion-System erklärt⁸⁰. Auch die Ladungsdichte der Dendrimermoleküle ist aufgrund des unterschiedlichen Protonierungsgrades stark vom pH-Wert abhängig. Niu et al. führten 2003 eine Titration des PAMAM-Dendrimers der 4. Generation durch und ergänzten diese mit Simulationsdaten⁸¹.

Die Titrationskurven sind in Abbildung 2-14 dargestellt. Sie bestätigen ebenfalls, dass bei pH 7 fast alle primären Aminogruppe protoniert sind, aber fast keine tertiären. Maiti et al. fanden auch eine pH-abhängige Wassereinlagerung in das Molekül. Für die 5. Generation kommen bei hohen pH-Werten etwa 3 Wassermoleküle und bei niedrigen pH-Werten etwa 6 Wassermoleküle auf eine tertiäre Amino-Gruppe⁸².

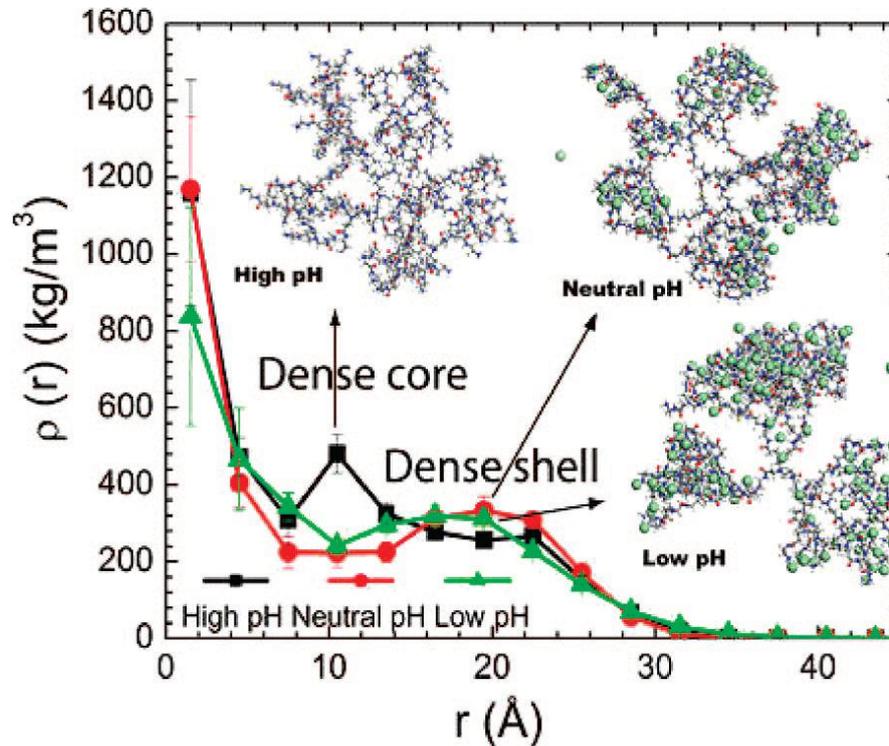


Abbildung 2-13: Radiale Dichte-Verteilung des PAMAM-Dendrimer (4. Generation) bei verschiedenen pH-Werten⁸⁰

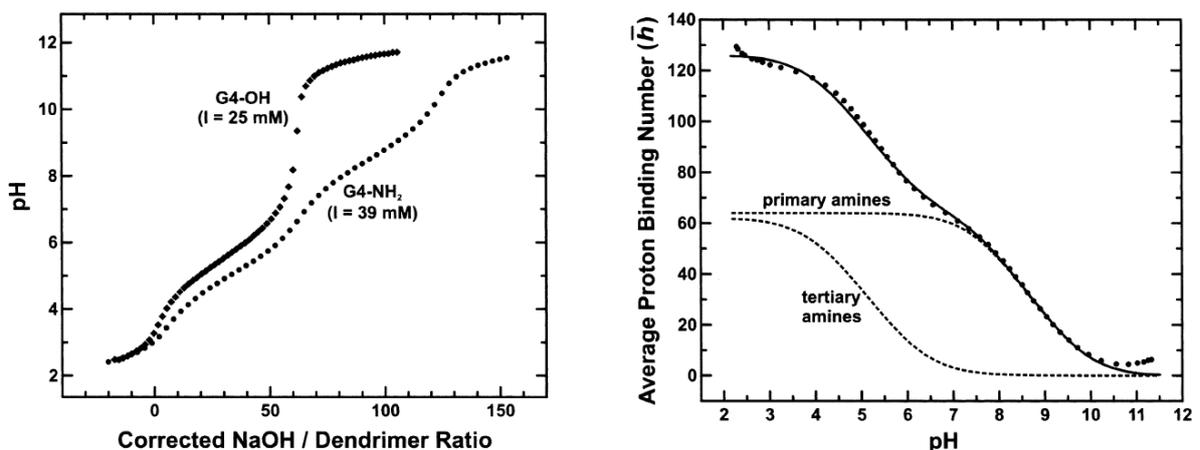


Abbildung 2-14: links: Potentiometrische pH-Titrationskurve für G4-PAMAM-OH und G4-PAMAM-NH₂ bei angegebener Ionenstärke; rechts: Protonen-Bindungskurve für G4-PAMAM-NH₂ in Abhängigkeit des pH-Wertes⁸¹

Tabelle 2-2: Theoretische Eigenschaften des PAMAM-Dendrimers der Generation 0 bis 5⁸³

Generation	0	1	2	3	4	5
Molmasse / (g/mol)	517	1430	3256	6909	14215	28826
Durchmesser / nm ⁸⁴	1,1	1,6	2,4	3,1	4,0	5,6
R_h / nm	0,77	1,01	1,44	1,75	2,50	2,72
primäre Amino-Gruppen	4	8	16	32	64	128
tertiäre Amino-Gruppen	2	6	14	30	62	126
Ladung / Masse (pH 8,8) / (10^{-4} C/g)	77	56	49	46	45	44,4
Ladung / Masse (pH 2,5) / (10^{-4} C/g)	116	97,9	92,1	89,7	88,6	88,1

3 Messmethoden

3.1 Grundlagen der Lichtstreuung

Die Lichtstreuung ist eine wichtige Methode zur Bestimmung von Größe und Form von Polymeren in Lösung. Mithilfe der statischen Lichtstreuung kann man das Gewichtsmittel der Molmassenverteilung (M_w) eines Polymers sowie das z-Mittel des Trägheitsradius ($\langle R_g^2 \rangle_z^{0,5}$) und den zweiten Virialkoeffizienten (A_2) bestimmen. Die dynamische Lichtstreuung liefert das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten (D_z) und somit nach Anwendung der Stokes-Einstein-Gleichung das inverse z-Mittel des hydrodynamischen Radius ($\langle R_h^{-1} \rangle_z^{-1}$). Ein Schwerpunkt in dieser Arbeit ist die Synthese und die Charakterisierung von Interpolyelektrolytkomplexen. Hier ist die Lichtstreuung die Charakterisierungsmethode der Wahl, da die Komplexe direkt in der Lichtstreueküvette hergestellt werden können und somit in situ Änderungen in Größe, Masse und Form bei verschiedenen Mischungsverhältnissen der Ausgangskomponenten gemessen werden können.

Abbildung 3-1 zeigt den schematischen Aufbau während eines Lichtstreuexperimentes. Trifft Licht auf ein Teilchen oder Molekül, so wird, da es sich bei Licht um eine elektromagnetische Welle handelt, ein oszillierendes Dipolmoment induziert. Dieser elektrische Dipol emittiert eine neue elektrische Welle, die Streuwelle. Da es sich um elastische Streuung handelt, stimmt die Streuwelle in Phase und Frequenz mit der primären Welle überein.

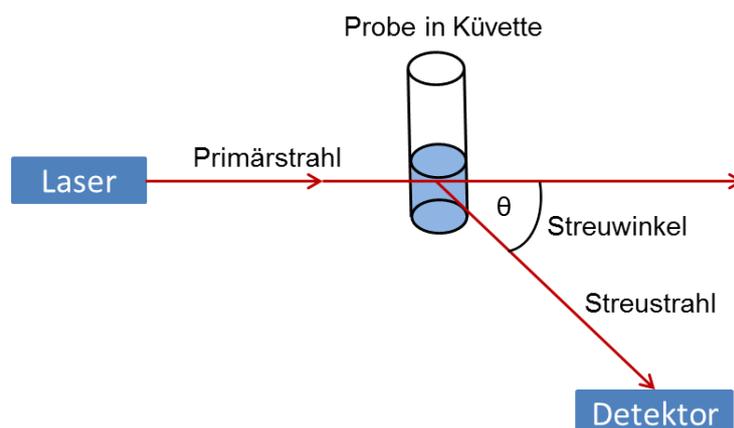


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Lichtstreuexperimentes

3.1.1 Statische Lichtstreuung^{85,86,87}

In der statischen Lichtstreuung wird die winkelabhängige Streuintensität gemessen. Hierbei wird die Streuintensität bei jedem Winkel über einen gewissen Zeitraum gemittelt (üblicherweise 10 – 30 s).

Die Streuung von Licht wurde erstmals von Lord Rayleigh mathematisch beschrieben. Smoluchowski und Einstein erweiterten die Gültigkeit dieser Gleichung auf Flüssigkeiten und Lösungen kleiner Moleküle. Nach dieser Theorie tragen nur Volumenelemente zum Streulicht bei, welche sich im Brechungsindex von dem der Umgebung unterscheiden. Eine Abweichung im Brechungsindex kann durch Konzentrations- und Dichteschwankungen auftreten. Das Rayleigh-Verhältnis ($R(\theta)$) ergibt sich zu:

$$R(\theta) = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_L} \left[\rho n_0^2 \left(\frac{dn}{dc} \right) RT \beta + \left(n_0 \frac{dn}{dc} \right)^2 RT \frac{M_0}{\rho_0} \frac{c}{-d\Delta\mu/dc} \right] \quad \text{Gl. 3-1}$$

mit	λ_0 :	Wellenlänge des eingestrahnten Lichts
	N_L :	Loschmidtsche Zahl
	ρ, ρ_0 :	Dichte der Lösung, des Lösungsmittels
	n, n_0 :	Brechungsindex der Lösung, des Lösungsmittels
	β :	isotherme Kompressibilität
	M_0 :	Molmasse des Lösungsmittels
	$\Delta\mu$:	Differenz der chemischen Potentiale von Lösung und Lösungsmittel
	$\left(\frac{dn}{dc} \right)$:	Brechungsindexinkrement (nach der Konzentration)
	$\left(\frac{dn}{d\rho} \right)$:	Brechungsindexinkrement (nach der Dichte)

Der erste Summand der Gleichung 3-1 beschreibt den Anteil der Dichteschwankungen des Lösungsmittels, der zweite Summand den Anteil der Konzentrationsfluktuationen in der Lösung. Bei Vernachlässigung der Dichtefluktuationen, d. h. unter der Annahme, dass das Lösungsmittel in der Lösung den gleichen Beitrag zur Gesamtstreuintensität liefert wie das reine Lösungsmittel, erhält man folgenden Ausdruck für die Gesamtstreuintensität:

$$R(\theta) = R(\theta)_{Lsg} - R(\theta)_{LM} = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^2 N_L} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{RTM_0 c}{\rho_0 \left(\frac{-d\Delta\mu}{dc} \right)} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Die konzentrationsabhängige Änderung des chemischen Potentials kann mit Hilfe der Thermodynamik als Funktion des osmotischen Drucks dargestellt werden:

$$-\left(\frac{d\Delta\mu}{dc} \right) = \frac{M_0}{\rho} \left(\frac{d\pi}{dc} \right) \quad \text{Gl. 3-3}$$

mit π : osmotischer Druck

Nach einer Taylor-Reihen-Entwicklung um $c = 0$ und Abbruch nach dem zweiten Glied erhält man einen Ausdruck, der die Streuintensität mit der Molmasse sowie dem zweiten Virialkoeffizienten in Beziehung setzt:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 = \frac{1}{M} + 2A_2 c \quad \text{Gl. 3-4}$$

mit $K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^2 N_L}$: optische Konstante

M : Molmasse der gelösten Substanz

Extrapolation auf $c = 0$ liefert schließlich:

$$R(\theta) = K \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 cM \quad \text{Gl. 3-5}$$

Sind die Moleküle bezüglich ihrer Molmasse nicht einheitlich, so gilt unter der Annahme, dass sie ein identisches Brechungsindexinkrement besitzen:

$$R(\theta) = K \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \sum_{i=0}^N c_i M_i = K \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 cM_w \quad \text{Gl. 3-6}$$

mit N : Anzahl der Moleküle

c_i : Massenkonzentration des Moleküls i

$$M_i: \text{ Molmasse des Moleküls } i$$

$$M_w = \sum_{i=0}^N c_i M_i: \text{ Gewichtsmittel der Molmasse}$$

Diese Gleichungen gelten nur für isotrope, verdünnte Lösungen, in der die Moleküle klein im Vergleich zur Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes sind. Werden jedoch größere Partikel betrachtet (d.h. der Durchmesser der Moleküle ist größer als ein zwanzigstel der Wellenlänge des Lichtes) ist eine Winkelabhängigkeit der Streuintensität zu beobachten. Ein solches Teilchen besitzt mehrere Streuzentren, die interferenzfähige Wellen aussenden. Der Gangunterschied ergibt sich aus dem Abstand der Streuzentren sowie deren Abstand zum Detektor. Die Winkelabhängigkeit der Streuzentren wird durch Einführung eines Partikelformfaktors $P(q)$ ausgedrückt.

$$\frac{Kc}{R(\theta)} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 = \frac{1}{MP(q)} + 2A_2c \quad \text{Gl. 3-7}$$

mit

$$P(q) = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \langle \exp(iq\vec{r}_{ij}) \rangle: \text{ Partikelformfaktor}$$

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right): \text{ Betrag des Streuvektors } \vec{q}$$

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j: \text{ Abstand der Streuzentren } i \text{ und } j$$

$$Z: \text{ Anzahl der Streuzentren}$$

Der Formfaktor ergibt sich also aus dem Mittelwert über alle möglichen Orientierungen und Abstände.

Eine weitere Ursache für die Winkelabhängigkeit der Streuintensität kann die Interferenz zwischen Wellen von Streuzentren sein, die zu verschiedenen Partikeln gehören. Diese Abhängigkeit wird durch den Strukturfaktor $S(q)$ ausgedrückt. Dieser kann jedoch in stark verdünnten Lösungen in der Regel vernachlässigt werden, da in diesem Fall der Abstand der Moleküle zu groß für das Auftreten von Interferenzerscheinungen ist. Für kleine Werte von qr_{ij} kann der Formfaktor in einer Taylor-Reihe um $q = 0$ entwickelt werden. Abbruch nach dem zweiten Glied liefert:

$$P(q) = 1 - \frac{q^2}{3!Z^2} \sum_i^Z \sum_j^Z \langle r_{ij}^2 \rangle \quad \text{Gl. 3-8}$$

Mit Hilfe der Beziehung:

$$\frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \langle r_{ij}^{-2} \rangle = 2 \langle R_g^2 \rangle \quad \text{Gl. 3-9}$$

mit $\langle R_g^2 \rangle$: Quadrat des Trägheitsradius

erhält man die Zimm-Gleichung⁸⁸:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle_z q^2 \right) + 2A_2c \quad \text{Gl. 3-10}$$

mit $\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum_i N_i M_i^2 \langle R_{gi}^2 \rangle}{\sum_i N_i M_i^2}$: z-Mittel des Trägheitsradius

Durch Auftragung von $Kc/R(\theta)$ gegen $(q^2 + kc)$ (k : Spreizfaktor) kann nach doppelter Extrapolation auf $c = 0$ und $q = 0$ das Gewichtsmittel der Molmasse, das z-Mittel des Trägheitsradiusquadrates sowie der zweite Virialkoeffizient ermittelt werden.

3.1.2 Dynamische Lichtstreuung⁸⁹

Im Unterschied zur statischen Lichtstreuung werden in der dynamischen Lichtstreuung die zeitlichen Fluktuationen der Streuintensität bei gegebenem Winkel ausgewertet. Diese Fluktuationen treten aufgrund der thermischen Energie der Teilchen und der daraus resultierenden Brownschen Molekularbewegung auf. Die Änderung der relativen Teilchenpositionen führt zu veränderter interpartikulärer Interferenz und somit zu zeitlichen Fluktuationen der Streuintensität bei gegebenem Beobachtungswinkel. Das zeitliche Verhalten der Teilchen wird durch die van-Hove Autokorrelationsfunktion beschrieben.

$$G_s(\vec{r}, \tau) = \langle n(\vec{0}, 0) n(\vec{r}, t + \tau) \rangle_{V, T} \quad \text{Gl. 3-11}$$

Diese Funktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ein Partikel nach der Zeit τ an der Position r zu finden, wenn es zur Zeit 0 an der Position 0 zu finden war. Es handelt sich um eine Gauß-Kurve, deren Halbwertsbreite durch den Selbstdiffusionskoeffizienten D_s gegeben und vom mittleren Verschiebungsquadrat abhängig ist.

$$G_s(r, \tau) = \left[\frac{2\pi}{3} \langle \Delta R(\tau)^2 \rangle \right]^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3r(\tau)^2}{2 \langle \Delta R(\tau)^2 \rangle} \right) \quad \text{Gl. 3-12}$$

mit $r(\tau)$: Verschiebung
 $\langle \Delta R(\tau)^2 \rangle$: mittlere quadratische Verschiebung

Im Lichtstreuexperiment wird die Intensitätskorrelationsfunktion $g_2(t)$ des Streulichtes bestimmt, die über die Siegert-Relation mit der Korrelationsfunktion der Streuamplituden $g_1(t)$ verknüpft ist. Bei gegebenen Streuvektor q gilt:

$$g_1(q, t) = \frac{S(q, t)}{S(q)} = \sqrt{\frac{g_2(t) - A}{A}} \quad \text{Gl. 3-13}$$

mit $S(q, t)$: dynamischer Strukturfaktor
 $S(q)$: statischer Strukturfaktor
 A : experimentell bestimmte Basislinie

Für kleine monodisperse Moleküle fällt $g_1(t)$ monoexponentiell ab.

$$g_1(t) = \exp(-q^2 D_{app} t) \quad \text{Gl. 3-14}$$

mit D_{app} : apparer Diffusionskoeffizient

Liegt jedoch eine Mischung verschiedener Moleküle vor, so entspricht der Beitrag jeder Komponente dem Beitrag der Komponente an der Gesamtstreuintensität. Für Moleküle mit identischem Brechungsindexinkrement ergibt sich:

$$g_1(t) = \frac{\sum_i c_i M_i \exp(-q^2 D_{i,app} t)}{\sum_i c_i M_i} \quad \text{Gl. 3-15}$$

Sind jedoch Moleküle mit unterschiedlichen Brechungsindexinkrementen enthalten, so muss man dies berücksichtigen und man erhält:

$$g_1(t) = \frac{\sum_i c_i M_i \left(\frac{dn}{dc}\right)_i^2 \exp(-q^2 D_{i,app} t)}{\sum_i c_i M_i \left(\frac{dn}{dc}\right)_i^2} \quad \text{Gl. 3-16}$$

Bei größeren Molekülen muss zusätzlich noch den Partikelformfaktor berücksichtigt werden. Außerdem tragen bei konzentrierten Lösungen zusätzlich Relativbewegungen zwischen den streuenden Molekülen zur Intensitätskorrelationsfunktion bei. Somit wird nach Extrapolation auf $q = 0$ sowie $c = 0$ für polydisperse Moleküle das z-Mittel des Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,z}$ erhalten.

$$\langle D_s \rangle_z = \frac{\sum_i w_i M_{w,i} \langle D_s \rangle_i}{\sum_i w_i M_{w,i}} \quad \text{Gl. 3-17}$$

Analog folgt für eine Homopolymermischung:

$$\langle D \rangle_{z,app} = \frac{\sum_n w_n \left(\frac{dn}{dc}\right)_n^2 M_{w,n} \langle D_s \rangle_{z,n}}{\sum_n w_n \left(\frac{dn}{dc}\right)_n^2 M_{w,n}} \quad \text{Gl. 3-18}$$

Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung kann aus dem z-Mittel des Selbstdiffusionskoeffizienten das inverse z-Mittel des kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius bestimmt werden.

$$\frac{kT}{6\pi\eta_0 D_{s,z}} = \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} \quad \text{Gl. 3-19}$$

mit	k :	Boltzmann-Konstante
	f :	Reibungskoeffizient
	η_0 :	Viskosität des Lösungsmittels
	R_h :	kugeläquivalenter hydrodynamischer Radius

3.1.3 Das Rho-Verhältnis⁹⁰

Aus den statischen und den dynamischen Lichtstreuergebnissen kann das ρ -Verhältnis bestimmt werden. Dieses ist folgendermaßen definiert:

$$\rho = \frac{\left(\langle R_g^2 \rangle_z\right)^{0,5}}{\left(\langle R_h^{-1} \rangle_z\right)^{-1}} \quad \text{Gl. 3-20}$$

Für bekannte Teilchengometrien können theoretische Werte für das ρ -Verhältnis berechnet werden. Über den Vergleich der experimentellen Werte mit den theoretischen Werten kann man Aussagen über die tatsächliche Teilchengometrie treffen. In Tabelle 3-1 sind die theoretischen Werte für einige Teilchengometrien zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Zusammenhang zwischen dem Rho-Verhältnis und der Teilchengometrie

Teilchengometrie	ρ -Verhältnis
homogene Kugel	0,775
Hohlkugel	1
Ellipsoid	0,775 - 4
Polymer-Knäuel	1,505
Zylinder der Länge L und Durchmesser D	$\frac{1}{\sqrt{3}} \ln\left(\frac{L}{D} - 0,5\right)$

3.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop (englisch: *scanning force microscope*, SFM oder *atomic force microscope*, AFM) ist eine wichtige Methode zur Erforschung von Oberflächen. Der Grundstein für die Entwicklung des AFM wurde 1986 von Binnig et al., basierend auf dem Prinzip der Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM), gelegt^{91,92,93}. Für die Entwicklung des STM wurden Binnig und Rohrer 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Die Wirkungsweise eines Rasterkraftmikroskops basiert auf der Abtastung von Oberflächen, wobei die Wechselwirkungen zwischen einer Sonde und der Oberfläche zur Bildgewinnung herangezogen werden. Als Sonde dient eine sehr dünne Spitze, welche sich an einem Federbalken (cantilever) befindet. Dieser Federbalken wird durch Krafteinwirkung auf die Spitze ausgelenkt. Der Detektor besteht aus einer Vier-Quadranten-Photodiode, die die Reflexion eines auf die Spitze gerichteten Laserstrahls detektiert. Dabei gibt jedes Segment eine dem einfallenden Licht proportionale Spannung aus. Durch geeignetes Aufsummieren der Spannungen aus den einzelnen Segmenten kann sowohl die laterale als auch die normale Komponente der Verbiegung des Cantilevers bestimmt werden. Eine dreidimensionale Steuerung wird dabei durch die Verwendung eines piezoelektrischen Stellglieds ermöglicht. Abbildung 3-2 zeigt den schematischen Aufbau mit den wichtigsten Elementen des AFM.

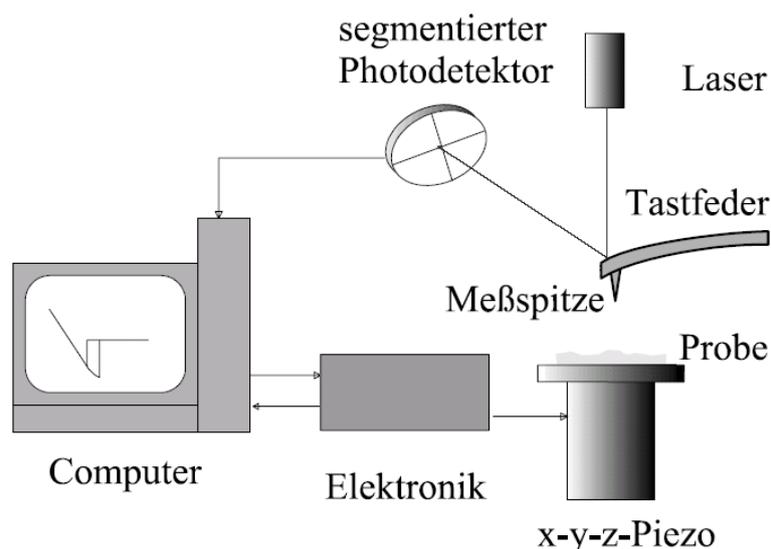


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (AFM).⁹⁴

Die auftretenden Kräfte zwischen Probe und Spitze können sowohl attraktiver als auch repulsiver Art sein. Man kann sie grob in lang- und kurzreichweitige Kräfte sowie in attraktive und repulsive Kräfte einteilen. Die hauptsächlich zwischen Probe und Spitze wirkenden Kräfte setzen sich aus Van-der-Waals-Kräften, Elektrostatik und

Austauschwechselwirkungen zusammen (Pauli-Repulsion). Im Allgemeinen spricht man den Austauschwechselwirkungen eher repulsiven Charakter und den Van-der-Waals-Wechselwirkungen eher attraktiven Charakter zu. Die Abstandsabhängigkeit kann näherungsweise durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben werden (Abbildung 3-3):

$$V(z) = V_0 \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^{12} - \left(\frac{z_0}{z} \right)^6 \right] \quad \text{Gl. 3-21}$$

mit V_0 : Gleichgewichtsenergie
 z_0 : Gleichgewichtsabstand
 z : Abstand zwischen Probe und Oberfläche

Der erste Term ($1/z^{12}$) repräsentiert die abstoßenden Wechselwirkungen (Pauli-Repulsion). Diese Kräfte wirken nur über eine sehr kurze Distanz. Die anziehenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind reichweitiger und werden durch den zweiten Term beschrieben ($1/z^6$). Außerdem gibt es noch die Kapillarkräfte, die bei Messungen an der Luft durch Kondensation von Wasserdampf im Bereich des Probe-Spitze-Kontakts hervorgerufen werden. Diesen Effekt kann man durch Messung in Flüssigkeiten umgehen.

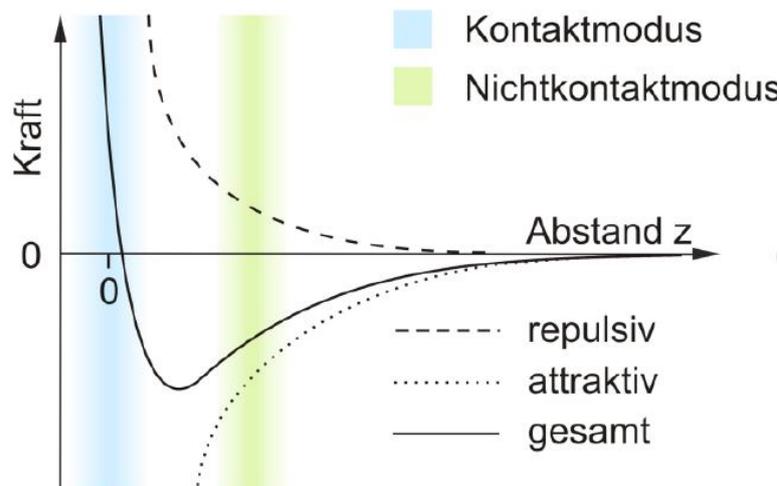


Abbildung 3-3: Kraft-Abstands-Kurve: Die Gesamtkraft ist die Summe aus attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen⁹⁵

Bei der Aufnahme eines AFM-Bildes wird die Messspitze entlang der x- und der y-Achse eines kartesischen Koordinatensystems gerastert. Alternativ kann auch der Cantilever unbewegt bleiben und die Probe bewegt werden. Im sogenannten Kontaktmodus (engl. *contact mode*) wird die Spitze mit einer vorgegebenen Kraft (engl. *setpoint*) auf die Probe

gepresst. Diese Kraft wird durch einen Regelkreis konstant gehalten. Wird die Spitze nun durch ein Hindernis nach oben verbogen, so wird diese Verbiegung aufgrund der Ablenkung des Laserstrahls detektiert. Darauf reagiert der Regelkreis und die Spitze wird ein kleines Stück von der Probe entfernt, um die Kraft wieder dem *setpoint* anzupassen. Aus den vertikalen Bewegungen des Cantilevers kann so ein dreidimensionales Höhenbild errechnet werden. Da in diesem Messmodus der Anpressdruck konstant gehalten wird, spricht man auch häufig vom *constant force*-Modus. Eine weitere Messmethode stellt der *constant height*-Modus dar, bei dem der Abstand zwischen Cantilever und Probe konstant gehalten wird und die Kräfte zwischen Oberfläche und Probe direkt über die Verbiegung des Cantilevers gemessen werden. Diese Messmethode ermöglicht es, mit einer hohen Scangeschwindigkeit über die Probe zu rastern.

Beim sogenannten *tapping*-Modus wird der Cantilever über der Probe zu einer Schwingung mit einer festen Frequenz angeregt. Dabei berührt er die Probe im untersten Umkehrpunkt. Die Spitze befindet sich also im abstoßenden Bereich der Probe. Beim *tapping*-Modus wird, ähnlich wie beim *constant force*-Modus eine Kraft, eine feste Amplitude vordefiniert, die über einen Regelkreis konstant gehalten wird, wenn der Cantilever auf ein Hindernis innerhalb der Probe trifft. Es ergibt sich ein dreidimensionales Höhenprofil der Oberfläche.

Die oben beschriebenen Modi haben alle den Nachteil, dass die laterale Auflösung durch die Form der Spitze limitiert wird. Um dies zu vermeiden, verwendet man den sogenannten *non contact*-Modus, bei dem der Cantilever mit der Eigenfrequenz zu einer Schwingung angeregt wird. Anschließend wird er bis auf 5 - 15 nm an die Probe herangeführt und befindet sich nun im anziehenden Bereich. Dadurch wird die Eigenfrequenz geändert und die entstandene Verstimmung ist nun ein Maß für den Abstand des Cantilevers zur Probenoberfläche. Der Abstand wird vom Regelkreis so gesteuert, dass immer eine konstante Verstimmung bestehen bleibt. Dadurch kann auf die Beschaffenheit der Probenoberfläche geschlossen werden.

3.3 Zeta-Potential⁹⁶

Das Zeta-Potential ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Nanopartikeln und kolloidalen Systemen in Lösung. Insbesondere wenn man Aussagen über die Wechselwirkungen zwischen Partikeln treffen will, kann es herangezogen werden. Bei der Messung des Zeta-Potentials bestimmt man das elektrische Potential zwischen der Oberfläche eines festen Teilchens und dem umgebenden Lösungsmittel. Abbildung 3-4 stellt den Aufbau des Zetasizers schematisch dar.

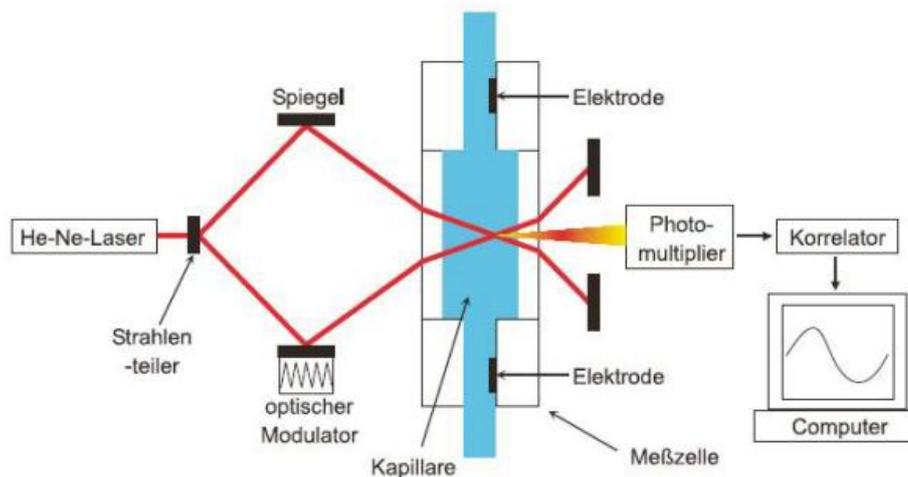


Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau eines Malvern Zetasizers Nano ZS⁹⁷

Die Oberflächenladung eines Partikels wird durch die Ausbildung einer Doppelschicht kompensiert. Direkt um das geladene Teilchen bildet sich die sogenannte Sternschicht aus. Diese besteht bei einem negativ geladenen Partikel aus einer Schicht von fest adsorbierten, dehydratisierten Kationen. Innerhalb dieser Schicht fällt das Potential linear mit dem Abstand von der Partikeloberfläche ab. Um die Sternschicht bildet sich eine zweite Schicht, die diffuse Schicht, welche sowohl aus hydratisierten Gegenionen als auch aus einigen Koionen besteht. Innerhalb der diffusen Schicht hat das Potential einen exponentiell abfallenden Verlauf (Abbildung 3-5).

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa a)$$

Gl. 3-22

mit Ψ : Oberflächenpotential
 κ : Debye-Hückel-Parameter
 a : Abstand von der Partikeloberfläche

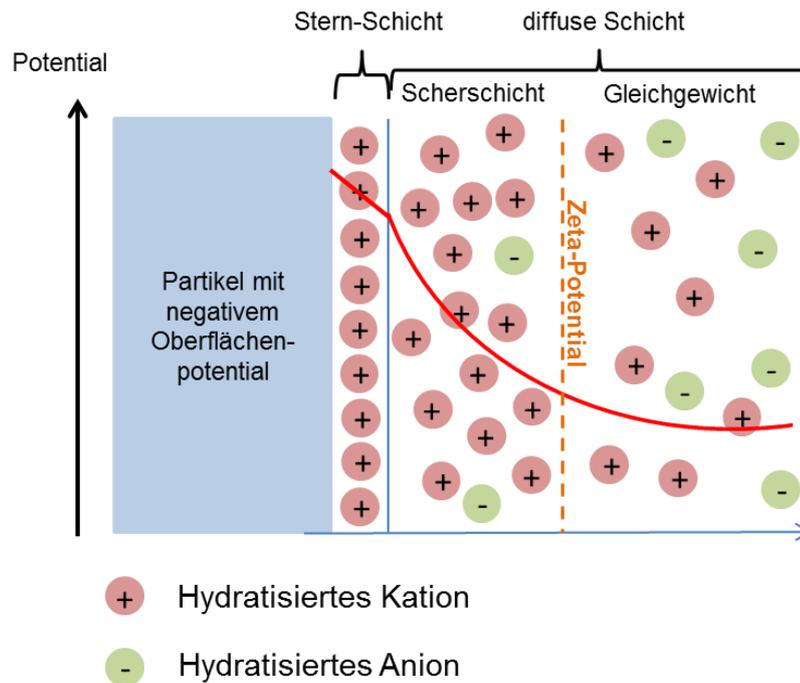


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung der Sternschicht und der diffusen Schicht

Dieser ist vom sogenannten Debye-Hückel-Parameter κ abhängig:

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi N_A I}{1000\epsilon kT}} \quad \text{Gl. 3-23}$$

mit I : Ionenstärke
 ϵ : Dielektrizitätskonstante

$1/\kappa$ ist ein Maß für die Dicke der Doppelschicht und bezeichnet den Abstand, bei dem das Potential auf $1/e$ des Oberflächenpotentials abgefallen ist (e : Elementarladung).

Wenn sich Partikel mit einer Oberflächenladung innerhalb eines elektrischen Feldes befinden, so werden diese beschleunigt. Eine Gleichgewichtsgeschwindigkeit wird erreicht, sobald die Reibungskraft gleich dem Betrag der Coulomb-Kraft ist. Die erreichte Geschwindigkeit ist proportional zur Stärke des angelegten elektrischen Feldes und zur Ladung der Partikel. Bewegt sich das Teilchen, bewegt sich sowohl die fest anliegende Sternschicht als auch ein Teil der diffusen Schicht mit dem Teilchen mit. Der äußerste Teil, der sich noch mit dem Teilchen mitbewegt, bildet eine Scherschicht. Das Potential zwischen der Scherschicht und dem Ende der Doppelschicht wird als Zeta-Potential bezeichnet.

Eine Größe, die im direkten Zusammenhang mit dem Zeta-Potential steht, ist die elektrophoretische Beweglichkeit. Zur Berechnung des Zeta-Potentials kann die Helmholtz-Smoluchowski-Näherung herangezogen werden:

$$\xi = \mu \frac{4\pi\eta}{\varepsilon\varepsilon_0}$$

Gl. 3-24

mit ξ : Zeta-Potential
 η : Dynamische Viskosität

Eine gängige Methode zur Messung der elektroforetischen Mobilität ist die elektroforetische Lichtstreuung (ELS). Das von den sich im elektrischen Feld bewegenden Partikeln gestreute Licht erfährt aufgrund des Doppler-Effekts eine Frequenzverschiebung. Aus dieser Frequenzverschiebung kann das Zeta-Potential durch Verwendung der Henry-Formel berechnet werden.

4 Polyelektrolyt-Bürsten-Tensidkomplexe

Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe bilden sich spontan bei der Zusammengabe von wässrigen Polyelektrolyt-Lösungen und entgegengesetzt geladenen Tensiden. Ab einer bestimmten Konzentration kommt es zur Ausfällung aus wässriger Lösung und die gebildeten Komplexe sind in einigen polaren organischen Lösungsmitteln löslich. In der vorliegenden Arbeit werden anstatt linearer Polyelektrolyte Polyelektrolytbürsten verwendet, was die Charakterisierung in Lösung durch AFM sowie statischer und dynamischer Lichtstreuung interessant macht. Beispielsweise könnte es in Folge der Komplexierung zu einer Streckung aufgrund des sterisch anspruchsvollen Tensides kommen. Auf der anderen Seite könnte die Abschirmung der Ladungen aber auch eine Stauchung des Moleküls bewirken.

Die Synthese sowie die Eigenschaften in Lösung werden am Beispiel einer anionischen Polystyrolsulfonat-Bürste (Abbildung 4-1) diskutiert. Dieses Molekül spielt auch in Kapitel 0 bei der Interpolyelektrolytbildung eine große Rolle. Im folgenden Kapitel wird zunächst die Synthese und die Charakterisierung des Polyelektrolyt-Bürsten-Tensidkomplexes beschrieben. Anschließend wird auf die Lösungseigenschaften dieses Moleküls in verschiedenen organischen Lösungsmitteln näher eingegangen, sowie der Einfluss des Zusatzes verschiedener Fremdsalze mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung untersucht.

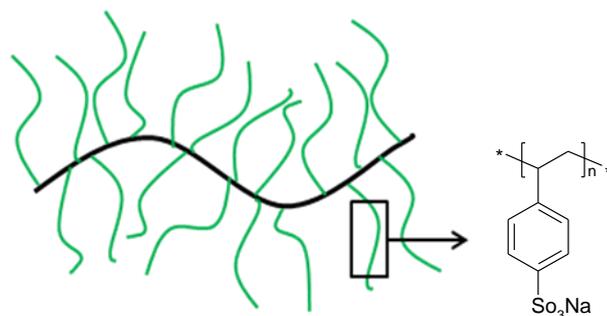


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der Polystyrolsulfonat-Bürste

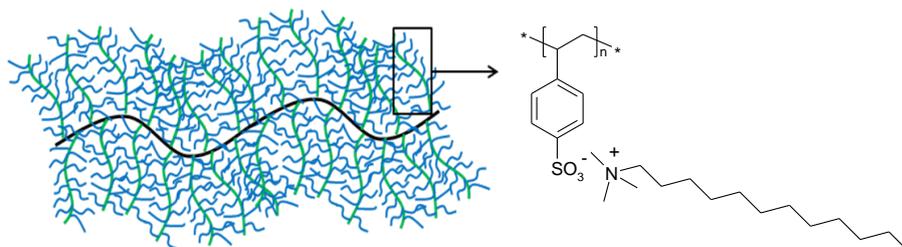


Abbildung 4-2: Schematische Darstellung des Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensidkomplexes

4.1 Synthese und Charakterisierung des Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensidkomplexes

Die zur Synthese des Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensidkomplexes verwendete Polymerbürste wurde von A. Strack im Rahmen seiner Doktorarbeit mit Hilfe der „grafting through“-Methode hergestellt⁹⁸. Zunächst wurden Polystyrolmakromonomere mit einer Polystyrolendgruppe synthetisiert. Es folgte die radikalische Polymerisation der Makromonomere. Anschließend wurde die Bürste mit Hilfe des CPF Verfahrens⁹⁹ (Continuous-Polymer-Fractionation) fraktioniert. Die Charakterisierung des Makromonomers erfolgte durch MALDI-TOF-Massenspektroskopie, die Charakterisierung der Polymerbürste durch statische Lichtstreuung ($(dn/dc) = 0,193 \text{ mL/g}^{100}$).

Tabelle 4-1: Charakterisierung der von A. Strack hergestellten Polystyrolbürste (PMMPSS)

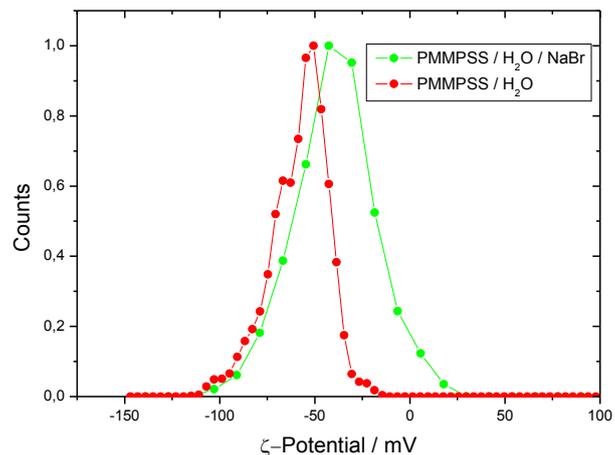
Probe	$M(\text{MMPS}) /$ (g/mol)	$PD(\text{MMPS})$	$P_n(\text{MMPS})$	$M_w(\text{PMMPSS})$ / (g/mol)	$P_n(\text{Hauptkette})$
PMMPSS	4450	1,05	43	4,12E6	951

Zur Einführung der negativen Ladungen wurde die Polystyrolbürste von S. Duschner mit Acetylsulfat sulfoniert und anschließend mit einem Überschuss von Natriumhydroxid neutralisiert¹⁰¹. Es wurde ein Sulfonierungsgrad von 100 % erreicht, welcher durch Elementaranalyse bestätigt wurde.

Abbildung 4-3 und Tabelle 4-2 zeigen die Ergebnisse der Zeta-Potential-Messungen von PMMPSS in Wasser mit und ohne NaBr. Das Zeta-Potential ist ein Maß für die Oberflächenladung der gelösten Partikel. Bei den Messungen betrug die Polymerbürsten-Konzentration 0,71 g/L. Die Konzentration wurde ca. zehnmal so hoch wie bei den Lichtstremessungen gewählt, um ein stärkeres Signal zu erhalten. Entsprechend musste auch die Salzkonzentration für ein repräsentatives Ladungs-zu-Salz-Verhältnis erhöht werden. PMMPSS besitzt ein deutlich negatives Zeta-Potential, was aufgrund der Sulfonat-Gruppen in den Seitenketten auch zu erwarten ist. Bei Zugabe des Salzes erhöht sich das Zeta-Potential leicht, da es teilweise zur Abschirmung der Ladungen kommt. Aus diesem Grund setzt man auch bei den Lichtstremessungen Screening-Salz zu, um den durch die Ladungen auftretenden Strukturpeak zu unterdrücken.

Tabelle 4-2: Zeta-Potential von PMMPSS in H₂O mit und ohne NaBr

Lösungsmittel / Salz	ξ -Potential / mV
H ₂ O	-59,3
H ₂ O / NaBr	-40,0

**Abbildung 4-3:** Normierte Zeta-Potential-Daten von PMMPSS in H₂O mit und ohne NaBr. ($c(\text{PMMPSS}) = 0,71 \text{ g/L}$, $c(\text{NaBr}) = 49,7 \text{ mmol/L}$)

Die Synthese der Polyelektrolytbürsten-Tensid-Komplexe erfolgte durch Ausfällen aus wässriger Lösung. Zu einer verdünnten wässrigen Lösung des Polyelektrolyts wurde eine konzentriertere Lösung von Dodecyltrimethylammoniumbromid getropft. Nach Zugabe einer geringen Menge der Tensidlösung bildete sich bereits ein wasserunlöslicher, farbloser Feststoff. Das Tensid wurde in einem etwa 1,5-fachen Überschuss, bezogen auf die ionischen Gruppen des Polyelektrolyten zur Reaktionslösung, gegeben. Nach Entfernung des Tensid-Überschusses durch Dialyse wurde der Niederschlag gefriergetrocknet. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst. Der vernachlässigbare Brom-Gehalt zeigt, dass das überschüssige Tensid vollständig durch die Dialyse entfernt wurde. Aus dem in der Elementaranalyse gefundenen molaren Stickstoff-zu-Schwefel-Verhältnis von 1 : 1 kann man auf eine quantitative Komplexbildung schließen. Der erhaltene Komplex ist in organischen Lösungsmitteln wie *N,N*-Dimethylformamid (DMF), *N*-Methylformamid (NMF) und Methanol (MeOH) löslich. Abbildung 4-5 zeigt AFM-Aufnahmen der Polyelektrolyt-Bürste sowie deren Tensid-Komplex. Beide Bilder wurden nach Schleuderbeschichtung auf Mica aufgenommen. Man kann deutlich die zylindrische Bürstenstruktur erkennen. In beiden Bildern sind Bürsten sowohl mit längerem als auch mit kürzerem Rückgrat zu sehen, was darauf hindeutet, dass es durch die Komplexbildung nicht zu einer Fraktionierung der Polystyrolsulfonat-Bürste kommt.

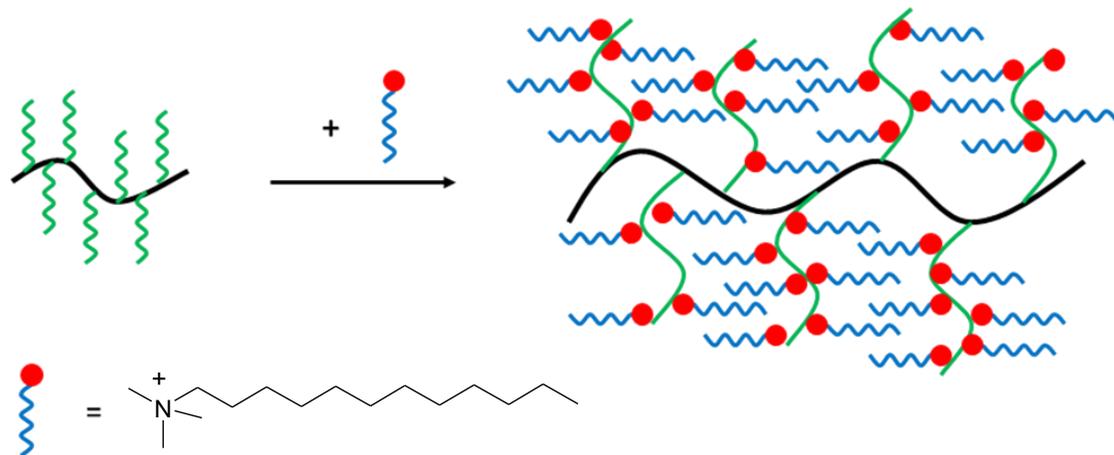


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der Synthese des Polyelektrolyt-Bürsten-Tensidkomplexes

Tabelle 4-3: Ergebnisse der Elementaranalyse für PMMPSS- C_{12} im Vergleich mit den theoretischen Werten

	C (Gew. %)	H (Gew. %)	O (Gew. %)	N (Gew. %)	S (Gew. %)	Br (Gew. %)
Gemessen	67,5	9,9	11,4	3,4	7,2	< 0,2
Theoretisch	67,6	10,3	11,3	3,3	7,5	0

Sowohl der Komplex als auch die beiden Vorstufen, d. h. die ungeladene Bürste und der reine Polyelektrolyt, wurden mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Abbildung 4-6 zeigt den Zimm-Plot der Polystyrolbürste in THF. Die von A. Strack erhaltene Molmasse konnte reproduziert werden. Unter Annahme eines Brechungsindexinkrements von $0,193 \text{ mL/g}^{100}$ wird eine Molmasse von $4,12 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ erhalten. Die Polystyrolsulfonatbürste konnte ebenfalls durch statische Lichtstreuung charakterisiert werden. Unter der Annahme eines Sulfonierungsgrades von 100 %, der durch Elementaranalyse bestätigt wurde, beträgt die theoretische Molmasse $8,16 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$. Dieser Wert wurde mit dem gemessenen (dn/dc) -Wert von $0,168 \text{ mL/g}$ bestätigt. Abbildung 4-8 zeigt den Zimm-Plot des Polystyrolsulfonat-Tensid-Komplexes. Die zu 100 % komplexierte Bürste hat eine theoretische Molmasse von $1,67 \cdot 10^7 \text{ g/mol}$. Mit dem gemessenen (dn/dc) -Wert von $0,09 \text{ mL/g}$ erhält man jedoch eine Molmasse von $1,06 \cdot 10^7 \text{ g/mol}$. Die erhaltene Molmasse ist also um ca. 37 % zu klein. Dies könnte daran liegen, dass die Tensid-Gegenionen nicht vollständig „kondensiert“ vorliegen oder gar ein Teil der Tensid Moleküle durch den Zusatz von LiBr durch Li^+ -Ionen ausgetauscht wird. Diese Frage wird im nächsten Kapitel weiter diskutiert.

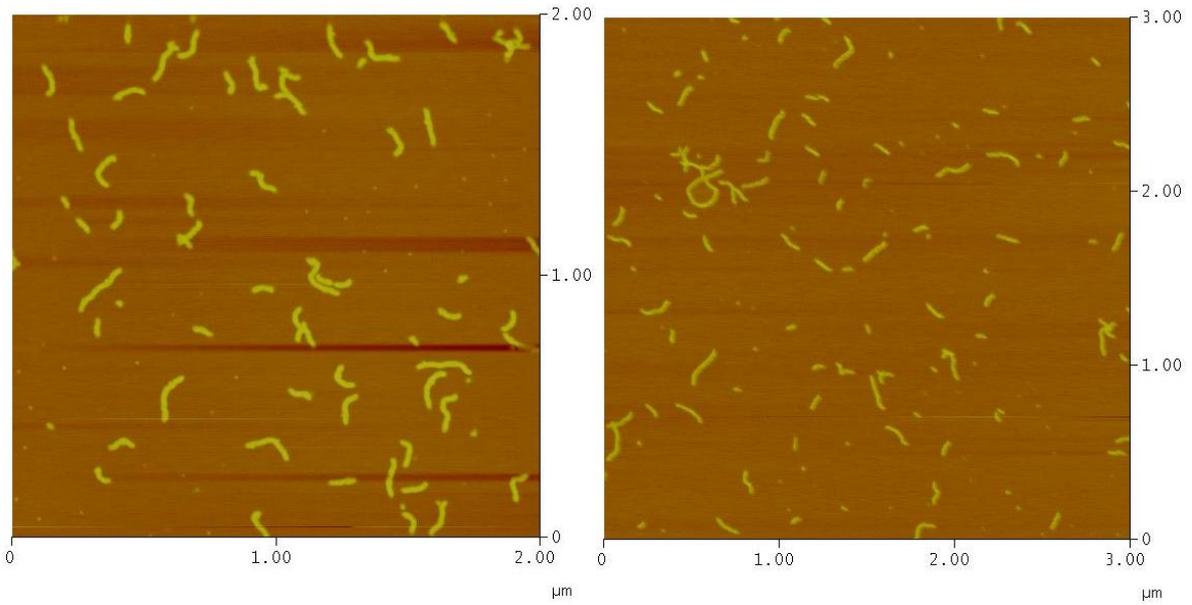


Abbildung 4-5: links: AFM-Aufnahme von PMMPSS (schleuderbeschichtet auf Mica aus H₂O, c = 0,05 g/L); rechts: AFM-Aufnahme von PMMPSS-C₁₂ (schleuderbeschichtet auf Mica aus DMF, c = 0,05 g/L)

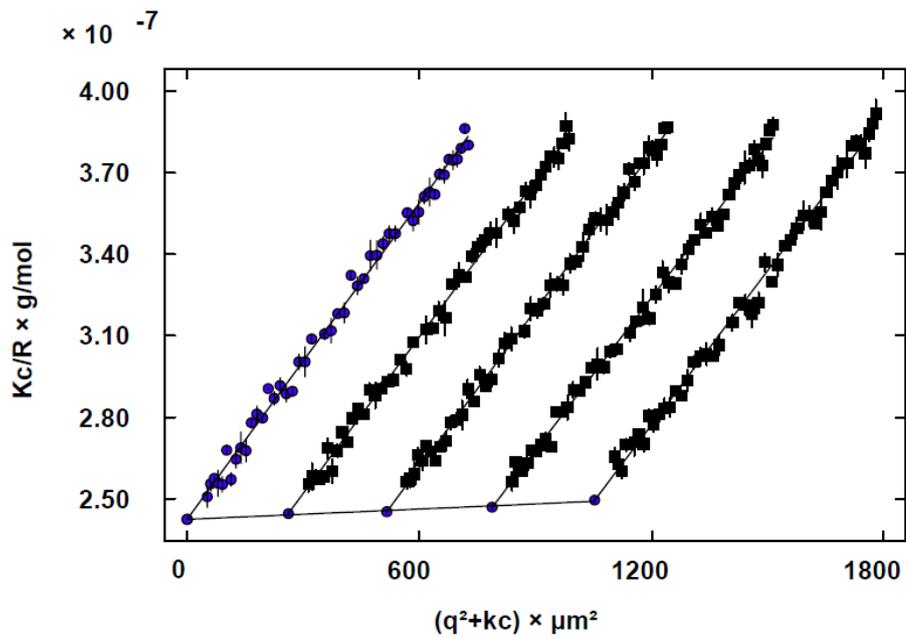


Abbildung 4-6: Zimm-Plot der Polystyrolbürste (PMMPSS) in Tetrahydrofuran ($c_1 = 0,11$ g/L; $c_2 = 0,079$ g/L; $c_3 = 0,052$ g/L; $c_4 = 0,026$ g/L)

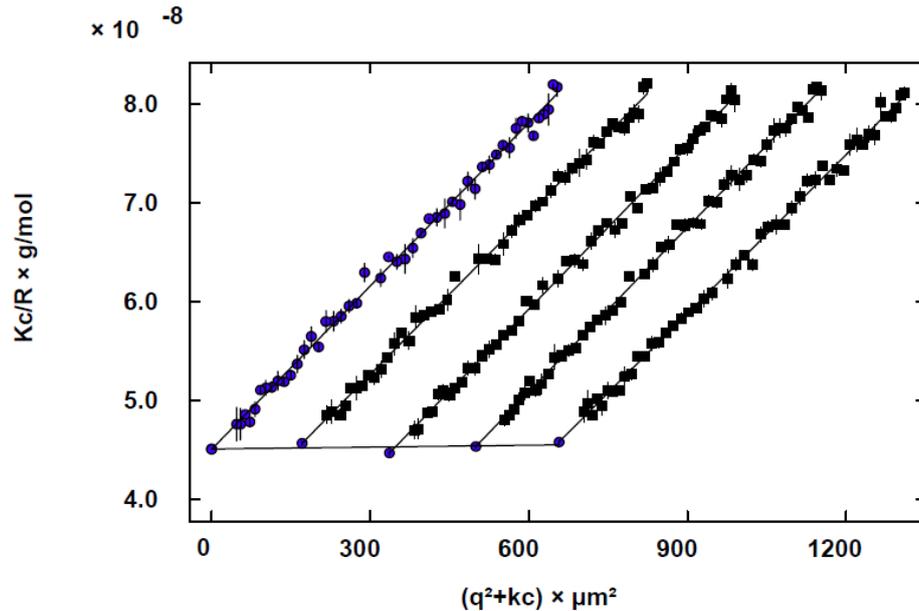


Abbildung 4-7: Zimm-Plot der Polystyrolsulfonatbürste (PMMPSS) in $H_2O / NaBr$ (2 mmol / L) ($c_1 = 0,044$ g/L; $c_2 = 0,033$ g/L; $c_3 = 0,022$ g/L; $c_4 = 0,011$ g/L)

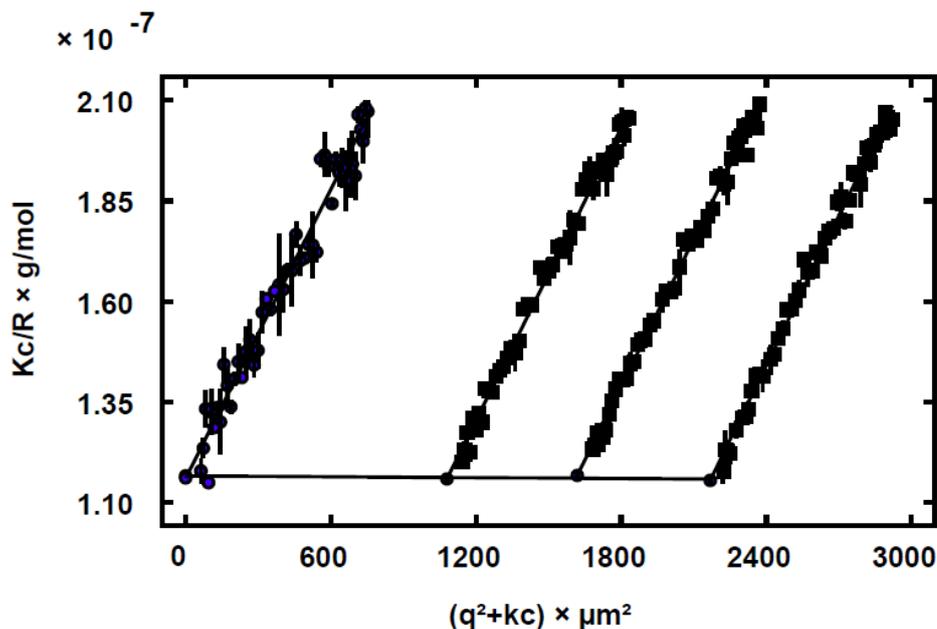


Abbildung 4-8: Zimm-Plot des Polystyrolsulfonat-Tensid-Komplexes (PMMPSS- C_{12}) in $DMF / LiBr$ (2 mmol/L) ($c_1 = 0,095$ g/L; $c_2 = 0,071$ g/L; $c_3 = 0,047$ g/L)

Tabelle 4-4 zeigt das Streuverhalten der Polystyrol-Bürste, der Polystyrolsulfonat-Bürste sowie deren Tensid-Komplex im Vergleich. Nach Einführung der Ladungen durch die Sulfat-Gruppen erfolgt eine Vergrößerung des Trägheitsradius um etwa 10 %, was eine Streckung entlang der Zylinder-Achse bedeutet. Der Effekt ist zwar nicht so stark wie der von Duschner et. al. für die Polyvinylpyridin-Bürste gefundene, jedoch wird er im vorliegenden Fall teilweise

durch einen um eine Zehnerpotenz kleineren A_2 -Wert kompensiert, was einer Verschlechterung der Lösungsmittelqualität entspricht. Auch der hydrodynamische Radius steigt um 17 %. Nach der Komplexierung mit Dodecyltrimethylammoniumbromid sinkt der Trägheitsradius wieder. Dies kann eine Stauchung entlang der Zylinder-Achse aufgrund der Abschirmung der Ladungen durch die Tensidmoleküle bedeuten, allerdings spielt der negative zweite Virialkoeffizient und die damit verbundene Verschlechterung der Lösungsmittelqualität sicherlich auch eine entscheidende Rolle.

Tabelle 4-4: Streuverhalten der Polystyrol-Bürste, der Polystyrolsulfonat-Bürste, sowie deren Tensid-Komplex, im Vergleich

Probe	Lösungsmittel	R_g / nm	R_h / nm	R_g / R_h	$A_2 /$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^3 / \text{g}^2$
PMMPs	THF	49,0	30,2	1,62	3,13E-8
PMMPSS	H ₂ O / NaBr	60,5	35,8	1,67	4,73E-9
PMMPSS-C ₁₂	DMF / LiBr	55,6	33,1	1,68	-4,03E-9

4.2 Der Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensidkomplex in organischen Lösungsmitteln

Da schon bei der Bestimmung der Molmasse mittels statischer Lichtstreuung der Verdacht eines eventuellen Ionenaustauschs bestand, wird der Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensidkomplex in diesem Kapitel in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Salzen näher untersucht. Dabei stehen zeitabhängige Lichtstremessungen und Titrationsmessungen mit verschiedenen Salzen im Vordergrund.

4.2.1 Zeitabhängiges Streuverhalten von PMMPSS-C₁₂ in DMF und in Methanol

Um die Wechselwirkungen des Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensid-Komplexes mit einem Fremdsalz näher zu untersuchen, wurde zunächst die Zeitabhängigkeit des Lösungsverhaltens des Komplexes analysiert. Als Fremdsalz wurde Lithiumbromid (LiBr) gewählt, da dieses bei den meisten Lichtstremessungen in Methanol (MeOH), *N,N*-Dimethylformamid (DMF) bzw. *N*-Methylformamid (NMF) als Screeningsalz verwendet wird. Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit wurden drei Lichtstreküvetten mit einer Komplexlösung in DMF mit einer Polymerkonzentration von ca. 0,1 g/L versehen. Anschließend wurde LiBr zugegeben, sodass drei verschiedene Salzkonzentrationen resultierten (2 mmol/L, 20 mmol/L, 200 mmol/L), und die Komplexlösungen ab der Salzzugabe in verschiedenen Zeitabständen durch statische und dynamische Lichtstreuung charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-6 zusammengefasst. Zum Vergleich sind in Tabelle 4-5 erneut die Ergebnisse des Zimm-Plots von PMMPSS-C₁₂ in DMF / LiBr (2 mmol/L) aus Kapitel 4.1 dargestellt.

Tabelle 4-5: Ergebnisse des Zimm-Plots von PMMPSS-C₁₂ in DMF / LiBr (2 mmol/L); angenommener (dn/dc) -Wert: 0,1 mL/g

Probe	$M_w /$ (g/mol)	$R_g /$ nm	$R_h /$ nm	R_g / R_h	$A_2 /$ mol*dm ³ /g ²
PMMPSS-C ₁₂ in DMF / LiBr	8,6E6	55,6	33,1	1,68	-4,03E-9

Tabelle 4-6: Zeitabhängige Charakterisierung von PMMPSS-C₁₂ in DMF bei verschiedenen LiBr-Konzentrationen. Die Polymerkonzentrationen betragen: $c(200 \text{ mmol/L LiBr}) = 0,094 \text{ g/L}$; $c(20 \text{ mmol/L LiBr}) = 0,092 \text{ g/L}$; $c(2 \text{ mmol/L LiBr}) = 0,095 \text{ g/L}$. Alle $M_{w,app}$ -Werte wurden mit einem angenommenen (dn/dc) -Wert von $0,1 \text{ mL/g}$ erhalten.

$c_s /$ (mmol/L)	Dauer nach Zugabe	$M_{w,app} /$ (g/mol)	$R_{g,app} /$ nm	$R_{h,app} /$ nm
200	0 Tage	7,65E6	52,5	36,3
	1 Tag	7,62E6	53,2	37,2
	7 Tage	7,61E6	51,6	38,7
	15 Tage	7,51E6	51,6	
	25 Tage	7,48E6	51,8	36,8
	91 Tage	7,27E6	51,4	37,8
	178 Tage	1,75E10	2319	363,6
20	0 Tage	8,59E6	54,7	32,6
	7 Tage	8,47E6	53,7	32,6
	15 Tage	8,36E6	53,1	
	25 Tage	8,50E6	53,7	33,4
	91 Tage	1,10E7	60,6	40,2
	178 Tage	3,31E7	102,3	72,3
2	0 Tage	8,60E6	57,0	30,1
	7 Tage	8,07E6	55,1	33,4
	15 Tage	8,26E6	55,3	
	25 Tage	8,36E6	55,2	33,8
	91 Tage			34,5
	178 Tage	1,21E7	99,0	43,1

Bei Betrachtung der Zeitabhängigkeit kann man erkennen, dass der größte Einfluss der Salzzugabe bei der höchsten LiBr-Konzentration (200 mmol/L) besteht. Direkt nach der Zugabe des Salzes kann man bereits einen Abfall der Molmasse um 11 % im Vergleich zum Ergebnis des Zimm-Plots mit 2 mmol/L LiBr beobachten. In den darauf folgenden 25 Tagen sinkt die Molmasse weiter. Der Effekt ist auch bei einer Salzkonzentration von 20 mmol/L zu beobachten, ist aber hier weniger ausgeprägt. Auf die Abnahme der Molmasse folgt ein starker Anstieg, der wieder bei allen drei Salzkonzentrationen zu beobachten ist, jedoch mit steigender Salzkonzentration stärker ist. Bei einer Salzkonzentration von 200 mmol/L kommt es zu einem ca. 2000fachen Anstieg der Molmasse, es bilden sich demnach Aggregate, bevor es allem Anschein nach zur makroskopischen Ausfällung des Polymers kommt. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist zunächst der langsame Gegenionenaustausch der

Tensidmoleküle mit Li^+ -Ionen. Für einen Einfluss des zugesetzten LiBr spricht vor allem, dass die Veränderung der Lichtstreuendaten offensichtlich von der LiBr-Konzentration abhängt. Die Abnahme der Streuintensität nach einem kurzen Zeitraum und der anschließende Anstieg aufgrund der Bildung von großen Aggregaten spricht für einen Ionenaustausch, da das unkomplexierte PMMPSS nicht in DMF löslich ist und es zu einer Verschlechterung der Lösungsmittelqualität kommt, was schließlich zur makroskopischen Ausfällung des Polymers führt. Auch in AFM-Aufnahmen der Lösungen nach 178 Tagen sind diese Aggregate auf der Mica-Oberfläche zu erkennen (Abbildung 4-9).

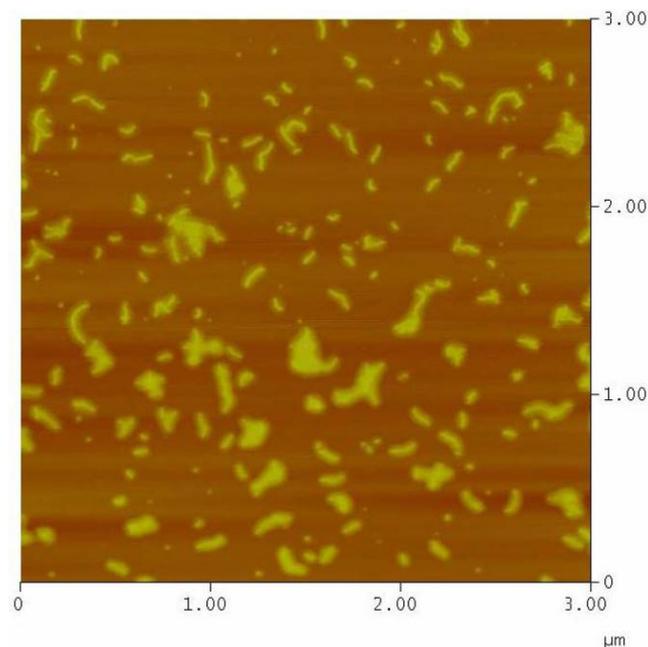


Abbildung 4-9: AFM-Höhenbild nach Schleuderbeschichtung auf Mica von PMMPSS- C_{12} in DMF / LiBr (200 mmol/L) nach 178 Tagen

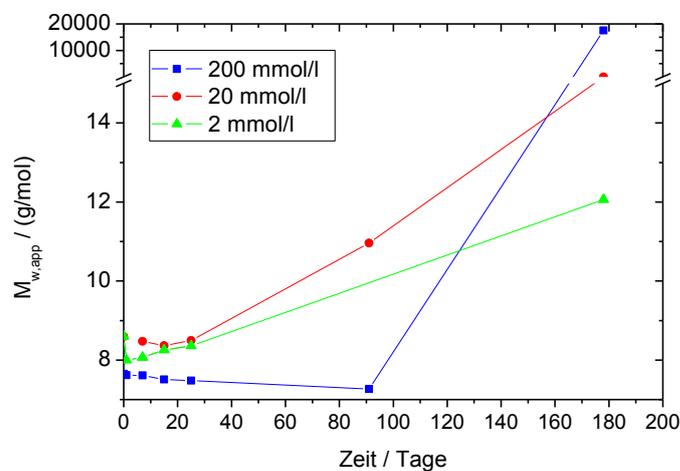


Abbildung 4-10: Zeitabhängigkeit der apparenten Molmasse von PMMPSS- C_{12} in DMF / LiBr bei verschiedenen LiBr-Konzentrationen

Desweiteren wurde die Zeitabhängigkeit von Lösungen aus PMMPSS-C₁₂ in *N,N*-Dimethylformamid zusätzlich noch mit Tetrabutylammoniumbromid (tBu₄NBr) ($c(\text{tBu}_4\text{NBr}) = 0,1 \text{ mmol/L}$) als Screening-Salz untersucht, außerdem wurden mit beiden Salzen, LiBr und tBu₄NBr, Lösungen von PMMPSS-C₁₂ in Methanol bei jeweils zwei Salzkonzentrationen zeitabhängig charakterisiert. Die LiBr-Konzentrationen betragen 2 mmol/L bzw. 10 mmol/L, die tBu₄NBr-Konzentrationen 0,1 mmol/L bzw. 2 mmol/l. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-7 und in Tabelle 4-8 zusammengefasst, die zeitabhängigen apparenten Molmassen sind in Abbildung 4-11 und in Abbildung 4-12 graphisch dargestellt.

PMMPSS-C₁₂ verhält sich mit tBu₄NBr in DMF ähnlich wie mit LiBr in der Anfangsphase des oben beschriebenen Zeitabhängigkeits-Experiments. Die Molmasse sinkt quasi kontinuierlich mit der Zeit, bis sich nach etwa 174 Tagen ein Gleichgewichtswert einstellt, der um fast 10 % kleiner ist als der Anfangswert. Auffällig ist jedoch, dass der Startwert der Molmasse direkt nach der Zugabe des tBu₄NBr größer ist als bei allen untersuchten LiBr-Konzentrationen. Der hydrodynamische Radius und der Trägheitsradius bleiben wie mit LiBr im Rahmen des Fehlers konstant. Es ist jedoch zu bemerken, dass es in DMF mit tBu₄NBr nicht zu einer Aggregation kommt. Somit ist der Ionenaustausch entweder aufgrund des unterschiedlichen Kations oder der geringeren Salzkonzentration weniger ausgeprägt oder der Ionenaustausch durch die tBu₄N⁺-Kationen führt nicht im gleichen Maße zu einer Verschlechterung der Lösungsmittelqualität wie das Li⁺-Kation. Dies hätte zur Folge, dass der Komplex trotz der anderen Gegenionen in Lösung bleibt.

In Methanol sinkt die apparente Molmasse sowohl mit LiBr als auch mit tBu₄NBr ebenfalls. Wie auch in DMF ist der Startwert bei der höheren LiBr-Konzentration kleiner, jedoch fällt der Wert im Laufe der Zeit nicht mehr so stark ab wie mit 2 mmol/L LiBr. Mit tBu₄NBr ist der Wert direkt nach der Zugabe bei der höheren tBu₄NBr-Konzentration größer als bei einer tBu₄NBr-Konzentration von 0,1 mmol/L. Der Abfall der apparenten Molmasse erfolgt dann im Laufe der Zeit, jedoch wie auch mit LiBr bei der kleineren Konzentration stärker. Bei Betrachtung des Verlaufs des hydrodynamischen Radius und des Trägheitsradius (Tabelle 4-8) kann man diesmal vor allem bei 2 mmol/L LiBr und 2 mmol/L tBu₄NBr eine Verkleinerung von bis zu 16 nm im Trägheitsradius und von etwa 6 nm im hydrodynamischen Radius beobachten. Im Gegensatz zum Experiment in DMF / LiBr bleiben die Komplexe in Methanol mit beiden Salzen unaggregiert in Lösung. Es ist jedoch zu bemerken, dass die Lösungen in MeOH / tBu₄NBr über einen kürzeren Zeitraum untersucht wurden.

Tabelle 4-7: Zeitabhängige Charakterisierung von PMMPSS- C_{12} in DMF / tBu_4NBr (0,1 mmol/L); angenommenes $(dn/dc) = 0,1 \text{ mL/g}$, $c_p = 0,105 \text{ g/L}$

Dauer nach Zugabe	$M_{w,app}$ / (g/mol)	$R_{g,app}$ / nm	$R_{h,app}$ / nm
0 Tage	9,20E6	58,6	37,2
31 Tage	8,80E6	59,6	39,7
58 Tage	8,60E6	58,1	--
126 Tage	8,45E6	58,2	39,9
132 Tage	8,42E6	58,3	40,2
146 Tage	9,68E6	58,1	39,7
174 Tage	8,27E6	58,3	40,1
200 Tage	8,29E6	59,1	40,2
209 Tage	8,27E6	58,8	39,9

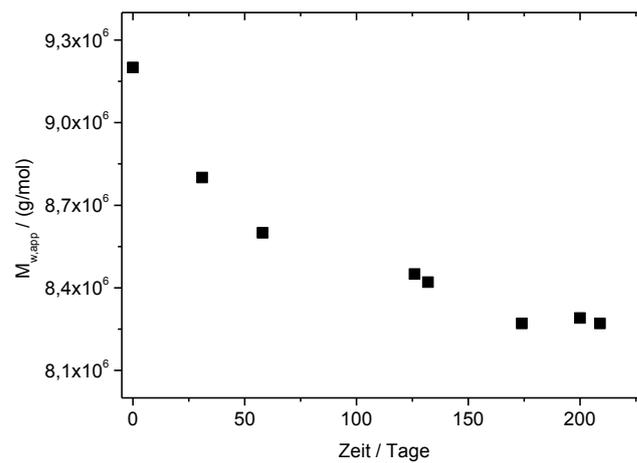


Abbildung 4-11: Zeitabhängigkeit der apparenten Molmasse von PMMPSS- C_{12} in DMF / tBu_4NBr (0,1 mmol/l)

Tabelle 4-8: Zeitabhängige Charakterisierung von PMMPSS- C_{12} in Methanol mit verschiedenen Salzen; angenommenes $(dn/dc) = 0,1 \text{ mL/g}$, $c_p(10 \text{ mmol/L LiBr}) = 0,0715 \text{ g/L}$; $c_p(2 \text{ mmol/L LiBr}) = 0,0738 \text{ g/L}$; $c_p(2 \text{ mmol/L tBu}_4\text{NBr}) = 0,022 \text{ g/L}$; $c_p(0,1 \text{ mmol/L tBu}_4\text{NBr}) = 0,018 \text{ g/L}$

Salz	$c_{\text{Salz}} /$ (mmol/l)	Dauer nach Zuagbe	$M_{w,app} /$ (g/mol)	$R_{g,app} /$ nm	$R_{h,app} /$ nm
LiBr	10	0	1,18E7	53,8	33,6
		22	1,03E7	52,9	33,2
		62	1,07E7	53,7	32,6
		80	1,05E7	52,0	30,4
		113	1,06E7	52,8	32,7
		119	1,03E7	51,2	32,4
		138	1,02E7	51,2	32,0
		144	1,02E7	51,0	31,7
		151	1,02E7	51,7	32,0
	165	9,85E6	50,4	31,7	
	2	0	1,23E7	53,6	33,8
		22	1,09E7	49,7	31,8
		29	1,02E7	47,4	--
		62	1,01E7	47,6	30,3
		80	9,47E6	43,6	29,0
		113	9,48E6	44,5	29,6
		138	8,43E6	40,3	27,5
		144	8,44E6	40,2	27,2
		165	8,04E6	37,6	27,0
tBu ₄ NBr	2	0	3,71E7	64,1	38,9
		10	3,32E7	60,7	37,3
		16	3,05E7	57,4	35,8
		29	2,85E7	56,0	32,4
		35	2,77E7	54,9	34,3
		42	2,57E7	52,8	33,2
		56	2,33E7	49,4	32,2
	0,1	0	3,25E7	61,7	37,5
		10	3,14E7	59,4	37,8
		16	3,11E7	59,5	37,2
		29	3,08E7	58,6	37,2
		35	3,06E7	57,4	37,0
		56	3,02E7	57,3	36,7

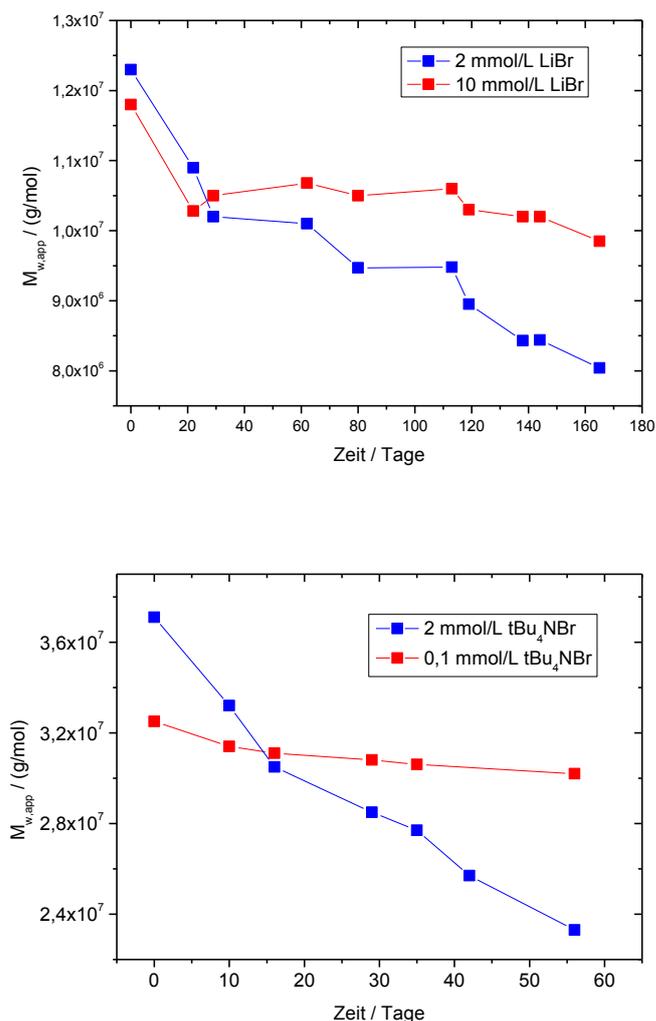


Abbildung 4-12: Zeitabhängigkeit der apparenten Molmasse von PMMPSS-C₁₂ in MeOH. oben: mit LiBr bei zwei verschiedenen Salzkonzentrationen; unten: mit tBu₄NBr bei zwei verschiedenen Salzkonzentrationen

4.2.2 Titration von PMMPSS-C₁₂ gegen verschiedene Salze in DMF, NMF und Methanol

Die Eigenschaften von PMMPSS-C₁₂ in organischen Lösungsmitteln scheinen stark von der Salzkonzentration und der Art des gelösten Fremdsalzes abhängig zu sein. Um dies weiter zu untersuchen, wurden Lösungen von PMMPSS-C₁₂ in DMF, Methanol sowie *N*-Methylformamid (NMF) in Lichtstreuküvetten vorgelegt und anschließend mit Salzlösungen höherer Konzentrationen titriert. Nach jedem Titrationsschritt wurden die Polymerlösungen mit statischer und dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung sind in Abbildung 4-13 bis Abbildung 4-15 graphisch dargestellt. Die Graphen stellen die apparente Molmasse in Abhängigkeit von der molaren Salzkonzentration dar. Die genauen Konzentrationen und die Werte des hydrodynamischen Radius sowie die des

Trägheitsradius befinden sich tabellarisch in Anhang C. Als Fremdsalze wurden jeweils LiBr und $t\text{Bu}_4\text{NBr}$ verwendet. Nur in Methanol wurde zusätzlich noch mit einer Tetramethylammoniumbromid-Lösung (Me_4NBr) titriert, da Me_4NBr nicht in DMF und in NMF löslich ist.

Bei Betrachtung der Graphen fällt für alle drei Lösungsmittel eine charakteristische Abhängigkeit der apparenten Molmasse von der zugesetzten Salzkonzentration auf: Wird mit LiBr titriert, nimmt die Streuintensität direkt nach der ersten Zugabe sichtbar ab, was einer Verkleinerung der apparenten Molmasse entspricht. Mit der weiteren Zugabe der LiBr-Lösung sinkt $M_{w,\text{app}}$ bis ein Grenzwert erreicht wird und der Wert mit zunehmender Salzkonzentration konstant bleibt. Bei $t\text{Bu}_4\text{NBr}$ geht der Trend in die entgegengesetzte Richtung. Mit der Zugabe der $t\text{Bu}_4\text{NBr}$ -Lösung steigt die Streuintensität und damit die apparente Molmasse zunächst stetig an, bis ein Sättigungswert erreicht ist, bei dem sich der Wert nicht mehr mit der Salzkonzentration ändert. Diese Ergebnisse sind reproduzierbar und es können verschiedene Aspekte zur Erklärung herangezogen werden.

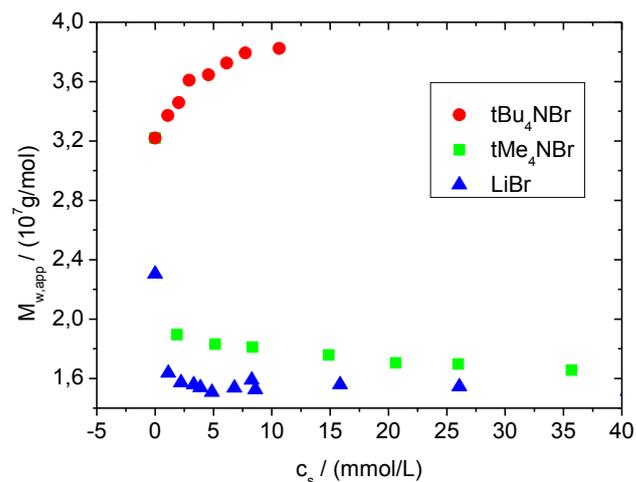


Abbildung 4-13: $M_{w,\text{app}}$ von PMMPSS- C_{12} in Abhängigkeit der Salzkonzentration in Methanol mit verschiedenen Salzen ($c_p \approx 0,03$ g/L)

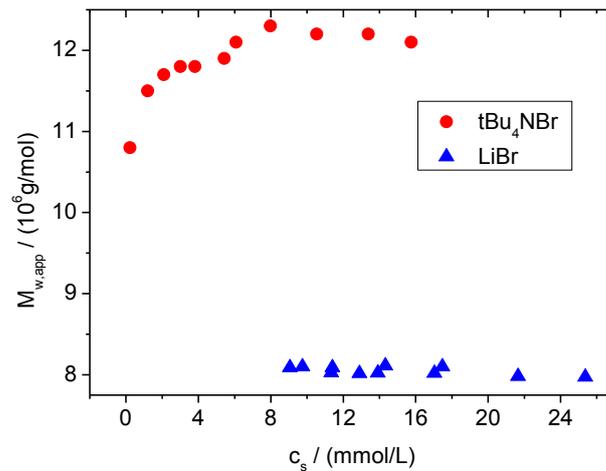


Abbildung 4-14: $M_{w,app}$ von PMMPSS- C_{12} in Abhängigkeit der Salzkonzentration in DMF mit verschiedenen Salzen ($c_p \approx 0,07$ g/L)

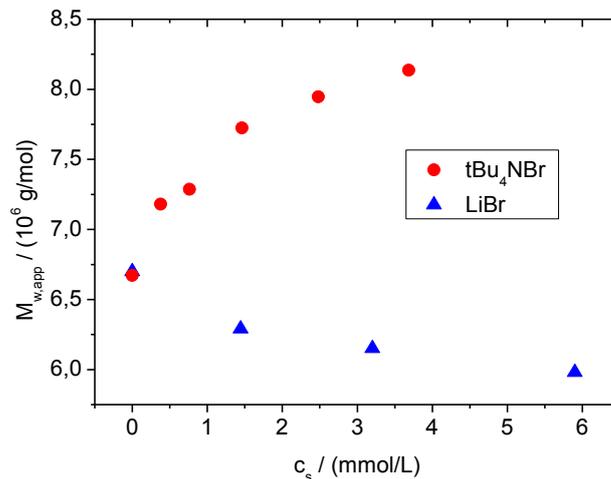


Abbildung 4-15: $M_{w,app}$ von PMMPSS- C_{12} in Abhängigkeit der Salzkonzentration in NMF mit verschiedenen Salzen ($c_p \approx 0,06$ g/L)

Interpretation der gefundenen Phänomene

- Ein möglicher Grund für den signifikanten Anstieg der Streuintensität bei der Titration mit tBu₄NBr ist eine Aggregation der Partikel aufgrund des zugesetzten Salzes. Diese könnte durch eine Verschlechterung der Lösungsmittelqualität induziert werden, sie tritt jedoch nicht bei der Titration mit LiBr auf. Die R_g - und R_h -Werte steigen mit der Zugabe von tBu₄NBr nur leicht an (siehe Anhang C), was nicht unbedingt auf eine Aggregation hindeutet, sondern zum Beispiel durch eine Streckung des Moleküls hervorgerufen werden könnte. Da eine Aggregation auch automatisch eine höhere Polydispersität der gelösten Partikel mit sich bringt, wurden die μ_2 -Werte der dynamischen Lichtstreuung für die Titration mit LiBr und mit tBu₄NBr zum Vergleich ausgewertet. Die μ_2 -Werte, ein Maß

für die Polydispersität, wurden durch einen Kumulantenfit bei 90° aus den dynamischen Lichtstreuendaten bestimmt. In Tabelle 4-9 sind die Ergebnisse exemplarisch für die Titrations mit LiBr und tBu₄NBr in Methanol aufgelistet. Die μ_2 -Werte bleiben bei Variation der Salzkonzentration im Rahmen des Fehlers konstant und unterscheiden sich auch nicht signifikant für beide Salze. Eine Aggregation durch die Zugabe von tBu₄NBr erscheint also unwahrscheinlich.

Tabelle 4-9: μ_2 -Werte in Abhängigkeit der Salzkonzentration, exemplarisch für die Titrations von PMMPSS-C₁₂ / MeOH mit MeOH / LiBr bzw. MeOH / tBu₄NBr

Titration mit LiBr		Titration mit tBu ₄ NBr	
c_s / (mmol/L)	μ_2	c_s / (mmol/L)	μ_2
1,1	0,12	1,1	0,13
2,2	0,09	2,0	0,12
3,3	0,12	2,9	0,11
3,9	0,11	4,6	0,12
4,9	0,11	6,1	0,12
6,8	0,10	7,7	0,13
8,6	0,12	10,6	0,10

- Ein weiterer Aspekt ist, wie schon oben erwähnt, ein Gegenionenaustausch der zutitrierten Salze mit den Tensid-Kationen des Polystyrolsulfonat-Tensidkomplexes. Durch den Ionenaustausch kommt es zu einer Änderung der Molmasse des Komplexes. Das Li⁺-Kation hat einen Molmassenbeitrag von nur 6,9 g/mol und ist somit wesentlich leichter als das Tensid-Kation (228,4 g/mol). Das Tetrabutylammonium-Kation leistet mit 242,5 g/mol einen geringfügig höheren Molmassenbeitrag als das Tensid-Kation. Es scheint also zunächst plausibel, dass es bei Titration mit LiBr zu einem Abfall und bei Titration mit tBu₄NBr zu einem Anstieg der Molmasse kommt. In Methanol wurde außerdem noch mit einer Tetramethylammoniumbromid-Lösung titriert. Das Tetramethylammonium-Kation ist mit 74,2 g/mol leichter als das Tensid-Kation und schwerer als das Li⁺-Kation. Bei der Titration mit Me₄NBr sinkt die Molmasse ebenfalls, jedoch weniger als bei Titration mit LiBr. Die qualitativen Trends sprechen also für einen Gegenionenaustausch der zutitrierten Fremdsalze mit den Tensid-Kationen. Theoretische Berechnungen ergeben jedoch, dass, selbst wenn es zu einem vollständigen Gegenionenaustausch der Tensid-Kationen kommt, die Molmasse bei Austausch mit tBu₄NBr verglichen mit der theoretischen Molmasse lediglich um 3,4 % ansteigen würde. Im Falle von LiBr würde der vollständige Austausch eine Molmassen-Abnahme von 54,2 % bedeuten. Dies hätte jedoch das Ausfallen des Komplexes aus den

organischen Lösungsmitteln zur Folge, da die hydrophoben Alkylketten ausgetauscht werden. Tabelle 4-10 zeigt die bei den Titrationskurven auf $c_s = 0$ extrapolierten Werte verwendet. Bei der Zugabe von $t\text{Bu}_4\text{NBr}$ wächst die Molmasse in den drei verschiedenen Lösungsmitteln um etwa 21, 28 und 46 Prozent, was selbst bei vollständigem Austausch der Tensid-Ionen viel zu hoch ist. Bei LiBr liegen die Werte eher im Rahmen eines möglichen Gegenionenaustauschs. Ein Austausch mit Li^+ wäre nach dem HSAB-Prinzip von Pearson¹⁰² auch wahrscheinlicher, da sowohl Li^+ als auch SO_3^- eher hart sind, während das $t\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Kation eher weich ist.

Außerdem ist noch zu erwähnen, dass sich mit einem Ionenaustausch auch die Gesamtpolymerkonzentration ändert. Bei der Zimmauftragung wurde jedoch für Kc/R die Einwaage-Konzentration des Tensidkomplexes eingesetzt. Dies hat einen Einfluss auf die Berechnung der Molmasse, da nach Extrapolation auf $q = 0$ gilt:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_{w,app}} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Die Konzentration ist proportional zur Molmasse, wobei das Rayleigh-Verhältnis proportional zum Quadrat der Molmasse ist. Somit wird die Molmasse, die aus dem Achsenabschnitt berechnet, verändert.

Die angenommene Konzentration ist also bei einem Ionenaustausch mit Li^+ zu groß und bei einem Ionenaustausch mit $t\text{Bu}_4\text{N}^+$ zu klein. Dies beeinflusst die berechnete Molmasse bei LiBr zu kleineren und bei $t\text{Bu}_4\text{NBr}$ zu größeren Massen. Dennoch kann der beobachtete Effekt nicht allein durch einen Ionenaustausch erklärt werden.

Tabelle 4-10: Relative Änderung der Molmasse bei der Titration in verschiedenen Lösungsmitteln mit LiBr und $t\text{Bu}_4\text{NBr}$. Als Bezugswerte wurden dabei die bei den Titrationskurven auf $c_s = 0$ extrapolierten Werte verwendet.

Lösungsmittel / Salz	Relative Änderung von $M_{w,app}$
MeOH / LiBr	- 42,3 %
MeOH / $t\text{Bu}_4\text{NBr}$	+ 46,2 %
DMF / LiBr	- 15,8 %
DMF / $t\text{Bu}_4\text{NBr}$	+ 28,4 %
NMF / LiBr	- 11,9 %
NMF / $t\text{Bu}_4\text{NBr}$	+ 21,5 %

- Ein weiteres Phänomen, das zur Erklärung der gemessenen Daten herangezogen werden kann, ist eine Änderung des (dn/dc) -Wertes mit der Salzkonzentration^{103, 104}.

Dieser Effekt ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auch mit einem Ionenaustausch korreliert, muss jedoch noch durch Messungen bestätigt werden.

- Da der Ionenaustausch allein die Beobachtungen nicht erklären kann, müssen die Lichtstreudaten noch durch weitere Effekte beeinflusst werden. Mit einem Austausch der Gegenionen geht auch eine Änderung der Lösungsmittelqualität einher. Der aus der statischen Lichtstreuung bestimmte zweite Virialkoeffizient (A_2) kann als Maß für die Lösungsmittelqualität herangezogen werden. Zur Bestimmung der A_2 -Werte wurden Zimm-Plots bei verschiedenen Polymerkonzentrationen in Methanol, DMF und NMF jeweils mit 2 mmol/L LiBr und tBu₄NBr erstellt. Die Ergebnisse der Zimm-Plots befinden sich in Tabelle 4-12, die Plots befinden sich im Anhang C. Die (dn/dc) -Werte für NMF und Methanol wurden aus dem gemessenen Wert in DMF nach Gl. 4-2 berechnet.

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{MeOH} = \left(\frac{dn}{dc}\right)_{DMF} + n_{DMF} - n_{MeOH} \quad \text{Gl. 4-2}$$

mit $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{MeOH}$: Brechungsindexinkrement in Methanol
 $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{DMF}$: Brechungsindexinkrement in DMF
 n_{DMF} : Brechungsindex von DMF
 n_{MeOH} : Brechungsindex von Methanol

Da die apparenten Molmassen bei den Titrationen nur bei je einer Polymerkonzentration gemessen wurden, kann man bei bekanntem A_2 -Wert den tatsächlichen Wert von M_w mit folgender Gleichung berechnen:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_{w,app}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad \text{Gl. 4-3}$$

Nach Einsetzen der Werte für $M_{w,app}$, A_2 und c kann man M_w berechnen. Führt man diese Berechnungen bei einem Lösungsmittel für beide Salze durch, dann müsste man, falls es sich ausschließlich um einen A_2 -Effekt handelt, identische Werte für M_w erhalten. Diese Berechnungen wurden exemplarisch für Methanol durchgeführt. Dabei wurden Messpunkte ausgewählt, bei denen die Salzkonzentration wie bei der Messung der Zimm-Plots etwa 2 mmol/L betrug. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 4-11. Man sieht, dass sich die Werte für M_w gegenüber den apparenten Molmassen etwas

angleichen, die Differenz sinkt etwa um die Hälfte. Bei einer Salzkonzentration von 2 mmol/L ist jedoch noch nicht der Sättigungsbereich erreicht, d. h. die Differenz zwischen den apparenten Molmassen steigt somit mit bei Fortsetzung der Titration noch weiter. Wenn man vernachlässigen würde, dass sich die A_2 -Werte mit der Salzkonzentration ändern, dann könnten solch große Differenzen nicht allein durch einen A_2 -Effekt kompensiert werden. Außerdem ist noch anzumerken, dass in Methanol der gemessene A_2 -Wert mit $t\text{Bu}_4\text{NBr}$ kleiner ist als der mit LiBr , was dazu führt, dass sich M_w annähert. In DMF und in NMF kehrt sich der Trend also um, d. h. der A_2 -Wert ist mit LiBr kleiner als mit $t\text{Bu}_4\text{NBr}$. Der Trend würde nach einer Berechnung somit in die entgegengesetzte Richtung gehen. Für weitere quantitative Aussagen über den A_2 -Effekt müssten die Messungen der A_2 -Werte reproduziert werden. Außerdem ist anzunehmen, dass sich A_2 mit der Salzkonzentration ändert. Eine Messreihe von Zimm-Plots bei verschiedenen Salzkonzentrationen würde weiteren Aufschluss darüber liefern.

Tabelle 4-11: Berechnung von M_w mit Hilfe der A_2 -Werte, exemplarisch für Methanol mit LiBr und $t\text{Bu}_4\text{NBr}$

Salz	c_p / (g/L)	c_s / (mmol/L)	$M_{w,app}$ / (g/mol)	A_2 / ($\text{mol}\cdot\text{dm}^3/\text{g}^2$)	M_w / (g/mol)
LiBr	0,025	2,2	1,57E7	$-3,3\cdot 10^{-8}$	1,53E7
$t\text{Bu}_4\text{NBr}$	0,043	1,9	1,89E7	$-7,3\cdot 10^{-8}$	1,69E7

Um die oben beschriebenen Annahmen weiter zu unterstützen, wurden Zeta-Potential-Messungen des Tensidkomplexes in reinem Methanol sowie in $\text{MeOH} / \text{LiBr}$ und in $\text{MeOH} / t\text{Bu}_4\text{NBr}$ durchgeführt (Tabelle 4-13, Abbildung 4-16). Mit Salzzugabe sinkt das Zeta-Potential im Vergleich zur Messung in reinem Methanol bei beiden Salzen, was mit einer Abschirmung der Ladungen durch die Fremdsalze erklärt werden kann. Die Tatsache, dass es mit $t\text{Bu}_4\text{NBr}$ und mit LiBr zu signifikant verschiedenen Zeta-Potential-Werten kommt, spricht für ein unterschiedliches Verhalten des Komplexes mit den beiden Salzen.

Außerdem wurden die Zeta-Potentiale von PMMPSS-C_{12} in DMF und NMF, jeweils mit 2 mmol/L LiBr , gemessen. PMMPSS-C_{12} hat ein ähnliches Zeta-Potential in allen drei Lösungsmitteln. Somit gibt es keine signifikanten Unterschiede in der Ladungsdichte der anionischen Bürste in Abhängigkeit des Lösungsmittels. Diese Tatsache ist auch für die in Kapitel 5 beschriebene Interpolyelektrolytkomplex-Bildung relevant.

Tabelle 4-12: Ergebnisse der Zimm-Plots von PMMPSS-C₁₂ in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedenen Salzen

Lösungs- mittel	Salz (2 mmol/L)	$M_w / (g/mol)$ (dn/dc) = 0,1 mL/g	$M_w / (g/mol)$ (dn/dc)- korrigiert	$R_g /$ nm	$R_h /$ nm	$A_2 /$ ($mol \cdot dm^3/g^2$)
DMF	LiBr	$8,24 \cdot 10^6$	$1,02 \cdot 10^7$	60,4	33,1	$1,3 \cdot 10^{-8}$
	tBu ₄ NBr	$8,91 \cdot 10^6$	$1,10 \cdot 10^7$	47,4		$3,1 \cdot 10^{-8}$
MeOH	LiBr	$1,48 \cdot 10^7$	$4,03 \cdot 10^6$	59,6	40,0	$-3,3 \cdot 10^{-8}$
	tBu ₄ NBr	$3,55 \cdot 10^7$	$9,66 \cdot 10^6$	61,2	40,8	$-7,3 \cdot 10^{-8}$
NMF	LiBr	$6,63 \cdot 10^6$	$8,45 \cdot 10^6$	59,6	40,0	$1,5 \cdot 10^{-8}$
	tBu ₄ NBr	$9,00 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^7$	64,6	40,8	$9,2 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 4-13: Zeta-Potential von PMMPSS-C₁₂ in Methanol mit verschiedenen Salzen und in DMF und NMF, jeweils mit LiBr. Die Salzkonzentration betrug jeweils 2 mmol/L, die Polymerkonzentration betrug 0,1 g/L.

Lösungsmittel / Salz	ξ -Potential / mV
MeOH	-42,0
MeOH / tBu ₄ NBr	-21,1
MeOH / LiBr	-26,9
DMF / LiBr	-31,1
NMF / LiBr	-27,4

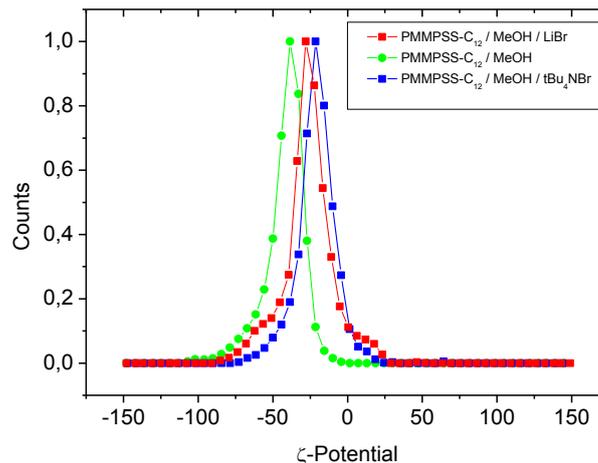


Abbildung 4-16: Normierte Zeta-Potential-Daten von PMMPSS-C₁₂ in Methanol mit verschiedenen Salzen ($c(\text{PMMPSS-C}_{12}) = 0,1 \text{ g/L}$, $c(\text{LiBr}) = c(\text{tBu}_4\text{NBr}) = 2 \text{ mmol/L}$)

Die gemessenen Phänomene sind eine Folge des Gegenionenaustauschs, der damit verbundenen Konzentrationsänderung und eines A_2 -Effekts. Für genauere, quantitative

Aussagen reichen die Messdaten nicht aus. Beispielsweise wäre die Abhängigkeit der A_2 -Werte von der Salzkonzentration von Interesse.

4.3 Zusammenfassung von Kapitel 4

In diesem Kapitel wurde die Synthese und Charakterisierung des Polystyrolsulfonat-Tensid-Komplexes (PMMPSS-C₁₂) beschrieben. Beim Übergang von der ungeladenen Bürste zum Polyelektrolyt und schließlich zum Tensid-Komplex kann man einen ähnlichen Effekt beobachten wie Duschner et al. bei der quarternisierten Polyvinylpyridin-Bürste (vergleiche Kapitel 2.7). Nach der Einführung der Ladungen durch Sulfonierung kommt es zu einer Streckung und nach Komplexierung mit dem Tensid zu einer Stauchung der Bürste entlang der Zylinderachse. Bei diesem Komplex ist er jedoch weniger ausgeprägt als im Falle der quarternisierten PVP-Bürste, was auch durch die Veränderung der Lösungsmittelqualität erklärt werden kann.

Die Molmasse von PMMPSS-C₁₂ konnte mittels statischer Lichtstreuung in DMF / LiBr (2 mmol/L) bestimmt werden, entspricht jedoch nicht dem theoretischen Wert, da der Zimm-Plot für die zu 100 % komplexierte Bürste einen um 37 % zu kleinen Wert liefert. Die Vermutung, dass ein partieller Ionenaustausch der Tensid-Kationen mit den leichteren Li⁺-Kationen stattfindet, wurde durch zeitabhängige Lichtstremessungen und Titrations mit verschiedenen Fremdsalzen unterstützt, jedoch sind die gemessenen Effekte eine Folge von verschiedenen, auch teilweise miteinander verbundenen Parametern wie Ionenaustausch, Konzentrationsänderungen, (dn/dc) - und A_2 -Effekte. Für eine genauere, quantitative Interpretation sind noch weitere Messreihen erforderlich.

Die beobachteten Phänomene wirken sich mit großer Wahrscheinlichkeit auch auf die Interpolyelektrolytkomplex-Bildung aus. Vor allem die in Kapitel 5 beschriebene Verwendung verschiedener Lösungsmittel und die Zugabe von Säuren und Basen haben unterschiedliche Ausgangsbedingungen bei der Komplexbildung zur Folge. Wie aus dem folgenden Kapitel ersichtlich wird, hat dies auch Auswirkungen auf das Komplexierungsverhalte

5 Interpolyelektrolytkomplex-Bildung

Als Interpolyelektrolytkomplexe bezeichnet man Komplexe aus entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten. Sie werden in der Regel in wässriger Lösung gebildet und haben zahlreiche technische Anwendungen. Besonderes Interesse besteht an der Komplexierung von DNA mit positiv geladenen Polykationen, da diese potentiell als Carrier für DNA in der transviralen Gen-Therapie fungieren können^{11,12}. Dies erfordert jedoch eine effektive und kontrollierte Komplexierung der DNA. Somit sollten diese Komplexe eine definierte geometrische Struktur besitzen und der Komplex sollte in jeder beliebigen Zusammensetzung zugänglich sein, d. h. es sollte keine Mischungslücke vorhanden sein. Außerdem wäre es wünschenswert, wenn die Komplexe sich in einem Gleichgewichtszustand befänden und die Komplexierung somit unter Freisetzung der Ausgangskomponenten wieder rückgängig gemacht werden könnte. Meist läuft der Prozess der Interpolyelektrolyt-Komplex-Bildung jedoch kinetisch kontrolliert ab, was zur Bildung von kugelförmigen Nicht-Gleichgewichts-Strukturen führt, die aus vielen Molekülen beider Komponenten bestehen. Außerdem wird eine starke Abhängigkeit von der Polymerkonzentration und von der Reihenfolge, in der die Polyelektrolyte gemischt werden, beobachtet. Somit ist bei Titrationsexperimenten mit zwei entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten zunächst eine drastische Zunahme der Molmasse und des Radius zu beobachten, bis die gebildeten Komplexe schließlich makroskopisch aus der Lösung ausfallen. Wie schon oben erwähnt, entspricht dies jedoch nicht den gewünschten DNA-Kation-Komplexen, die eine potentielle Anwendung in der Gentherapie haben. Ein Ansatz, eine Strukturkontrolle zu ermöglichen, ist die Verwendung von Polyelektrolyten mit einer definierten Struktur, wie zum Beispiel Polyelektrolytbürsten oder ionische Dendrimere. Dies führt in den meisten Fällen jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis. So liefert die Komplexierung von DNA mit diversen kationischen Polymerbürsten, beispielsweise quarternisiertes Polyvinylpyridin, Polyethylenimin oder mit einem Polyamidoamin-Dendrimer (PAMAM) große Aggregate^{60,139}. Bisher durchgeführte Experimente deuten darauf hin, dass ein wichtiger Faktor, der über den Verlauf der Komplexbildung entscheidet, die Ladungsdichte der Ausgangskomponenten ist. Somit unterstützt eine niedrigere Ladungsdichte eine eher kontrollierte Komplexbildung.

Ein mögliches Konzept zur Reduktion der Ladungsdichte innerhalb eines Polyelektrolyt-Moleküls ist die Einführung von nicht geladenen Gruppen zwischen den Ladungen des Polyelektrolyts. Man vergrößert so den Abstand zwischen den Ladungen. Da die Interpolyelektrolytbildung ein stark kooperativer Prozess ist, kann somit die Triebkraft reduziert werden. Dies wird durch die Verwendung von statistischen Copolymeren, bei denen nur eines der Monomere positiv geladene Gruppen trägt, realisiert. Im Rahmen dieser

Arbeit dient in einem Fall eine Polyvinylpyridin-Bürste, bei der nur 56 % der funktionalen Gruppen quarternisiert sind, als kationische Komponente. Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung einer statistischen Copolymer-Bürste aus quarternisierten Polyvinylpyridin-Makromonomeren und ungeladenen Polyvinylacrylat-Makromonomeren. Die Komplexbildung wird in beiden Fällen in polaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol und *N,N*-Dimethylformamid durchgeführt.

Ein weiterer Ansatz, die unkontrollierte Aggregation zu verhindern, ist die Verwendung von organischen Lösungsmitteln an Stelle von Wasser. Wasser hat eine hohe Dielektrizitätskonstante. Dadurch liegen die Ionenpaare in Lösung zu einem großen Teil dissoziiert vor. Führt man die Komplexbildung in einem unpolaren organischen Lösungsmittel mit einer kleineren Dielektrizitätskonstante durch, so wird ein größerer Teil der Gegenionen an den Polyelektrolyten kondensieren und es könnte eine geringere effektive Ladungsdichte resultieren¹⁰⁵. Allerdings besteht die Herausforderung, ein Polykation und ein Polyanion zu finden, die im gleichen organischen Lösungsmittel löslich sind. Hierzu eignen sich besonders gut Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe, welche in einigen polaren organischen Lösungsmitteln löslich sind. Duschner et al. untersuchten die Komplexbildung von einer anionischen Polystyrolbürste, die mit einem kationischen Tensid komplexiert ist, in *N,N*-Dimethylformamid (siehe Kapitel 2.8). Als kationischer Polyelektrolyt fungierte ein PAMAM-Dendrimer der 5. Generation. Dieses ist außer in Wasser in einigen polaren organischen Lösungsmitteln löslich. Mit diesen Ausgangskomponenten konnten in DMF thermodynamisch kontrolliert gebildete Komplexe erhalten werden, welche die zylindrische Struktur der Polystyrolsulfonat-Bürste besitzen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Komplexbildung in Methanol sowie in *N*-Methylformamid durchgeführt. Hierbei steht die Erhaltung der zylindrischen Struktur der Bürstenpolymere im Vordergrund. Die Frage nach den experimentellen Bedingungen, bei denen die topologische Kontrolle der gebildeten Komplexe möglich ist, soll in den folgenden Kapiteln durch Variation des Lösungsmittels und durch Variation des pH-Wertes diskutiert werden. In der Literatur wird eine bemerkenswerte pH-Abhängigkeit der Eigenschaften von PAMAM beschrieben (Kapitel 2.9). Bei einem pH-Wert von 7 sind etwa die Hälfte der Amino-Gruppen im G5-PAMAM-Molekül protoniert, d. h. ausschließlich die primären Amino-Gruppen tragen positive Ladungen. Durch Erhöhung bzw. Erniedrigung des pH-Wertes ist es möglich, die Anzahl der positiven Ladungen innerhalb eines Moleküls und somit die Ladungsdichte zu verändern.

Das zweite verwendete Polykation ist ebenfalls ein Bürstenpolymer. Es handelt sich um eine Benzyl-geschützte Polylysin-Bürste, die nur an den Enden der Seitenketten positive Ladungen besitzt¹⁴⁰. Die Komplexbildung dieser Bürste mit dem Polystyrolsulfonat-Bürsten-

Tensidkomplex wird in DMF durchgeführt. In Analogie zum oben beschriebenen System wird der Einfluss des pH-Wertes auf die Komplexbildung diskutiert.

Bei der Diskussion der Interpolyelektrolytkomplexe wird das Mischungsverhältnis der Komplexlösungen durch den Gewichtsbruch der einzelnen Komponenten ausgedrückt:

$$w(\text{PMMPSS}) = \frac{c(\text{PMMPSS})}{c(\text{PMMPSS}) + c(\text{G5-PAMAM})} \quad \text{Gl. 5-1}$$

mit

$$w(\text{PMMPSS}) + w(\text{G5-PAMAM}) = 1 \quad \text{Gl. 5-2}$$

mit $w(\text{PMMPSS})$: Gewichtsbruch von PMMPSS
 $w(\text{G5-PAMAM})$: Gewichtsbruch von G5-PAMAM
 $c(\text{PMMPSS})$: Konzentration von PMMPSS
 $c(\text{G5-PAMAM})$: Konzentration von G5-PAMAM

5.1 Variation der Ladungsdichte durch die Verwendung von Copolymeren

Die von Duschner et al. durchgeführten Experimente deuten darauf hin, dass ein entscheidender Faktor, der über den Verlauf der Komplexbildung entscheidet, die Ladungsdichte einer der beiden Komponenten ist. Der Erhalt der Topologie einer der Ausgangsmaterialien konnte nur in aprotischen Lösungsmitteln mit dem Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensid-Komplex (PMMPSS-C₁₂) als Polyanion erreicht werden. Als kationische Komponente wurden das PAMAM-Dendrimer der fünften Generation (G5-PAMAM) oder eine Polyethylenimin-Bürste (PEI) verwendet. In beiden Fällen werden die positiven Ladungen durch Protonierung einer Amin-Komponente erhalten. Um ein genaueres Verständnis über den Ablauf der Interpolyelektrolyt-Komplex-Bildung zu erlangen und um die experimentellen Bedingungen für eine thermodynamisch kontrollierte Komplexbildung näher eingrenzen zu können, soll auf den Einfluss der Ladungsdichte näher eingegangen werden.

In diesem Kapitel bestehen die bei der Komplexbildung verwendeten positiven Ladungen aus mit Ethylbromid quarternisiertem Polyvinylpyridin (PVPQ). Wie von S. Duschner im Rahmen ihrer Dissertation gezeigt werden konnte, erhält man eine unkomplexbildende Homopolymermischung, wenn man PMMPSS-C₁₂ mit einer unquarternisierten Polyvinylpyridin-Bürste (PVP) in DMF zusammengibt¹⁰¹. Die beiden Bürsten liegen also nebeneinander in Lösung vor, ohne dass Komplexe gebildet werden. Der Unterschied des PVPs zu den von Duschner et al. verwendeten Polyethylenimin bzw. zum PAMAM-Dendrimer liegt in der Basizität der Amino-Gruppe. Die protonierte Form des Pyridin hat in wässriger Lösung einen pKs-Wert von 5,17¹⁰⁶. In DMSO beträgt er 3,4, in einem organischen aprotischen Lösungsmittel ist Pyridin also noch weniger basisch. Im Vergleich dazu haben die PAMAM-Amino-Gruppen einen pKs-Wert zwischen 9 und 10,7, sie sind also deutlich basischer. Somit ist es plausibel, dass mit G5-PAMAM und der PEI-PEO-Bürste Komplexe gebildet werden und mit Pyridin nicht. Die Einführung der Ladungen erfolgt bei Pyridin durch Quarternisierung des Stickstoff-Moleküls mit Ethylbromid. Es handelt sich also um permanente Ladungen und nicht wie bei PAMAM oder PEI um protonierte Stickstoffatome, welche im Gleichgewicht wieder deprotoniert werden können.

Wie zuvor beschrieben, besteht ein Ansatz, die Ladungsdichte innerhalb des Polyelektrolyten herabzusetzen, in der Verwendung von nur teilweise quarternisiertem Polyvinylpyridin als kationische Komponente (Abbildung 5-1). Der Rest, die unquarternisierten Monomereinheiten, stellen ungeladene Gruppen dar, die nicht mit der anionischen Komponente (PMMPSS-C₁₂) wechselwirken. Somit resultiert eine niedrigere Ladungsdichte im Vergleich zu Polykationen, bei denen jede funktionelle Gruppe eine positive Ladung trägt.

Eine zweite Möglichkeit ist die Verwendung eines statistischen Copolymers, bestehend aus zwei verschiedenen Makromonomeren, wobei nur eines der beiden Makromonomere positive Ladungen trägt. In dem in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Experiment wird ein Copolymer verwendet, das zum Teil aus Polymethylmethacrylat- und zum Teil aus quarternisierten Polyvinylpyridin-Makromonomeren besteht (Abbildung 5-2). Somit trägt nur ein Teil der Seitenketten des Bürstenmoleküls positive Ladungen. Als anionische Komponente wird ebenfalls PMMPSS-C₁₂ verwendet.

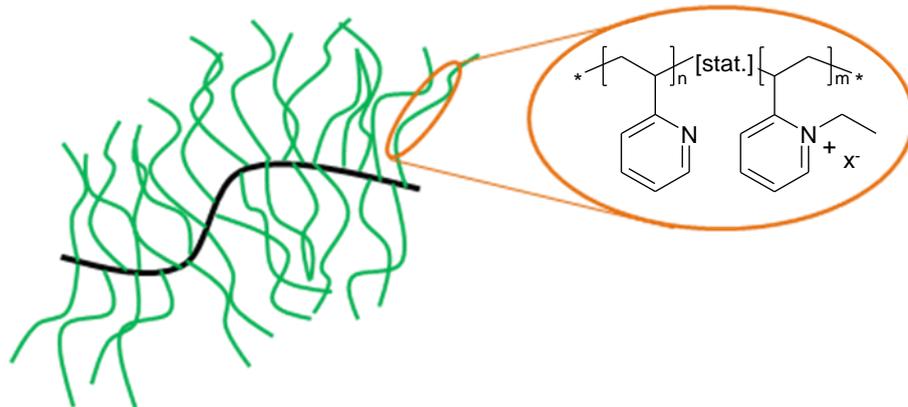


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung einer nur teilweise quarternisierten Polyvinylpyridinbürste

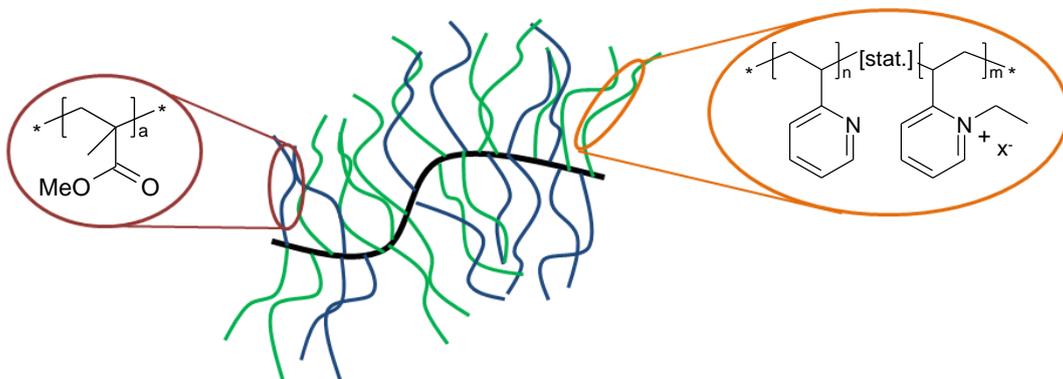


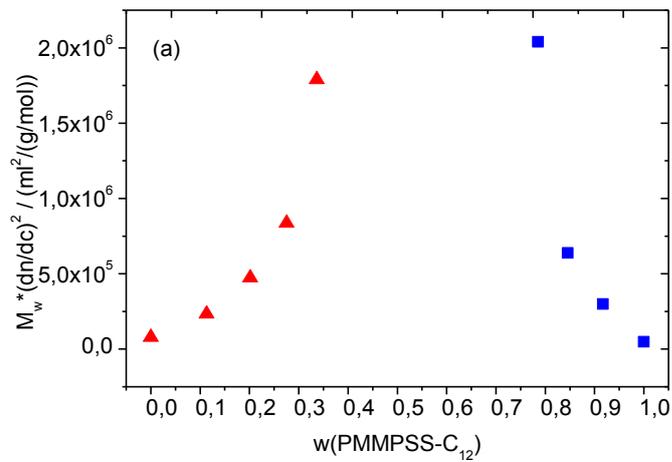
Abbildung 5-2: Schematische Darstellung einer statistischen Copolymerbürste aus Poly(methylmethacrylat) und quarternisiertem Polyvinylpyridin

5.1.1 Komplexierung von teilweise quarternisiertem PVP mit PMMPSS-C₁₂

Zunächst soll die Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit einer Polyvinylpyridinbürste, bei der nur 56 % der Aminogruppen quarternisiert sind, beschrieben werden. Um die Möglichkeit einer Fraktionierung der gebildeten Komplexe durch Filtration auszuschließen, wurden die Komplexe direkt in den Lichtstreu Küvetten durch Titration der beiden Ausgangskomponenten hergestellt. Hierfür wurden in jeweils zwei Lichtstreu Küvetten die Lösungen der Homopolymere in Konzentrationen zwischen ca. 6 mg/L und 9 mg/L vorgelegt und etwas höher konzentrierte Lösungen (ca. 11 mg/L) zutitriert. Die Komplexlösungen wurden nach jedem Titrationsschritt durch statische und dynamische Lichtstreuung charakterisiert. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 5-3. Es ist darauf zu achten, dass es sich bei den Werten um apparente Größen handelt, d. h. es wurden nur bei einer Konzentration Messungen durchgeführt. Bei der Auswertung der dynamischen Lichtstreuung wurde die Korrelationsfunktion bei den verschiedenen Winkeln biexponentiell gefittet und anschließend der Diffusionskoeffizient gegen q_2 aufgetragen. Der apparente Diffusionskoeffizient wurde nach Extrapolation auf $q = 0$ erhalten. Die statischen Lichtstreu daten wurden bei einer Konzentration nach Zimm ausgewertet. Da die (dn/dc) -Werte der Ausgangskomponenten in den entsprechenden Lösungsmitteln teilweise nicht experimentell bestimmt wurden und die (dn/dc) -Werte der Komplexe nicht bekannt sind, wurden die Daten der statischen Lichtstreuung mit Hilfe des konzentrationsnormierten Rayleigh-Verhältnis (Produkt der apparenten Molmasse und dem Quadrat des Brechungsindexinkrements) ausgewertet. Bei der Diskussion der Lichtstreu daten im gesamten Kapitel 0 wurde, falls nicht anders beschrieben, analog verfahren. Abbildung 5-3 (a) bis (c) stellt die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung in Abhängigkeit des Gewichtsbruchs von PMMPSS-C₁₂ dar. Das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis steigt direkt nach der ersten Zugabe der jeweils entgegengesetzt geladenen Komponente an und divergiert bei einem Gewichtsbruch von $w(\text{PMMPSS-C}_{12}) = 0,3$, bzw. wenn PMMPSS-C₁₂ vorgelegt wird, bei einem Gewichtsbruch von $w(\text{PMMPSS-C}_{12}) = 0,7$ gegen unendlich. Dies hat die makroskopische Ausfällung der Komplexe zur Folge und es resultiert eine Mischungslücke. Der hydrodynamische Radius und der Trägheitsradius steigen ebenfalls nach der ersten Zugabe an und divergieren bei den gleichen Gewichtsbrüchen ebenfalls gegen unendlich. Es werden Werte von weit über 100 nm erhalten. Die Komplexe bestehen somit aus mehreren Molekülen beider Komponenten. Das ρ -Verhältnis, das ein Maß für die Form der gebildeten Komplexe darstellt, sinkt von 1,74 bzw. 1,54 für die reinen Bürsten bis auf 1,37 (Abbildung 5-4). Dies spricht ebenfalls gegen den Erhalt der zylindrischen Struktur der Ausgangskomponenten.

Tabelle 5-1: Lichtstreuendaten der Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit PVP47Q in DMF / LiBr (2 mmol/L)

w(PMMPSS-C ₁₂)	Vorgelegte Polymerlösung	$M_{w,app}^*$ $(dn/dc)^2 /$ $(mL^2/(g \cdot mol))$	$\langle R_g \rangle_{z,app} /$ nm	$\langle R_h \rangle_{z,app} /$ nm	ρ -Verhältnis
0	PVP47Q	7,86E4	40,0	23,0	1,74
0,11	PVP47Q	2,33E5	54,8	38,2	1,43
0,20	PVP47Q	4,74E5	66,9	45,8	1,46
0,28	PVP47Q	8,36E5	76,9	55,5	1,39
0,34	PVP47Q	1,79E6	104,7	76,6	1,37
0,73	PMMPSS-C ₁₂	--	--	175,4	--
0,79	PMMPSS-C ₁₂	2,04E6	132,7	90,4	1,47
0,85	PMMPSS-C ₁₂	6,38E5	86,2	63,0	1,37
0,92	PMMPSS-C ₁₂	2,99E5	78,2	54,0	1,45
1	PMMPSS-C ₁₂	4,88E4	40,8	26,4	1,54



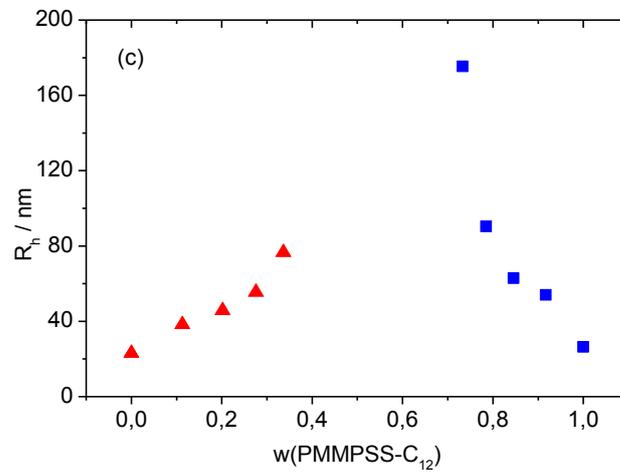
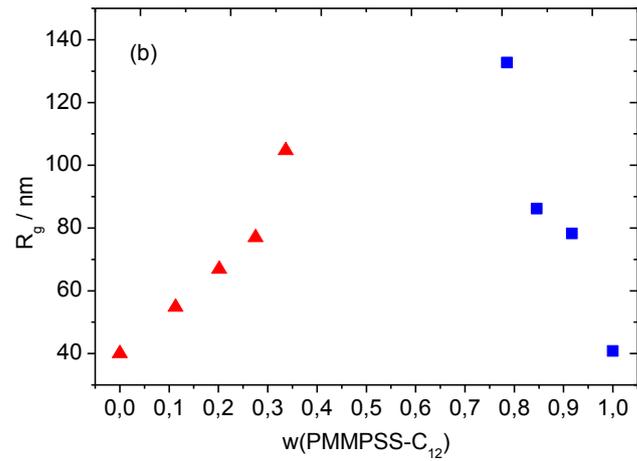


Abbildung 5-3: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS-C₁₂ und PVP47Q in DMF / LiBr (2 mmol/L) als Funktion des Mischungsverhältnisses (a) Konzentrationsnormiertes Rayleigh Verhältnis; (b) Apparenter Trägheitsradius; (c) Apparenter hydrodynamischer Radius

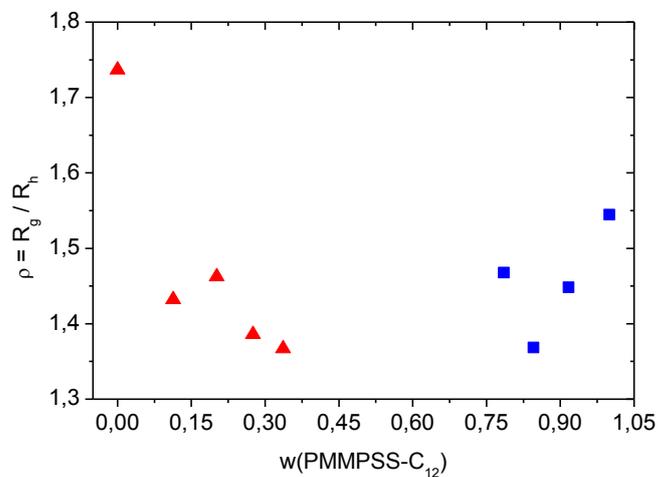


Abbildung 5-4: ρ -Verhältnis bei der Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit PVP47Q in DMF / LiBr (2 mmol/L) in Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung

Der Ansatz, eine Polyvinylpyridin-Bürste zu verwenden, welche nur zu einem Teil quarternisiert ist, führt den Lichtstreu-Ergebnissen zufolge nicht zu den gewünschten thermodynamisch kontrolliert gebildeten Komplexen, wie sie von Duschner et al. beschrieben wurden. Vielmehr kommt es zur unkontrollierten Aggregation der beiden Bürsten. Womöglich ist der Quarternisierungsgrad und somit die Ladungsdichte weiterhin zu hoch, was zur Folge hat, dass das kinetisch kontrollierte Produkt bevorzugt gebildet wird.

5.1.2 Komplexierung von einem statistischen Copolymer (PMMA-PVPQ-C₁₂) mit PMMPSS-C₁₂

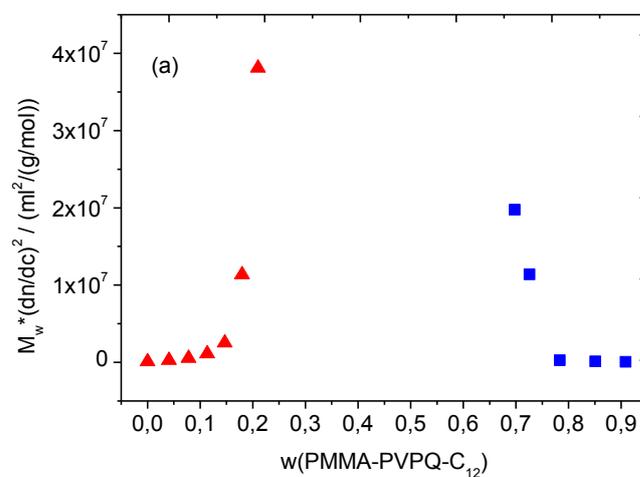
Ein weiterer Ansatz ist die Verkleinerung der Ladungsdichte durch Verwendung einer Copolymer-Bürste, bei dem ein Makromonomer aus ungeladenen Molekülen besteht und so die Anzahl der geladenen Seitenketten pro Molekül im Vergleich zu einer reinen Polyelektrolytbürste reduziert wird. In diesem Kapitel wird als kationische Komponente eine Copolymerbürste verwendet, die zu 73 % aus Polyvinylpyridin-Makromonomeren und zu 27 % aus ungeladenen Poly(methylmethacrylat)-Makromonomeren besteht, (PMMA-PVP). Zur Einführung der geladenen Gruppen wurde das Polyvinylpyridin wie oben beschrieben mit Ethylbromid quarternisiert (PMMA-PVPQ). Der Quarternisierungsgrad beträgt 75 %. Damit die Copolymer-Bürste in organischen Lösungsmitteln löslich wird, muss auch sie mit einem Tensid komplexiert werden. Als kationisches Tensid dient Natriumdodecylsulfat. Der Komplex (PMMA-PVPQ-C₁₂) fällt aus wässriger Lösung aus und ist nach Dialyse zur Entfernung des überschüssigen Tensides und nach Gefriertrocknung in polaren organischen Lösungsmitteln löslich. Die anionische Komponente ist die schon in Kapitel 5.1.1 verwendete Poystyrolsulfonat-Tensid-Komplex-Bürste (PMMPSS-C₁₂). Die Komplexierung wurde in Methanol mit LiBr als Screening-Salz (2 mmol/L) durchgeführt.

Für die Komplexierung wurde in zwei Lichtstreuküvetten jeweils eine Lösung der Homopolymere in Methanol / LiBr der Konzentration von 2,5 mg/L vorgelegt. Anschließend wurde die zweite Komponente mit der gleichen Konzentration durch Titration hinzugefügt und die entstandenen Komplexlösungen durch statische und dynamische Lichtstreuung charakterisiert. Die erhaltenen Lichtstreu-Daten sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst. Abbildung 5-5 (a) bis (c) stellt das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis sowie den hydrodynamischen Radius und den Trägheitsradius in Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung dar. Bei Betrachtung der Graphen fällt auf, dass das Komplexierungsverhalten dem der oben beschriebenen Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit PVP47Q ähnelt. Hydrodynamischer Radius und Trägheitsradius steigen ebenfalls sehr stark an und es werden Aggregate von über 500 nm gebildet. Das konzentrationsnormierte

Rayleigh-Verhältnis zeigt dasselbe Verhalten und es ist offensichtlich, dass es sich wie oben beschrieben ebenfalls um eine kinetisch kontrollierte Komplexbildung handelt.

Tabelle 5-2: Lichtstreudaten der Komplexbildung von PMMPSS- C_{12} mit PMMA-PVPQ- C_{12} in MeOH / LiBr (2 mmol/L)

w(PMMPSS- C_{12})	Vorgelegte Polymerlösung	$M_{w,app}^*$ (dn/dc) ² / ($mL^2/(g \cdot mol)$)	$\langle R_g \rangle_{z,app}$ / nm	$\langle R_h \rangle_{z,app}$ / nm
0	PMMA-PVPQ- C_{12}	--	35,8	24,8
0,031	PMMA-PVPQ- C_{12}	--	--	35,2
0,091	PMMA-PVPQ- C_{12}	6,79E4	41,6	36,6
0,15	PMMA-PVPQ- C_{12}	1,10E5	56,2	47,3
0,22	PMMA-PVPQ- C_{12}	2,55E5	68,4	57,2
0,27	PMMA-PVPQ- C_{12}	1,14E7	425,2	243,4
0,30	PMMA-PVPQ- C_{12}	1,98E7	633,3	--
0,76	PMMPSS- C_{12}	--	--	581,4
0,79	PMMPSS- C_{12}	3,81E7	786,3	420,1
0,82	PMMPSS- C_{12}	1,14E7	425,2	254,5
0,85	PMMPSS- C_{12}	2,51E6	197,5	116,0
0,89	PMMPSS- C_{12}	1,11E6	134,6	90,0
0,92	PMMPSS- C_{12}	5,35E5	101,1	70,3
0,96	PMMPSS- C_{12}	2,56E5	75,6	48,7
1	PMMPSS- C_{12}	1,01E5	54,0	36,6



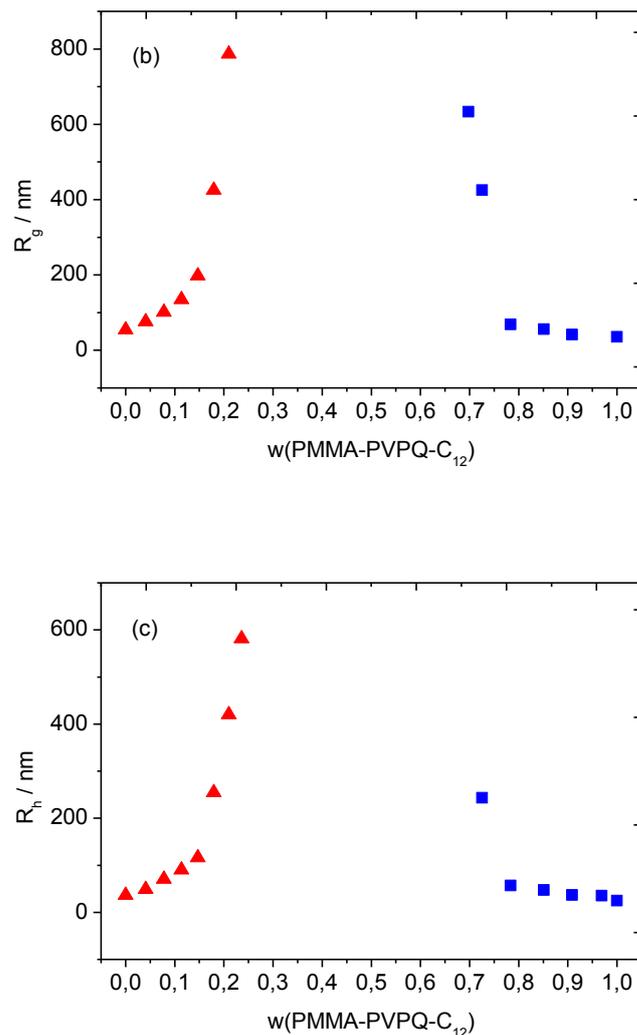


Abbildung 5-5: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS- C_{12} und PMMA-PVPQ- C_{12} in MeOH / LiBr (2 mmol/L) als Funktion des Mischungsverhältnisses (a) Konzentrationsnormiertes Rayleigh-Verhältnis; (b) Apparenter Trägheitsradius; (c) Apparenter hydrodynamischer Radius

Auch die Verwendung eines Copolymers, das teilweise aus ungeladenen Makromonomeren besteht, hat nicht die gewünschte thermodynamische Kontrolle der Komplexbildung zur Folge. An dieser Stelle ist noch zu bemerken, dass die Komplexbildung der Copolymer-Bürste mit dem anionischen Tensid mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls Auswirkungen auf die Ladungsdichte hat. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher untersucht.

Die oben beschriebenen Ergebnisse unterstützen die Annahme, dass die Wahl und die Ladungsdichte der kationischen Komponente entscheidend dafür sind, ob die Komplexbildung thermodynamisch oder kinetisch kontrolliert abläuft. Tauscht man nämlich das Kation aus und behält die restlichen experimentellen Bedingungen (das Polyanion PMMPSS- C_{12} und das Lösungsmittel DMF / LiBr) bei, so hat dies einen vollkommen anderen Ablauf der Komplexbildung zur Folge. Die in Kapitel 2.8 beschriebene Komplexbildung von PMMPSS- C_{12} mit G5-PAMAM und niedrig geladenem PEI-PEO in DMF stellen Beispiele für

eine thermodynamische kontrollierte Komplexbildung dar. Im Gegensatz zu den oben verwendeten Polyvinylpyridinbürsten handelt es sich bei den positiven Ladungen des G5-PAMAM und des PEI-PEO um protonierte Amino-Gruppen, welche im Gleichgewicht wieder deprotoniert werden können. Im Gegensatz dazu werden die Ladungen im Polyvinylpyridin durch die irreversible Alkylierung mit Ethylbromid permanent eingeführt.

Unter der Annahme, dass permanent eingeführte positive Ladungen eine topologisch kontrollierte Komplexbildung nicht unterstützen, werden in den nächsten Kapiteln das Polykation sowie das Lösungsmittel und die experimentellen Bedingungen weiter variiert, um so ein näheres Verständnis für den Mechanismus der Interpolyelektrolyt-Komplex-Bildung zu erlangen.

5.2 Komplexierung von PMMPSS₁₂ mit G5-PAMAM

Im folgenden Kapitel soll die Komplexierung einer Polystyrolsulfonat-Bürste (PMMPSS) mit dem Polyamidoamin-Dendrimer der fünften Generation (G5-PAMAM) in verschiedenen Lösungsmitteln diskutiert werden. Beide Ausgangsmaterialien sind schematisch in Abbildung 5-6 dargestellt.

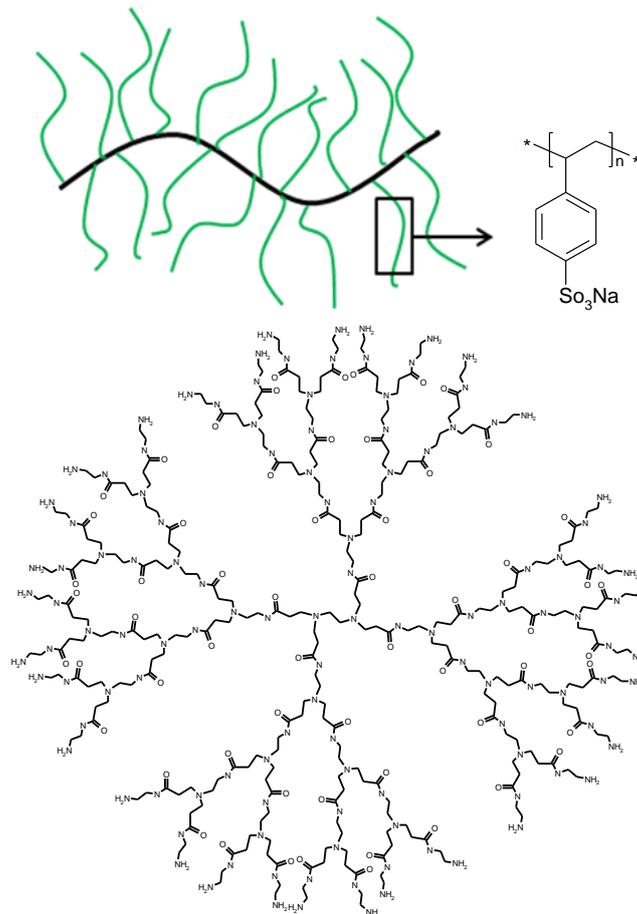


Abbildung 5-6: Schematische Darstellung der für die Komplexierung verwendeten Ausgangskomponenten. oben: Polystyrolsulfonat-Bürste (PMMPSS); unten: PAMAM-Dendrimer, exemplarisch in der dritten Generation (G5-PAMAM)

Führt man die Komplexierung dieser beiden Komponenten in Wasser durch, so beobachtet man einen typischen kinetisch kontrollierten Prozess. Mit steigendem Gehalt der entgegengesetzt geladenen Komponente steigen sowohl hydrodynamischer Radius und Trägheitsradius als auch die Molmasse stark an, bis es schließlich zur makroskopischen Ausfällung kommt. Die gebildeten Komplexe besitzen eine kugelförmige Struktur und bestehen aus vielen Molekülen beider Komponenten. Außerdem kann man eine starke Abhängigkeit von der Gesamtpolymerkonzentration sowie von der Reihenfolge der Zusammengabe der Ausgangskomponenten beobachten.

5.2.1 Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in Methanol

Die von S. Duschner und D. Störkle durchgeführte Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) / LiBr ist bereits in Kapitel 2.8 beschrieben. In diesem Lösungsmittel verläuft die Komplexbildung im Gegensatz zur Komplexbildung in Wasser thermodynamisch kontrolliert ab. Da DMF ein organisches Lösungsmittel ist und eine kleinere Dielektrizitätskonstante als Wasser besitzt ($\epsilon(\text{DMF}) = 37$; $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78$), ist ein möglicher Erklärungsansatz die dadurch verringerte Ladungsdichte der Ausgangspolyelektrolyte. Methanol hat eine ähnliche Dielektrizitätskonstante wie DMF ($\epsilon(\text{MeOH}) = 33$), enthält jedoch im Gegensatz dazu freie Protonen. Um ein besseres Verständnis über den Einfluss der Beschaffenheit des Lösungsmittels zu erlangen, wird in diesem Kapitel die Komplexierung von G5-PAMAM mit PMMPSS-C₁₂ in Methanol / LiBr (2 mmol/L) beschrieben.

Da die Polystyrolsulfonat-Bürste in Methanol ebenso wie in DMF unlöslich ist, muss sie zunächst mit einem Tensid komplexiert werden, um einen Polystyrolsulfonat-Tensidkomplex zu erhalten (PMMPSS-C₁₂, siehe Kapitel 4). Als kationisches Tensid wurde wie bei der Komplexbildung in DMF Dodecyltrimethylammoniumbromid verwendet. Der Komplex ist schematisch in Abbildung 5-7 dargestellt.

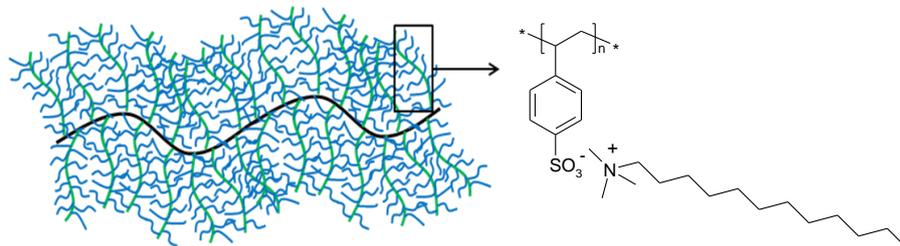


Abbildung 5-7: Schematische Darstellung des Polystyrolsulfonat-Tensidkomplexes (PMMPSS-C₁₂)

Um eine Fraktionierung durch Filtration zu vermeiden, wurden die Komplexe direkt in den Lichtstreuküvetten durch Titration der beiden entgegengesetzt geladenen Ausgangskomponenten hergestellt. Für die Komplexbildung in Methanol wurde in den Lichtstreuküvetten ca. 2 mL G5-PAMAM- bzw. PMMPSS-C₁₂-Lösung mit einer Konzentration von 2,5 mg/L in Methanol / LiBr (2 mmol/L) vorgelegt. Die Lösung der zweiten Komponente wurde ebenfalls in einer Konzentration von 2,5 mg/L durch Titration zugegeben. Nach jedem Titrationsschritt wurden die Komplexe mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst. Abbildung 5-8 (a) bis (c) stellt das Streuverhalten der Komplexe in Abhängigkeit der PMMPSS-C₁₂-G5-PAMAM-Zusammensetzung dar. Man sieht, dass die Größe der Komplexe mit steigendem G5-PAMAM-Gehalt stetig ansteigt. Der hydrodynamische Radius sowie der Trägheitsradius

erreichen Größen von über 1000 nm, was ein Indiz dafür ist, dass die Komplexe offensichtlich aus mehreren PMMPSS-C₁₂-Molekülen bestehen. Auch das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis steigt mit dem Gewichtsbruch von G5-PAMAM stark an. Kehrt man den Prozess um, d. h. titriert man eine PMMPSS-C₁₂ / Methanol-Lösung zu einer G5-PAMAM / Methanol-Lösung bei den gleichen Bedingungen, so kann ebenfalls die Bildung von Aggregaten bei einem PMMPSS-C₁₂-Gewichtsbruch von über 0,25 beobachtet werden. Die bei der Titration gebildeten Aggregate kann man auch deutlich auf AFM-Aufnahmen nach Schleuderbeschichtung der untersuchten Lösungen erkennen (Abbildung 5-9). Neben den Aggregaten sind noch unkomplexierte Bürsten zu sehen, da die Abbildung bei einem großen PMMPSS-C₁₂-Überschuss entstanden ist.

Die Lichtstreuendaten sowie die AFM-Aufnahmen weisen darauf hin, dass es sich bei der Komplexbildung in Methanol um einen ähnlichen Prozess handelt wie bei der Komplexbildung in Wasser. Die Bildung von großen Aggregaten und schließlich die Ausfällung der gebildeten Komplexe aus der Lösung deuten auf einen kinetisch kontrollierten Ablauf hin.

Tabelle 5-3: Ergebnisse der statischen und der dynamischen Lichtstreuung an den Komplexen aus PMMPSS-C₁₂ und G5-PAMAM in Methanol

$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$M_{w,app} \cdot (dn/dc)^2 /$ (mL ² /(g*mol))	$\langle R_g \rangle_{z,app} /$ nm	$\langle R_h \rangle_{z,app} /$ nm
1	1.48E5	59.6	36.6
0.95	1.46E6	164.1	110.7
0.90	1.12E7	392	179.9
0.88	7.78E7	999	255.8
0.86	4.49E8	2486	571
0.82			909

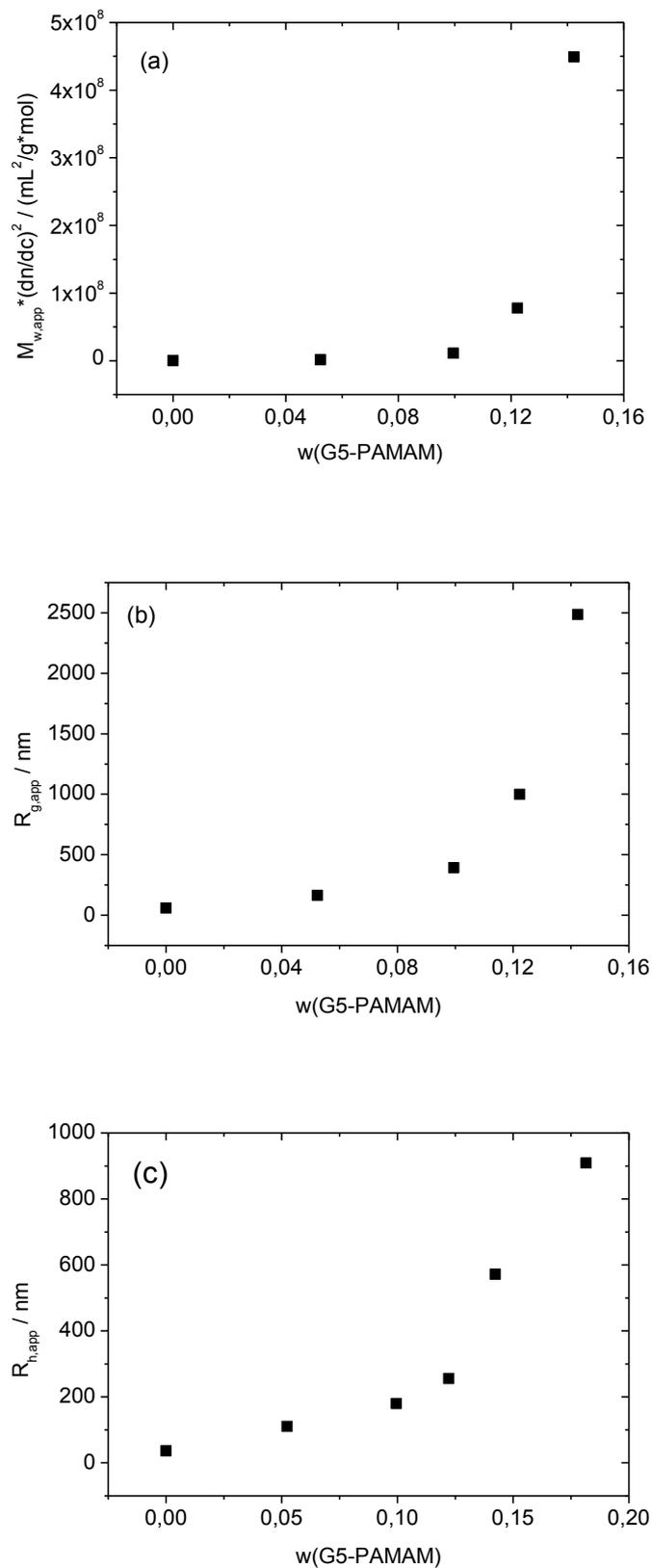


Abbildung 5-8: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS- C_{12} und G5-PAMAM in Methanol als Funktion des Mischungsverhältnisses (a) Konzentrationsnormiertes Rayleigh Verhältnis; (b) Apparenter Trägheitsradius; (c) Apparenter hydrodynamischer Radius

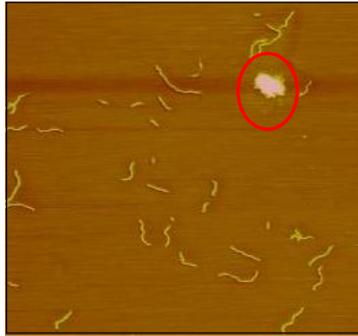
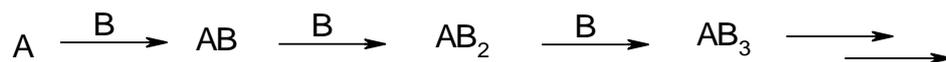


Abbildung 5-9: AFM-Bild (Höhenbild, $1,8 \mu\text{m} \times 1,8 \mu\text{m}$) der Komplexe aus PMMPSS- C_{12} und PAMAM, synthetisiert bei $2,5 \text{ mg/L}$ und auf Mica schleuderbeschichtet ($w(\text{PMMPSS-}C_{12}) = 0,8$)

In Methanol läuft der Komplexierungsprozess nicht wie in DMF thermodynamisch kontrolliert ab, d. h. die gebildeten Komplexe besitzen nicht die zylindrische Struktur von PMMPSS- C_{12} , sondern es werden sphärische Aggregate gebildet, die aus mehreren Molekülen beider Komponenten bestehen.

Diskussion der Ergebnisse

Basierend auf den von D. Störkle und S. Duschner gefundenen Ergebnissen kann man feststellen, dass die effektive Ladungsdichte einen entscheidenden Einfluss auf den Komplexierungsprozess hat. Sie entscheidet darüber, ob eine Komplexierung einen kinetisch oder einen thermodynamisch kontrollierten Verlauf nimmt. Der Prozess der topologisch kontrollierten Komplexierung kann als Kaskaden-Reaktion beschrieben werden und ähnelt einer Oberflächenadsorption:



Dabei beschreibt A die PMMPSS- C_{12} -Bürste und B das G5-PAMAM-Dendrimer. Bei der kinetisch kontrollierten Komplexbildung kommt es zur Verbrückung von AB_x -Komplexvorstufen. Dadurch bilden sich große Aggregate und die Form der Ausgangskomponenten hat keinen Einfluss mehr auf die gebildeten Komplexe. Bei der topologisch kontrollierten Komplexbildung wird diese Quervernetzung unterdrückt und es resultieren zylindrische Komplexe, die nur aus je einer PMMPSS- C_{12} -Büste bestehen. Dies wird nun im Folgenden näher erläutert.

Die Komplexierung wird also durch folgende Punkte beeinflusst:

- Da eine der Haupttriebkraft die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Polyelektrolyten ist, hat die Ladung der Polymere einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Komplexbildung. Diese wird unter anderem durch den Protonierungsgrad

oder den Quarternisierungsgrad (zum Beispiel bei Polyvinylpyridin) bestimmt, wodurch die Anzahl der Ladungen pro Molekül beeinflusst wird. Die Variation der Anzahl der Ladungen pro Molekül wurde schon ansatzweise in Kapitel 5.1 diskutiert.

- Ein weiterer wichtiger Aspekt ist das Lösungsmittel. Die Beschaffenheit des Lösungsmittels beeinflusst folgende Komponenten während des Komplexierungsprozesses:
 1. pKs-Wert der eingesetzten Komponenten
 2. Frei verfügbare Protonen und Basizität bzw. Acidität des Lösungsmittels
 3. Dielektrizitätskonstante
1. Durch die Änderung des Lösungsmittels kann auch der pKs-Wert der G5-PAMAM-Amino-Gruppen verändert werden. Dies lässt sich leicht am Beispiel Triethylamin erklären. Als organisches Lösungsmittel für den Vergleich wurde DMSO gewählt, da die pKs-Werte in DMSO in der Regel literaturbekannt sind. Der pKs-Wert des Hydrochlorids von Triethylamin liegt in Wasser bei 10,75. In DMSO, in dem das Hydrochlorid aufgrund der niedrigeren Dielektrizitätskonstante ($\epsilon(\text{DMSO}) = 47$, $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78$) wesentlich schlechter stabilisiert ist, beträgt der pKs-Wert 9,0¹⁰⁷. Das Hydrochlorid ist in DMSO also acider und wird zu einem größeren Anteil in der deprotonierten Form vorliegen als in Wasser. Argumentiert man jedoch ausschließlich mit der Dielektrizitätskonstante, dann fällt auf, dass Methanol eine ähnliche Dielektrizitätskonstante besitzt wie DMF. Sie ist mit 33 im Vergleich zu 37 sogar noch etwas kleiner. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Amino-Gruppen in Methanol einen ähnlichen pKs-Wert besitzen wie in DMF. Es stellt sich die Frage, welchen Einfluss die Basizität bzw. die Acidität des Lösungsmittels auf den Verlauf der Komplexierung hat.
 2. In Wasser ist etwa die Hälfte aller Amino-Gruppen des G5-PAMAM protoniert (vergleiche Kapitel 2.9). Da Methanol einen ähnlichen pKs-Wert wie Wasser besitzt ($\text{pKs}(\text{H}_2\text{O}) = 15,7$; $\text{pKs}(\text{MeOH}) = 16$), besitzt es vermutlich ähnliche Fähigkeiten, die Amino-Gruppen zu protonieren¹⁰⁸. Somit ist es wahrscheinlich, dass in Methanol etwa die gleiche Anzahl der Amino-Gruppen protoniert vorliegt, was zu einer kinetischen Kontrolle der Komplexbildung führt. Die Bedingungen in Methanol sind vergleichbar mit den gut bekannten Zemplén-Bedingungen, bei denen katalytische Menge Methanolat durch Zugabe von Kaliumcarbonat zu Methanol erzeugt werden¹⁰⁹. Kaliumcarbonat hat einen ähnlichen pKs Wert wie Triethylamin und ist somit vergleichbar mit den PAMAM-Amino-Gruppen. Wechselt man nun das Lösungsmittel von Methanol zu DMF, so wird die protonierende Spezies stark durch das neutrale Lösungsmittel DMF verdünnt. Die

absolute Protonenkonzentration wird also gesenkt, was zu einer Verschiebung des Säure-Base-Gleichgewichts führt. Hinzu kommt noch, dass es sich bei Methanol um eine schwache Säure handelt und das Säure-Base-Gleichgewicht stark konzentrationsabhängig ist.

Eine weitere mögliche Erklärung für die Deprotonierung des G5-PAMAM ist eine mögliche Protonierung der Carbonyl-Gruppe des DMF, da DMF eine leichte Basizität besitzt. DMF ist jedoch ein gängiges Lösungsmittel für Säure-Base-Titrationen schwacher Säuren¹¹⁰, da es nur durch starke Säuren zu einer Protonierung kommt. Bei den protonierten Amino-Gruppen des G5-PAMAM handelt es sich jedoch um eine schwache Säure. Somit ist es fraglich, wie wahrscheinlich eine Protonierung des DMF durch das Dendrimer ist.

3. Die Wahl des Lösungsmittels hat außerdem einen Einfluss auf die effektive Ladung des Polyelektrolyts. Wählt man ein organisches Lösungsmittel mit einer niedrigeren Dielektrizitätskonstante als Wasser, so hat dies die Kondensation von Gegenionen und somit eine niedrigere effektive Ladung zur Folge.
- Ein weiterer Aspekt, durch den die Komplexbildung beeinflusst wird, ist die Art und die Beschaffenheit des Gegenions. Beispielsweise fanden Liu et al., dass bivalente Gegenionen eine Verringerung der effektiven Ladung des PAMAM-Dendrimers im Vergleich zu monovalenten Gegenionen zur Folge haben¹¹¹. Weitere Einflüsse auf die Ladungsdichte haben die Hydrophobizität und die Polarisierbarkeit des Gegenions. Im Allgemeinen fällt die Ladungsdichte mit steigender Hydrophobizität und Polarisierbarkeit der Gegenionen ab¹¹².

Allein die Verwendung eines organischen Lösungsmittels mit niedriger Dielektrizitätskonstante hat nicht die gewünschte topologische Kontrolle der Komplexbildung zur Folge. Entscheidend ist die Beschaffenheit des Lösungsmittels. Vor allem die Acidität bzw. die Basizität des Lösungsmittels haben einen wichtigen Einfluss auf den Komplexierungsprozess, weil dadurch das Protonierungsgleichgewicht der komplexierenden Ausgangskomponenten entscheidend beeinflusst wird.

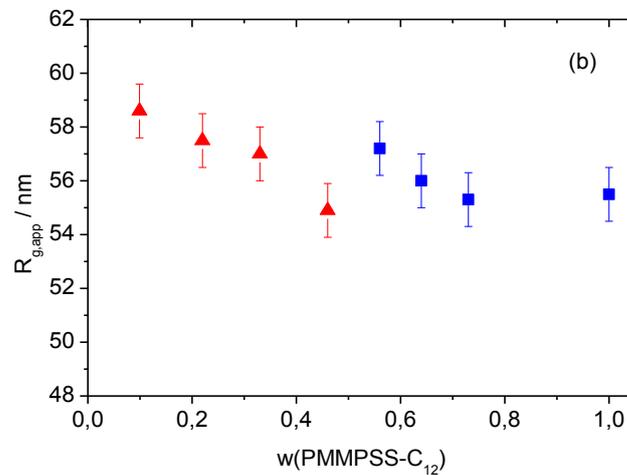
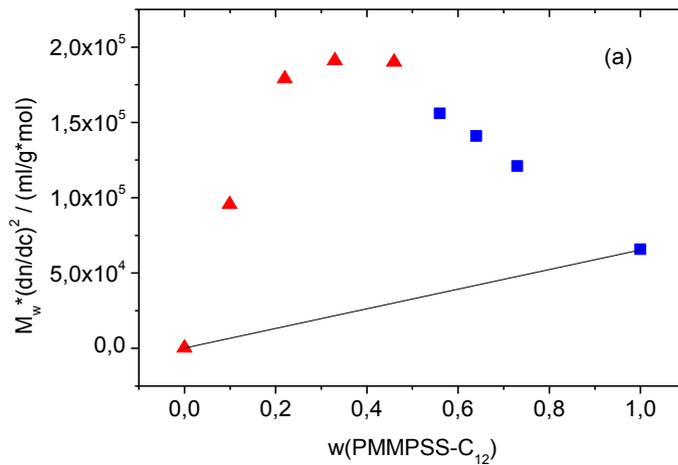
5.2.2 Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in *N*-Methylformamid (NMF)

Im folgenden Kapitel wird die Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in NMF / LiBr (2 mmol/L) beschrieben. NMF hat eine wesentlich höhere Dielektrizitätskonstante als DMF (189 im Vergleich zu 38). Genau wie DMF ist es jedoch ein aprotisches Lösungsmittel. Die Komplexierung wurde unter ähnlichen Bedingungen wie bei der von Duschner et al. thermodynamisch kontrollierten Komplexbildung in DMF durchgeführt.

Die Komplexe wurden erneut direkt in den Lichtstreuküvetten hergestellt, um eine Fraktionierung durch die Filtration zu vermeiden. Für die Komplexbildung in NMF wurden ca. 2 mL NMF / LiBr (2 mmol/L) in den Lichtstreuküvetten vorgelegt und dann höher konzentrierte Lösungen der Homopolymere in NMF / LiBr zugegeben. Anschließend wurde die jeweils entgegengesetzt geladene Komponente zugegeben und die Komplexlösungen mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Komplexbildungs-Experimenten wurde für jedes Mischungsverhältnis eine eigene Lichtstreuküvette verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst. Abbildung 5-10 stellt das Streuverhalten in Abhängigkeit der PMMPSS-C₁₂-Gewichtsbrüche graphisch da. Die Lichtstreuergebnisse haben einen ähnlichen Verlauf wie bei der von Duschner et al. beschriebenen Komplexbildung der gleichen Ausgangskomponenten in DMF. Der Trägheitsradius der Komplexe liegt zwischen 55,5 nm und 57,2 nm, was der Größenordnung eines einzelnen PMMPSS-C₁₂-Moleküls entspricht. Der durch dynamische Lichtstreuung ermittelte hydrodynamische Radius ist mit einer Größe zwischen 37,8 nm und 39,5 nm ebenfalls mit einem PMMPSS-C₁₂-Molekül vergleichbar. Somit liegt das ρ -Verhältnis zwischen 1,45 und 1,49 und ist somit im Rahmen des Fehlers für die verschiedenen Komplexlösungen gleich, was für den Erhalt der Topologie eines einzelnen zylindrischen PMMPSS-C₁₂-Moleküls spricht. Die graphische Darstellung des durch statische Lichtstreuung ermittelten konzentrationsnormierten Rayleigh-Verhältnisses zeigt einen stetigen Verlauf, wobei ein Maximum durchlaufen wird. Es ist zu jeder Zeit höher als das der theoretischen Homopolymermischung, was zeigt, dass tatsächlich Komplexe gebildet werden. Wie bei der Komplexierung in DMF ist die Größe der Komplexe unabhängig von der Zugabereihenfolge der Homopolymere. Die Komplexe wurden auch mittels dynamischer Lichtstreuung hinsichtlich ihrer zeitlichen Stabilität überprüft. Auch nach einer Woche zeigten sie keine Veränderung des hydrodynamischen Radius, was darauf hindeutet, dass ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde.

Tabelle 5-4: Ergebnisse der statischen und der dynamischen Lichtstreuung an den Komplexen aus PMMPSS-C₁₂ und G5-PAMAM in N-Methylformamid

w(PMMPSS-C ₁₂)	Vorgelegte Polymerlösung	$M_{w,app}^*$ (dn/dc) ² / (mL ² /(g*mol))	$\langle R_g \rangle_{z,app}$ / nm	$\langle R_h \rangle_{z,app}$ / nm	$\rho =$ R_g / R_h
0	G5-PAMAM	2,75E2	--	2,8	--
0,099	G5-PAMAM	9,56E4	58,6	42,0	1,40
0,22	G5-PAMAM	1,79E5	57,5	45,3	1,27
0,33	G5-PAMAM	1,91E5	57,0	40,8	1,40
0,46	G5-PAMAM	1,90E5	54,9	42,3	1,30
0,56	PMMPSS-C ₁₂	1,56E5	57,2	39,3	1,46
0,64	PMMPSS-C ₁₂	1,41E5	56,0	37,8	1,48
0,73	PMMPSS-C ₁₂	1,21E5	55,3	37,8	1,46
1	PMMPSS-C ₁₂	6,58E4	55,5	40,2	1,38



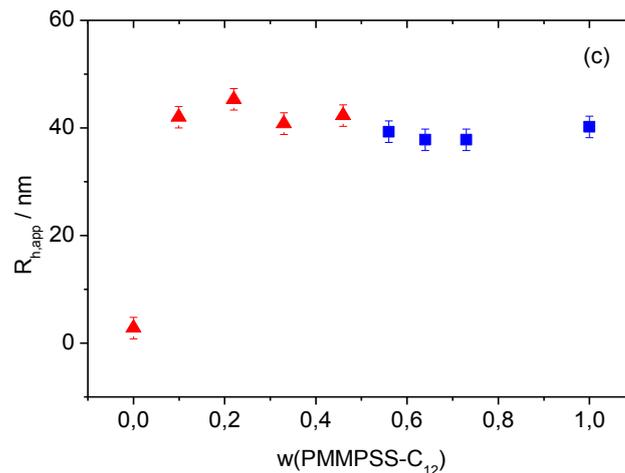


Abbildung 5-10: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS-C₁₂ und G5-PAMAM in N-Methylformamid als Funktion des Mischungsverhältnisses (a) Konzentrationsnormiertes Rayleigh Verhältnis; (b) Apparenter Trägheitsradius; (c) Apparenter hydrodynamischer Radius

Abbildung 5-11 zeigt drei Beispiele für AFM-Aufnahmen der in NMF gebildeten Komplexe bei verschiedenen PMMPSS-C₁₂-G5-PAMAM-Zusammensetzungen. Für die AFM-Bilder wurden die Lösungen aus den Lichtstreueküvetten verwendet und nach Schleuderbeschichtung auf Mica abgebildet. Alle abgebildeten Komplexe zeigen zylindrische Polymerbürsten in der Größenordnung eines PMMPSS-C₁₂-Moleküls. Auch auf weiteren AFM-Bildern der gleichen Proben (hier nicht gezeigt) konnten keine sphärischen Aggregate, wie sie z. B. in Methanol zu beobachten sind, gefunden werden. Die AFM-Aufnahmen unterstützen die Schlussfolgerung aus den Lichtstreuendaten, dass die gebildeten Komplexe nur aus einem PMMPSS-C₁₂ bestehen und dessen zylindrische Struktur erhalten bleibt.

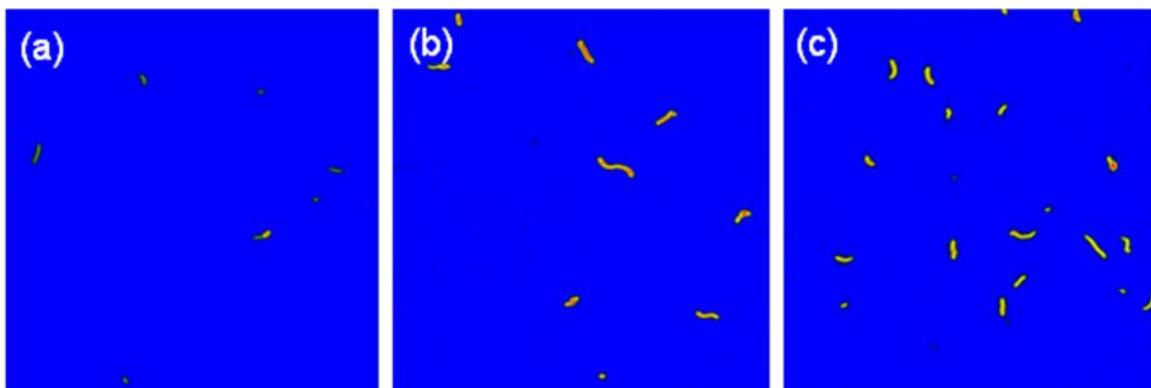


Abbildung 5-11: AFM-Höhenbilder von den Komplexen aus PMMPSS-C₁₂ und G5-PAMAM in NMF. Die Bilder wurden nach Schleuderbeschichtung auf Mica aus NMF hergestellt. (a) $w(\text{PMMPSS-C}_{12}) = 0,65$; $3 \mu\text{m}$; (b) $w(\text{PMMPSS-C}_{12}) = 0,46$; $2,4 \mu\text{m}$; (c) $w(\text{PMMPSS-C}_{12}) = 0,22$; $2,3 \mu\text{m}$.

Das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis besitzt in Abhängigkeit der Polymer-Zusammensetzung ein Maximum. Die Lage des Maximums ist abhängig von dem Punkt, an dem die Komplexe keine G5-PAMAM-Moleküle mehr aufnehmen können, d. h. vom Gewichtsbruch, bei dem jedes PMMPSS-C₁₂-Molekül mit G5-PAMAM gesättigt ist. Abbildung

5-12 zeigt das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis bei der Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in DMF / LiBr zum Vergleich. Bei der Komplexierung in NMF liegt das Maximum bei einem PMMPSS-C₁₂-Gewichtsbruch bei etwa 0,3 und bei der Komplexierung in DMF etwa bei 0,5. Würde man also die PMMPSS-C₁₂-Lösung vorlegen und die G5-PAMAM-Lösung zutitrieren, dann ist in DMF der Sättigungspunkt vermutlich früher erreicht als in DMF. Das würde bedeuten, dass PMMPSS-C₁₂ in NMF mehr G5-PAMAM aufnehmen kann als in DMF. Dies könnte durch die deutlich höhere Dielektrizitätskonstante von NMF im Vergleich zu DMF und der damit verbundenen höheren Ladungsdichte erklärt werden. Die genaue Lage des Sättigungsgewichtsbruchs sowie Anzahl an komplexierten G5-PAMAM-Molekülen in den beiden Lösungsmitteln soll im Folgenden durch einige theoretische Berechnungen untersucht werden.

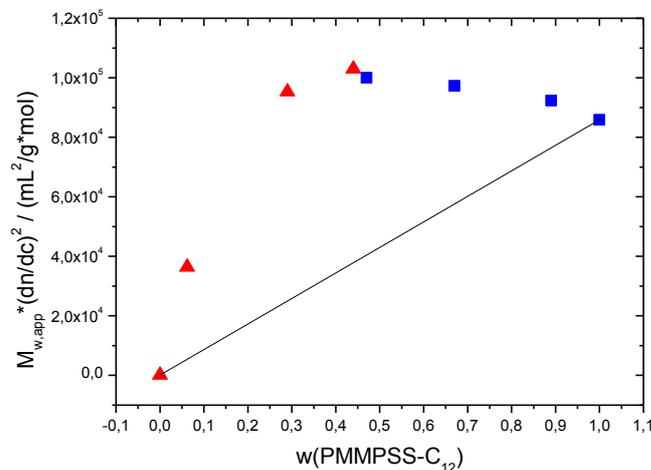


Abbildung 5-12: Konzentrationsnormiertes Rayleigh-Verhältnis in Abhängigkeit des Gewichtsbruchs von PMMPSS-C₁₂ bei der Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in N,N-Dimethylformamid / LiBr (2 mmol/L)¹³

Berechnung der Anzahl an pro PMMPSS-C₁₂ komplexierten G5-PAMAM Molekülen

Für diese Berechnungen wird zunächst die Annahme getroffen, dass freie, unkomplexierte G5-PAMAM-Moleküle nicht zur Streuintensität beitragen. Dies ist auch durchaus plausibel, da sich die beiden Ausgangskomponenten um einen Faktor von etwa 400 in ihrer Molmasse unterscheiden. Da die Streuintensität proportional zum Quadrat der Molmasse ist, kann man die viel kleineren G5-PAMAM-Moleküle vernachlässigen. Somit trägt nur der gebildete Komplex zur Streuintensität bei und es muss eine neue apparente Molmasse M_{Komplex} sowie ein neue Polymerkonzentration c_{Komplex} berechnet werden. Hierzu wird zunächst das Molverhältnis b eingeführt, das angibt, wie viele G5-PAMAM-Moleküle im Mittel von einer PMMPSS-C₁₂-Bürste komplexiert sind.

$$b = \frac{n_{G5-PAMAM}}{n_{PMMPSS-C_{12}}} \quad \text{Gl. 5-3}$$

mit	b :	Molverhältnis
	$n_{G5-PAMAM}$:	Anzahl von G5-PAMAM in einem Komplexmolekül
	$n_{PMMPSS-C_{12}}$:	Anzahl von PMMPSS-C ₁₂ in einem Komplexmolekül

Aufgrund der mittels Lichtstreuungsmessungen bestimmten Radien der Komplexe sowie der AFM-Aufnahmen kann man annehmen, dass jedes Komplexmolekül aus nur einem PMMPSS-C₁₂ besteht. Somit kann man die Komplexkonzentration einfach über die Konzentration von PMMPSS-C₁₂ ausdrücken. Für die Konzentration und die apparente Molmasse des Komplexes gelten folgende Gleichungen:

$$c_{Komplex} = c_{PMMPSS-C_{12}} \left(1 + b \frac{M_{G5-PAMAM}}{M_{PMMPSS-C_{12}}} \right) \quad \text{Gl. 5-4}$$

und

$$M_{Komplex} = M_{PMMPSS-C_{12}} + bM_{G5-PAMAM} \quad \text{Gl. 5-5}$$

mit	$c_{Komplex}$:	Konzentration des Komplexes
	$c_{PMMPSS-C_{12}}$:	Konzentration von PMMPSS-C ₁₂
	$M_{PMMPSS-C_{12}}$:	Molmasse von PMMPSS-C ₁₂
	$M_{G5-PAMAM}$:	Molmasse von G5-PAMAM
	$M_{Komplex}$:	Apparente Molmasse des Komplexes

Außerdem muss eine (dn/dc) -Korrektur vorgenommen werden. Der (dn/dc) -Wert des Komplexes kann näherungsweise über folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{Komplex}} = \frac{M_{\text{PMMPSS-C}_{12}} \left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{PMMPSS-C}_{12}} + bM_{\text{G5-PAMAM}} \left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{G5-PAMAM}}}{M_{\text{PMMPSS-C}_{12}} + bM_{\text{G5-PAMAM}}} \quad \text{Gl. 5-6}$$

mit $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{Komplex}}$: Brechungsindexinkrement des Komplexes

$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{PMMPSS-C}_{12}}$: Brechungsindexinkrement von PMMPSS-C₁₂

$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{G5-PAMAM}}$: Brechungsindexinkrement von G5-PAMAM

Einsetzen in die Gleichung

$$\frac{Kc_{\text{Komplex}}}{R} = \frac{1}{M_{\text{Komplex}}} \quad \text{Gl. 5-7}$$

mit R : Gemessenes Rayleigh-Verhältnis

liefert den Ausdruck:

$$\frac{1}{M_{\text{Komplex}}} = \frac{c_{\text{Komplex}}}{M_0 \left(\frac{dn}{dc}\right)_0^2 c_0} \left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{Komplex}}^2 \quad \text{Gl. 5-8}$$

mit M_0 : Mit unkorrigierter Konzentration und unkorrigiertem (dn/dc) -Wert erhaltene Molmasse

$\left(\frac{dn}{dc}\right)_0$: Vorher angenommener (dn/dc) -Wert

c_0 : Vorher angenommene gesamte Polymerkonzentration

Nach dem Einsetzen von M_{Komplex} , c_{Komplex} und $(dn/dc)_{\text{Komplex}}$ und der anschließenden Lösung der quadratischen Gleichung erhält man:

$$b = - \frac{M_{PMMPSS-C_{12}} \left(\frac{dn}{dc} \right)_{PMMPSS-C_{12}}}{M_{G5-PAMAM} \left(\frac{dn}{dc} \right)_{G5-PAMAM}} + \sqrt{\frac{M_{PMMPSS-C_{12}} M_0 \left(\frac{dn}{dc} \right)_0^2 c_0}{M_{G5-PAMAM}^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)_{G5-PAMAM}^2 c_{PMMPSS-C_{12}}}} \quad \text{Gl. 5-9}$$

Abbildung 5-13 zeigt das Molverhältnis b in Abhängigkeit des PMMPSS- C_{12} -Gewichtsbruchs für die Komplexierung in DMF und in NMF im Vergleich. Beide Graphen haben einen ähnlichen Verlauf. Mit steigendem PMMPSS- C_{12} -Gewichtsbruch geht die Anzahl an komplexierten G5-PAMAM-Molekülen gegen 0. Mit fallendem Gewichtsbruch von PMMPSS- C_{12} , d. h. mit steigendem Anteil an G5-PAMAM, steigt auch die Anzahl der pro PMMPSS- C_{12} -Bürste komplexierten Dendrimer-Molekülen, bis eine Sättigung erreicht wird. In NMF liegen bei einem PMMPSS- C_{12} -Gewichtsbruch von etwa 0,1 531 komplexierte G5-PAMAM-Moleküle pro PMMPSS- C_{12} vor, was etwa dem Sättigungswert entspricht. Bei der Komplexierung in DMF werden mit 381 G5-PAMAM-Molekülen pro PMMPSS- C_{12} bei einem PMMPSS- C_{12} -Gewichtsbruch von 0,06 weniger Dendrimer-Moleküle komplexiert. Aus diesen Werten kann man die Anzahl an komplexierten G5-PAMAM-Molekülen pro PMMPSS- C_{12} -Seitenkette berechnen. In NMF liegt dieser Wert bei dem kleinsten untersuchten PMMPSS- C_{12} -Gewichtsbruch bei 0,86 Dendrimer-Molekülen pro Seitenkette. In DMF ist dieser Wert wie erwartet kleiner, der Komplex enthält im Durchschnitt nur 0,62 G5-PAMAM pro Seitenkette. Insgesamt liegt die Anzahl an pro PMMPSS- C_{12} -Bürste komplexierten G5-PAMAM-Molekülen in NMF bei allen Mischungsverhältnissen höher als in DMF. Die Ladungsdichte spielt also eine entscheidende Rolle bei der Interpolyelektrolytkomplex-Bildung.

D. Störkle berechnete ebenfalls die maximale Anzahl an G5-PAMAM pro PMMPSS- C_{12} -Seitenkette für die Komplexierung von PMMPSS- C_{12} mit G5-PAMAM in DMF / LiBr (2 mmol/L). Das Ergebnis seiner Berechnung lag mit 1,27 Dendrimer-Molekülen pro Seitenkette deutlich höher¹³⁹. Die Abweichungen resultieren aus den unterschiedlichen zugrunde liegenden Annahmen. Beispielsweise wurde ein konstanter mittlerer (dn/dc) -Wert für alle beteiligten Komponenten angenommen und im Gegensatz zu den oben beschriebenen Berechnungen wurden die unkomplexierten G5-PAMAM-Moleküle trotz des niedrigen Streubeitrags nicht vernachlässigt. Im den folgenden Kapiteln werden weitere Berechnungen jedoch wie oben beschrieben durchgeführt.

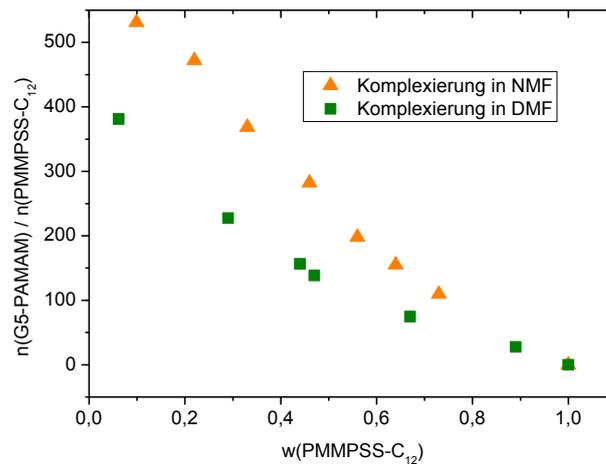


Abbildung 5-13: Anzahl der pro PMMPSS-C₁₂ komplexierten G5-PAMAM-Moleküle in Abhängigkeit der eingesetzten Polymerzusammensetzung in DMF bzw. in NMF.

Außerdem kann man aus der Anzahl der komplexierten G5-PAMAM-Moleküle die Konzentration an noch frei in Lösung vorliegendem unkomplexiertem G5-PAMAM berechnen:

$$c_{\text{unkomplexiert}} = \left(\frac{c_{G5-PAMAM}}{M_{G5-PAMAM}} - b \frac{c_{PMMPSS-C_{12}}}{M_{PMMPSS-C_{12}}} \right) M_{G5-PAMAM} \quad \text{GI.5-10}$$

Daraus lässt sich der Anteil an unkomplexiertem bzw. an komplexiertem G5-PAMAM berechnen:

$$w_{\text{unkomplexiert}} = \frac{c_{\text{unkomplexiert}}}{c_{G5-PAMAM}} \quad \text{GI.5-11}$$

$$w_{\text{komplexiert}} = 1 - w_{\text{unkomplexiert}}$$

mit $c_{\text{unkomplexiert}}$: Massenkonzentration an unkomplexiertem G5-PAMAM in Lösung

$c_{G5-PAMAM}$: Eingesetzte G5-PAMAM-Konzentration

$w_{\text{unkomplexiert}}$: Anteil an unkomplexiertem G5-PAMAM

$w_{\text{komplexiert}}$: Anteil an komplexiertem G5-PAMAM

Tabelle 5-5 fasst den Anteil an komplexiertem G5-PAMAM in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses zusammen. Selbst bei einem großen PMMPSS-C₁₂-Überschuss liegt neben den Komplexen immer noch ein Teil des G5-PAMAM unkomplexiert in Lösung

vor. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass sich die Komplexe in einem Gleichgewichtszustand befinden.

Tabelle 5-5: Anteil an komplexiertem G5-PAMAM in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei der Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in DMF und in NMF

DMF		NMF	
$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$w(\text{PAMAM})_{\text{komplexiert}}$	$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$w(\text{PAMAM})_{\text{komplexiert}}$
0,06	0,04	0,10	0,10
0,29	0,16	0,22	0,23
0,44	0,21	0,33	0,32
0,47	0,21	0,46	0,42
0,67	0,36	0,56	0,44
0,89	0,39	0,64	0,48
		0,73	0,52

Abbildung 5-14 zeigt eine schematische Darstellung für ein einfaches Modell, das die Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in DMF und in NMF beschreibt. Danach lagern sich die G5-PAMAM-Dendrimere in der Korona des PMMPSS-C₁₂ ein und das Komplexwachstum erfolgt ausschließlich entlang der Zylinderachse. Der Beladungsgrad steigt mit steigendem Anteil an G5-PAMAM, bis ein Maximalwert erreicht wird, bei dem keine Dendrimere mehr von der Bürste aufgenommen werden können. Im Rahmen dieser Arbeit konnten bisher noch keine Aussagen über den Verbleib des Tensids von PMMPSS-C₁₂ während der Komplexbildung gemacht werden. Beispielsweise besteht die Möglichkeit, dass das Tensid durch die positiv geladenen G5-PAMAM-Moleküle ausgetauscht wird. Um dies zu untersuchen, könnten Dialyseexperimente der Komplexe gegen eine G5-PAMAM-Lösung durchgeführt werden. Außerdem wären Zeta-Potential-Messungen der Komplexe in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von Interesse.

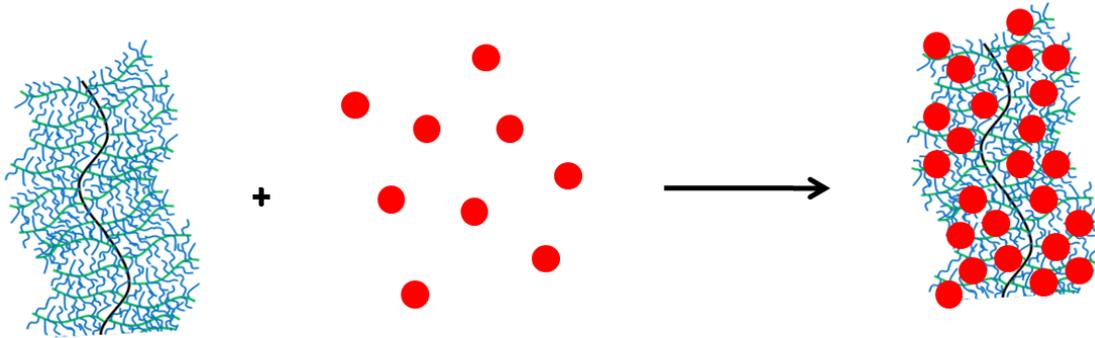


Abbildung 5-14: Schematische Darstellung eines Modells für die Verhältnisse während der Komplexbildung von PMMPSS- C_{12} mit G5-PAMAM in DMF und in NMF

Wie schon in Kapitel 4 beschrieben, ist das Zeta-Potential von PMMPSS- C_{12} in DMF, NMF und in Methanol wie erwartet negativ und die Werte unterscheiden sich im Rahmen des Fehlers nicht signifikant. In den drei verschiedenen Lösungsmitteln zeigen die mit G5-PAMAM gebildeten Komplexe jedoch teilweise ein grundlegend unterschiedliches Komplexierungs-Verhalten. In Methanol läuft die Komplexierung kinetisch kontrolliert ab, während in DMF und in NMF die Topologie der Komplexe erhalten bleibt und die Bildung des thermodynamisch kontrolliert gebildeten Produkts bevorzugt wird. Da PMMPSS- C_{12} jedoch in allen drei Lösungsmitteln ein ähnliches Zeta-Potential hat, welches ein Maß für die Ladungsdichte ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Unterschiede im Komplexierungsverhalten auf die Beschaffenheit der kationischen Komponente, d. h. auf das G5-PAMAM-Dendrimer zurückzuführen sind. Dies soll nun im Folgenden untersucht werden, indem die experimentellen Bedingungen weiter variiert werden und deren Einfluss auf die gebildeten Komplexe beobachtet wird.

5.2.3 Komplexierung von PMMPSS- C_{12} mit G5-PAMAM in *N*-Methylformamid unter Zugabe von Trifluoressigsäure

Die oben beschriebenen Experimente unterstützen die Vermutung, dass das Gleichgewicht zwischen protonierten und unprotonierten Amino-Gruppen des G5-PAMAM eine Rolle beim Ablauf des Komplexierungs-Prozesses spielt und gar darüber entscheiden kann, ob die Reaktion kinetisch oder thermodynamisch kontrolliert abläuft. Um dieses Verhalten näher zu untersuchen und Rückschlüsse auf den Einfluss der Protonen bei der Komplexierung machen zu können, wurde die Komplexierung erneut in NMF durchgeführt, jedoch das Gleichgewicht zwischen protoniertem und deprotoniertem Zustand der Amino-Gruppen durch die Zugabe einer Säure gezielt in Richtung des protonierten Zustand verschoben. Statt in reinem NMF / LiBr wurden zu der Reaktionsmischung ca. 0,5 Trifluoressigsäure-Moleküle pro primärer Amino-Gruppe im G5-PAMAM-Molekül zugesetzt. Die Wahl fiel auf

Trifluoressigsäure (TFA), da das Triflat-Anion kein starkes Nukleophil ist und somit das eher instabile NMF nicht angreifen kann. Trifluoressigsäure hat in wässriger Lösung einen pKs-Wert von 0,26¹¹⁴. Die Säure ist also auf jeden Fall in der Lage, die Amino-Gruppen des G5-PAMAM-Moleküls zu protonieren.

In den Lichtstreueküvetten wurde ca. 2 mL NMF / LiBr (2 mmol/L) versetzt mit Trifluoressigsäure vorgelegt. Die Konzentration der Trifluoressigsäure betrug 124 mmol/L und wurde während des gesamten Komplexierungsvorgangs konstant gehalten. Die Homopolymerlösungen wurden ebenfalls mit der gleichen Säurekonzentration versetzt und zum vorgelegten Lösungsmittel filtriert. Anschließend erfolgte die Zugabe der zweiten Komponente durch Titration. Nach jedem Titrationsschritt wurden die Komplexlösungen durch dynamische Lichtstreuung charakterisiert. In Abbildung 5-15 ist der hydrodynamische Radius in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses dargestellt. Es wird deutlich, dass sich das Komplexierungsverhalten signifikant von dem in reinem NMF / LiBr unterscheidet. Die Komplexe zeigen ein starkes Größenwachstum mit der Zugabe der entgegengesetzt geladenen Komponente, bis es zur Bildung von Aggregaten von über 500 nm kommt, die offensichtlich aus mehreren PMMPSS-C₁₂-Bürsten bestehen. Dieses Verhalten ähnelt einer kinetisch kontrollierten Komplexbildung, wie sie in Wasser und Methanol auftritt. Die Zugabe von Protonen in Form einer Säure unterstützt also einen kinetisch kontrollierten Komplexierungsprozess.

Inwieweit der Zusatz von Trifluoressigsäure einen Einfluss auf PMMPSS-C₁₂ hat, wurde nicht genauer untersucht. Die leichte Erhöhung des hydrodynamischen Radius (siehe Tabelle 5-6) könnte durch Konzentrationseffekte oder durch Veränderung der Lösungsmittelqualität hervorgerufen werden. Ein signifikanter Einfluss von TFA auf Polystyrolsulfonat ist darüber hinaus relativ unwahrscheinlich, da die protonierte Sulfat-Gruppe eine starke Säure darstellt.

Tabelle 5-6: Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung an den Komplexen aus PMMPSS-C₁₂ und G5-PAMAM in NMF / LiBr (2 mmol/L) in NMF mit Trifluoressigsäure

w(PMMPSS-C ₁₂)	$R_{h,app}$ / nm	w(PMMPSS-C ₁₂)	$R_{h,app}$ / nm
0	2,8	0,72	595,2
0,15	143,3	0,79	546,5
0,26	136,8	0,89	127,2
0,35	220,3	1	37,3

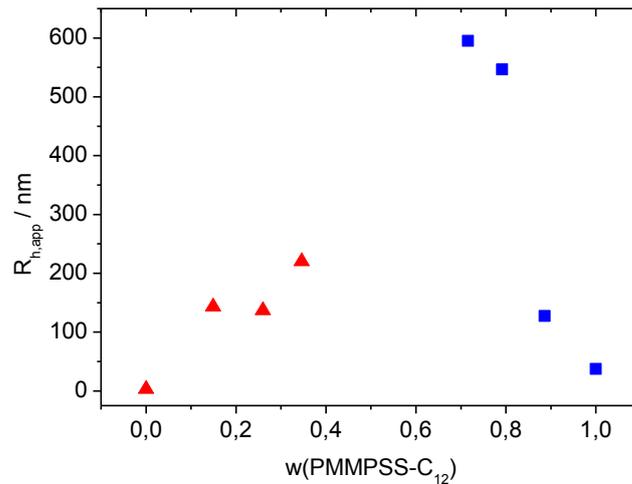


Abbildung 5-15: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in N-Methylformamid mit Trifluoressigsäure: Apparenter hydrodynamischer Radius als Funktion des Mischungsverhältnisses

Die Trifluoressigsäure hat also den erwarteten Einfluss auf das Komplexierungsverhalten von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM. Die Bildung des kinetisch kontrollierten Produkts kann durch die Protonierung des G5-PAMAM erklärt werden. Wie in Kapitel 2.9 beschrieben, ist der Protonierungsgrad des Dendrimers stark vom pH-Wert abhängig. Durch den Zusatz einer Säure wird der pH-Wert gesenkt und es wird womöglich auch ein Teil der tertiären Amino-Gruppen protoniert, was eine erhöhte Ladungsdichte des Moleküls zur Folge hat.

Die gefundenen Phänomene stehen im Einklang mit der von Duschner et al. durchgeführten Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit hochgeladenen PEI-PEO-Bürsten. Hier hatte die Zugabe von HCl ebenfalls kinetisch kontrollierte Komplexe zur Folge⁶⁸.

Auflösung der durch TFA kinetisch kontrolliert gebildeten Aggregate durch Zugabe einer Base

Wenn die Protonierung durch den Zusatz einer Base wieder rückgängig gemacht werden könnte, wäre prinzipiell eine topologische Kontrolle auch in protischen Lösungsmitteln wie Wasser oder Methanol denkbar. Um dies zu untersuchen, wurde in einer Lichtstreuküvette zunächst eine Lösung von NMF / LiBr (2 mmol/L) vorgelegt, die mit der gleichen TFA-Konzentration wie im oben beschriebenen Experiment (124 mmol/L) versetzt war. Anschließend wurde eine Lösung von PMMPSS-C₁₂ / NMF / TFA mit einer Polymerkonzentration von 0,6 g/L zugegeben und die Lösung durch dynamische Lichtstreuung charakterisiert. Die PMMPSS-C₁₂-Konzentration betrug zu diesem Zeitpunkt 0,051 g/L. Die Komplexierung mit G5-PAMAM erfolgte durch Zugabe einer G5-PAMAM / NMF / TFA-Lösung in die gleiche Küvette. Die Komplexierung wurde bei einem

Gewichtsbruch $w(\text{PMMPSS-C}_{12})$ von 0,66 durchgeführt. Die Gesamt-Polymerkonzentration betrug 0,075 g/L. Nach erneuter Charakterisierung durch dynamische Lichtstreuung wurde ein zweifacher Überschuss an Triethylamin bezogen auf die Stoffmenge von Trifluoressigsäure hinzugegeben und die Probe einige Minuten lang geschüttelt, um die gebildeten Aggregate wieder aufzulösen. Die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung vor der Komplexbildung, nach der Komplexbildung mit G5-PAMAM und nach der Zugabe von Triethylamin sind in Tabelle 5-7 zusammengefasst. Vor der Komplexbildung besitzt die reine PMMPSS-C₁₂-Bürste einen hydrodynamischen Radius von etwa 30 nm. Nach der Komplexbildung mit G5-PAMAM steigt der apparente hydrodynamische Radius auf etwa 114 nm an, was aufgrund der kinetisch kontrollierten Komplexbildung auch zu erwarten war. Die Größe der Komplexe ist von der Polymerkonzentration und der Zugabereihenfolge abhängig. Nach der Zugabe eines doppelten Überschusses an Triethylamin sinkt der hydrodynamische Radius im Rahmen des Fehlers wieder auf den Ausgangswert einer einzelnen PMMPSS-C₁₂-Bürste. Es ist also möglich, die Komplexe durch Neutralisation der Säure zumindest teilweise wieder aufzulösen. Leichte Abweichungen sind sowohl auf die Verschlechterung der Lösungsmittelqualität durch die Triethylamin-Zugabe als auch auf die Änderung der Viskosität sowie auf die Änderung der Konzentration zurückzuführen. Ob es sich nach der Zugabe von Triethylamin immer noch um Interpolyelektrolytkomplexe handelt oder ob die Komplexbildung durch den großen Überschuss an Triethylamin vollständig unterdrückt wird und man somit eine Homopolymermischung erhält, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Hierzu müssten neben den dynamischen auch noch statische Lichtstremessungen herangezogen werden.

Tabelle 5-7: Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung von PMMPSS-C₁₂ in NMF / LiBr (2 mmol/L) mit Trifluoressigsäure vor der Komplexbildung, nach der Komplexbildung mit G5-PAMAM und nach Zugabe von Triethylamin

Vor Komplexbildung	Nach Komplexbildung	Nach Zugabe von Et ₃ N
$R_h = 30,3 \text{ nm}$	$R_h = 113,8 \text{ nm}$	$R_h = 27,0 \text{ nm}$

Durch die Änderung des pH-Wertes ist eine Kontrolle der Komplexbildung möglich. Die Zugabe von Protonen in Form einer Säure hat die kinetisch kontrollierte Aggregation der Ausgangskomponenten zur Folge. Entzieht man dem Gleichgewicht jedoch wieder Protonen durch den Zusatz einer Base, kann dieser Prozess wieder rückgängig gemacht werden und die Aggregate werden wieder aufgelöst. Dieses Erkenntnis wirft die Frage auf, ob die topologisch kontrollierte Komplexbildung auch in Lösungsmitteln wie Methanol oder Wasser möglich ist, indem man dem Reaktionsgleichgewicht mit einer starken Base kontrolliert

Protonen entzieht und die Ladungsdichte so beeinflusst, dass die kinetisch kontrollierte Aggregation verhindert wird.

5.2.4 Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in Methanol unter Zugabe von Triethylamin

Die oben beschriebenen Experimente deuten darauf hin, dass der Ablauf der Komplexbildung durch den Zusatz von Säure bzw. Base kontrolliert werden kann, d. h. die Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der protonierten bzw. der deprotonierten Form der G5-PAMAM-Aminogruppen hat einen entscheidenden Einfluss darauf, ob die Komplexierung kinetisch oder topologisch kontrolliert abläuft. Im nächsten Kapitel soll untersucht werden, ob dies auch im Lösungsmittel Methanol möglich ist. In diesem Fall wird das Gleichgewicht im Gegensatz zur Komplexierung mit Trifluoressigsäure gezielt in die andere Richtung verschoben, d. h. es wird durch den Zusatz einer Base die deprotonierte Form des G5-PAMAM bevorzugt gebildet. In reinem Methanol / LiBr wurde bei der Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM das kinetisch kontrolliert Produkt gebildet. In dem in diesem Kapitel beschriebenen Experiment wurde jedoch ein großer Überschuss Triethylamin zur methanolischen Lösung zugesetzt. Triethylamin hat in wässriger Lösung einen pK_s-Wert von 10,64¹¹⁵ und ist somit basischer als die G5-PAMAM-Amino-Gruppen. Diese können also im Gleichgewicht durch Triethylamin teilweise deprotoniert werden.

In zwei Lichtstreuküvetten wurden ca. 2 mL einer Lösung aus Methanol / LiBr (2 mmol/L), versetzt mit ca. 17 Volumen-Prozent Triethylamin, vorgelegt. Dies entspricht einer Triethylaminkonzentration von 1,52 mol/L und einem Triethylamin-Überschuss von $1,7 \cdot 10^4$ bezogen auf die G5-PAMAM-Amino-Gruppen. Anschließend wurden jeweils Lösungen der Homopolymere in Konzentrationen von 0,3 g/L zugegeben, sodass die finale Polymerkonzentration in den Küvetten bei ca. 0,02 g/L lag. Die Herstellung der Komplexe erfolgte durch Titration der jeweils entgegengesetzt geladenen Komponente. Nach jedem Titrationsschritt wurden die Komplexlösungen durch statische und dynamische Lichtstreuung charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-8 zusammengefasst. In Abbildung 5-16 (a) bis (c) ist das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis sowie der hydrodynamische Radius und der Trägheitsradius in Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung aufgetragen. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu beachten, dass sich durch die Zugabe des Triethylamins die Viskosität sowie der Brechungsindex des Lösungsmittels ändern. Dies hat zwar keinen direkten Einfluss auf die Bestimmung des Trägheitsradius, jedoch auf den hydrodynamischen Radius. Für die Mischviskosität gilt folgender Ausdruck¹¹⁶:

$$\ln \eta_{\text{misch}} = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + b\eta_1\eta_2$$

Gl. 5-12

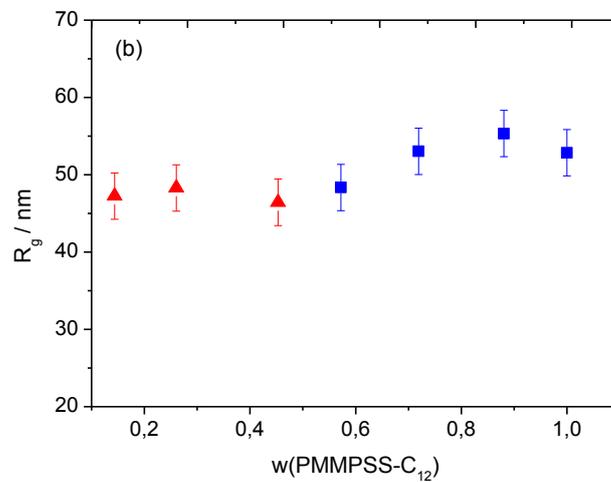
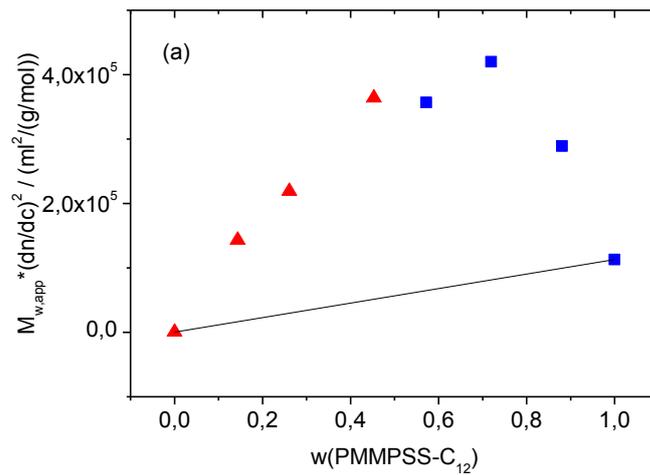
mit	η_{misch} :	Mischviskosität
	x_1 :	Molenbruch der Komponente 1
	x_2 :	Molenbruch der Komponente 2
	η_1 :	Viskosität der Komponente 1
	η_2 :	Viskosität der Komponente 2
	b :	Wechselwirkungsparameter

Bei der Auswertung des hydrodynamischen Radius wurden lediglich die Logarithmen gemittelt, der Wechselwirkungsparameter b wurde vernachlässigt. Diese Vernachlässigung ist nur zulässig, wenn keine Wechselwirkungen zwischen den beiden Lösungsmitteln auftreten. Da es sich bei Triethylamin um eine Base handelt, ist dies recht unwahrscheinlich. Die hydrodynamischen Radien können also von den realen hydrodynamischen Radien abweichen. Die Interpretation des ρ -Verhältnisses ist bei dieser Komplexierung also nicht möglich, jedoch kann man die Radien untereinander vergleichen, da die Triethylamin-Konzentration während der gesamten Titration konstant bleibt.

Bei Betrachtung der Ergebnisse (Abbildung 5-16, Tabelle 5-8) fällt auf, dass sich der Verlauf der Graphen stark von den Ergebnissen der Messungen ohne Triethylamin unterscheidet. Im Gegensatz zu den Messungen ohne Triethylamin stellt sich keine Mischungslücke ein, sondern der gemessene Radius der Komplexe ist über den gesamten Zusammensetzungsbereich konstant und wird nie signifikant größer als der eines einzelnen PMMPSS-C₁₂-Moleküls. Das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis wächst zunächst mit der Zugabe der entgegengesetzt geladenen Komponenten und ist bei allen Zusammensetzungen höher als bei der theoretische Homopolymere Mischung, was ein Beweis dafür ist, dass die Homopolymere nicht nur nebeneinander in Lösung vorliegen, sondern wirklich Komplexe gebildet werden. Außerdem ist die Größe der Komplexe unabhängig von der vorgelegten Ausgangskomponente. Diese Charakteristik gleicht den topologisch kontrollierten Komplexen, die in DMF bzw. in NMF mit den gleichen Ausgangsmaterialien gebildet wurden. Es ist also auch in Methanol möglich, die Topologie der Komplexe durch die Wahl der Ausgangskomponenten zu kontrollieren. Durch den Zusatz einer Base können Komplexe erhalten werden, die nur aus einer PMMPSS-C₁₂-Bürste bestehen und so deren zylindrische Struktur beibehalten.

Tabelle 5-8: Lichtstreuendaten der Komplexierung von PMMPSS- C_{12} mit G5-PAMAM in Methanol / LiBr (2 mmol/L) versetzt mit Triethylamin ($c(Et_3N) = 1,52 \text{ mol/L}$; $c_P \sim 0,02 \text{ g/L}$)

w(PMMPSS- C_{12})	Vorgelegte Polymerlösung	$M_{w,app}^*$ (dn/dc) ² / ($\text{mL}^2/(\text{g}^*\text{mol})$)	$\langle R_g \rangle_{z,app}$ / nm	$\langle R_h \rangle_{z,app}$ / nm
0	G5-PAMAM	2,80E2	--	2.8
0,14	G5-PAMAM	1,43E5	47,2	37,8
0,26	G5-PAMAM	2,19E5	48,3	37,5
0,45	G5-PAMAM	3,64E5	46,4	37,1
0,57	PMMPSS- C_{12}	3,57E5	48,4	36,6
0,72	PMMPSS- C_{12}	4,20E5	53,0	44,6
0,88	PMMPSS- C_{12}	2,89E5	55,3	44,0
1	PMMPSS- C_{12}	1,13E5	52,9	35,3



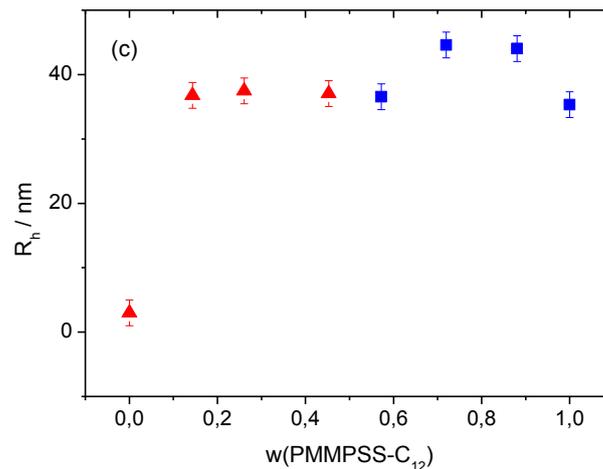


Abbildung 5-16: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS-C₁₂ und G5-PAMAM in Methanol mit Triethylamin als Funktion des Mischungsverhältnisses (a) Konzentrationsnormiertes Rayleigh-Verhältnis; (b) Apparenter Trägheitsradius; (c) Apparenter hydrodynamischer Radius

Einfluss des Basen-zu-G5-PAMAM-Verhältnisses

Die Komplexierung in Methanol mit Triethylamin wurde in einem zweiten Experiment unter den gleichen experimentellen Bedingungen, d. h. mit der gleichen Triethylamin-Konzentration, jedoch mit der halben Gesamtpolymerkonzentration, durchgeführt. Dies hat ein halb so großes G5-PAMAM-zu-Basen-Verhältnis zur Folge. D. h. das Gleichgewicht kann mehr zu Gunsten der deprotonierten Form verschoben werden als beim oben beschriebenen Experiment. Das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis im Vergleich zu der Komplexierung mit der doppelten Polymerkonzentration ist in Abbildung 5-17 dargestellt. Man kann deutlich erkennen, dass das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis mit der halben Polymerkonzentration über den gesamten Zusammensetzungsbereich deutlich kleiner ist als bei der oben beschriebenen Komplexierung. Wird also ein größerer Überschuss an Triethylamin verwendet, werden mehr Amino-Gruppen des G5-PAMAM deprotoniert, was eine geringere Ladungsdichte zur Folge hat. Es liegt jedoch trotzdem noch ein Gleichgewicht zwischen protonierter und deprotonierter Form vor, sodass es in beiden Fällen noch zu einer Komplexbildung kommt. Berechnet man für beide Polymerkonzentrationen die Anzahl der pro PMMPSS-C₁₂ komplexierten G5-PAMAM-Moleküle mit den gleichen Annahmen und Näherungen wie in Kapitel 5.2.2, kann man deutlich sehen, dass bei der doppelten Polymerkonzentration nahezu doppelt so viele G5-PAMAM-Moleküle komplexiert werden wie bei der halben Polymerkonzentration. Die beiden Kurven haben jedoch einen ähnlichen Verlauf. Mit steigendem G5-PAMAM-Gehalt steigt das Verhältnis zwischen komplexierten G5-PAMAM-Molekülen zunächst nahezu linear an, bis eine Sättigung erreicht wird und die Kurve deutlich abflacht. (Abbildung 5-18) Dieser

Sättigungswert entspricht der maximalen Anzahl an G5-PAMAM-Dendrimern, die von PMMPSS-C₁₂ komplexiert werden. Bei dem Experiment mit dem kleineren Triethylamin-Überschuss liegt dieser Wert etwa bei 225 Dendrimer-Molekülen. Bei doppeltem Triethylamin-Überschuss liegt dieser Wert etwa bei der halben Anzahl an Dendrimer-Molekülen pro anionische Bürste.

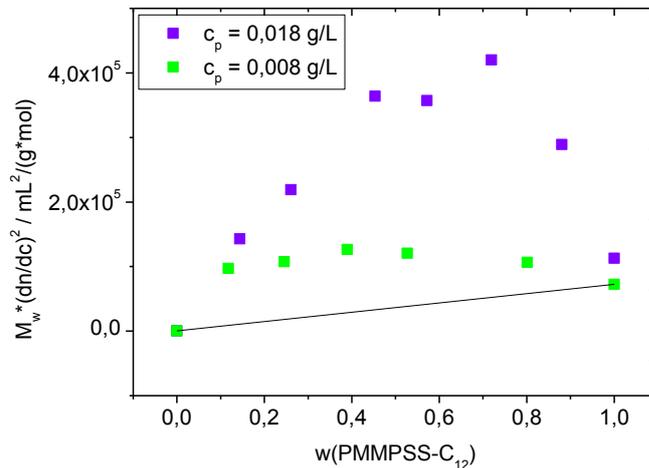


Abbildung 5-17: Konzentrationsnormiertes Rayleigh-Verhältnis in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses für die Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in Methanol mit Triethylamin ($c(\text{Et}_3\text{N}) = 1,52 \text{ mol/L}$) bei zwei verschiedenen Polymerkonzentrationen

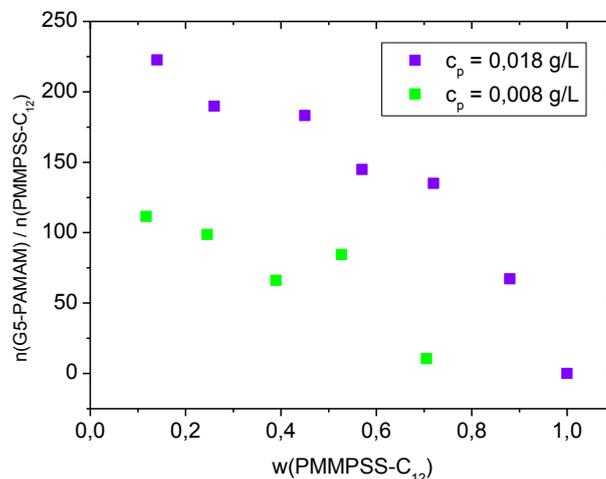


Abbildung 5-18: Anzahl der pro PMMPSS-C₁₂ komplexierten G5-PAMAM bei der Komplexbildung in Methanol mit Triethylamin ($c(\text{Et}_3\text{N}) = 1,52 \text{ mol/L}$) bei zwei verschiedenen Polymerkonzentrationen

Durch die Zugabe eines großen Überschusses an Triethylamin ist es möglich, auch in Methanol topologisch kontrollierte Komplexe zu erhalten.

Der Zusatz von Triethylamin führt zu einer partiellen Deprotonierung des G5-PAMAM und somit zu einer Umverteilung der Ladungen. Ein Teil der positiven Ladungen des G5-PAMAM geht also in Form von Protonen auf das niedermolekulare Triethylamin, welches nicht an der Reaktion teilnimmt, über. Der Entropiegewinn bei der Interpolyelektrolytkomplex-Bildung

durch die Freisetzung der Gegenionen ist folglich weniger ausgeprägt. Eine Herabsetzung der Ladungsdichte führt also zu einer Erniedrigung des Entropiebeitrags und somit zur Verringerung der freien Enthalpie. Eine Verkleinerung der freien Enthalpie hat zur Folge, dass die Reaktion weniger exergonisch verläuft. Dies steht im Einklang mit dem bei Zusatz von Triethylamin topologisch kontrolliert gebildeten Produkt und dem später im Reaktionsverlauf liegenden Übergangszustand¹¹⁷.

Dabei ist die Anzahl an komplexierten G5-PAMAM-Molekülen vom Triethylamin-zu-G5-PAMAM-Verhältnis abhängig. Je größer der Basenüberschuss, desto weniger G5-PAMAM-Moleküle werden komplexiert und desto niedriger ist auch die Ladungsdichte.

5.2.5 Komplexierung von PMMPSS mit G5-PAMAM in Wasser mit Dimethylaminoethanol

In Methanol ist es durch gezielte Wahl der experimentellen Bedingungen möglich, die Ladungsdichte des G5-PAMAM-Dendrimers so zu beeinflussen, dass die resultierenden Komplexe mit PMMPSS-C₁₂ dessen zylindrische Struktur beibehalten und nur aus je einer Bürste bestehen. Wäre dies auch in Wasser möglich, so würde dies ein vielversprechendes Modellsystem für die thermodynamisch kontrollierte Komplexierung von DNA und einen Grundstein für zahlreiche medizinische Anwendungen liefern. Zum einen ist DNA in ihrer unkomplexierten Form ausschließlich in Wasser löslich, zum anderen sind für die meisten medizinischen Anwendungen nur wässrige Systeme praktikabel.

Die Komplexierung von PMMPSS mit G5-PAMAM in reinem Wasser liefert ebenso wie in Methanol kinetisch kontrollierte Komplexe. In Wasser muss jedoch die unkomplexierte Variante der Bürste (PMMPSS) verwendet werden, da die Polystyrolsulfonat-Bürste in Wasser, jedoch nicht in organischen Lösungsmitteln, löslich ist und der Tensidkomplex aus wässriger Lösung ausfällt. Da Triethylamin nur begrenzt mit Wasser mischbar ist, wurde anstelle von Triethylamin Dimethylaminoethanol (DMAE) als Base verwendet. Der pKs-Wert von Dimethylaminoethanol liegt in wässriger Lösung bei 8,88¹¹⁸, also etwas niedriger als der Wert von Triethylamin. Es wurde zunächst eine Mischung aus H₂O / NaBr / DMAE in zwei Lichtstreu Küvetten vorgelegt. Anschließend wurden jeweils Lösungen der Homopolymere (c = 0,5 g/L), versetzt mit derselben DMAE-Konzentration, in das vorgelegte Lösungsmittel filtriert, sodass eine Gesamtpolymerkonzentration von etwa 0,04 g/L resultierte. Die entgegengesetzt geladene Komponente wurde direkt in die Küvetten zutitriert, um eine Fraktionierung durch Filtration zu vermeiden. Nach jedem Titrationsschritt wurden die Komplexlösungen durch statische und dynamische Lichtstreuung charakterisiert.

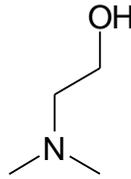


Abbildung 5-19: Chemische Strukturformel von *N,N*-Dimethylaminoethanol

Die DMAE-Konzentration wurde zunächst ähnlich wie bei der Komplexbildung von PMMPSS- C_{12} mit G5-PAMAM in Methanol mit Triethylamin gewählt. Die Komplexbildung wurde bei einer DMAE-Konzentration von 2,34 mol/L und einer Gesamtpolymerkonzentration von ca. 0,04 g/L durchgeführt. Dies bedeutet einen etwa $1,3 \cdot 10^5$ -fachen Überschuss der Base bezüglich der primären Amino-Gruppen des G5-PAMAM. Tabelle 5-9 fasst die Ergebnisse der statischen und der dynamischen Lichtstreuung zusammen. In Abbildung 5-20 (a)-(c) sind das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis, der Trägheitsradius sowie der hydrodynamischen Radius in Abhängigkeit des Gewichtsbruchs von PMMPSS dargestellt. In diesem Kapitel bedeuten rote Dreiecke in den Diagrammen, dass es sich bei der vorgelegten Komponente um G5-PAMAM handelte. Blaue Quadrate bedeuten, dass PMMPSS vorgelegt wurde. Die durchgezogene Linie bei der Darstellung des konzentrationsnormierten Rayleigh-Verhältnis entspricht dem theoretischen Verlauf bei einer Homopolymermischung der beiden Komponenten.

Das Streuverhalten der Komplexbildung in Gegenwart eines hohen DMAE-Überschusses unterscheidet sich vom Streuverhalten der in reinem Wasser / NaBr gebildeten Komplexe. R_g und R_h bleiben über den gesamten Zusammensetzungsbereich im Rahmen des Fehlers konstant. Der Trägheitsradius beträgt ca. 50 nm und der hydrodynamische Radius beträgt etwa 70 nm (ohne Berücksichtigung der Änderung der Viskosität aufgrund der Zugabe von DMAE). Die Interpretation des Rho-Verhältnisses ist in diesem Fall nicht möglich, da die Berechnung des hydrodynamischen Radius aus dem gemessenen Diffusionskoeffizienten von der Viskosität abhängt und diese stark durch den Zusatz von DMAE verändert wird. Bei Zugabe der entgegengesetzt geladenen Komponente wird also die Größe der gelösten Partikel nicht verändert und die Größe bei verschiedenen Mischungsverhältnissen entspricht etwa der Größe einer einzelnen PMMPSS-Bürste. Das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis wächst nahezu linear mit dem PMMPSS-Gewichtsbruch, was dem Verlauf einer theoretischen Homopolymermischung entspricht. Bei der gewählten Basenkonzentration liegen die Homopolymere also offensichtlich unkomplexiert nebeneinander in der Lösung vor. Das G5-PAMAM-Dendrimer wird soweit deprotoniert, dass es nicht zu einer Wechselwirkung zwischen den beiden eingesetzt geladenen Komponenten kommt.

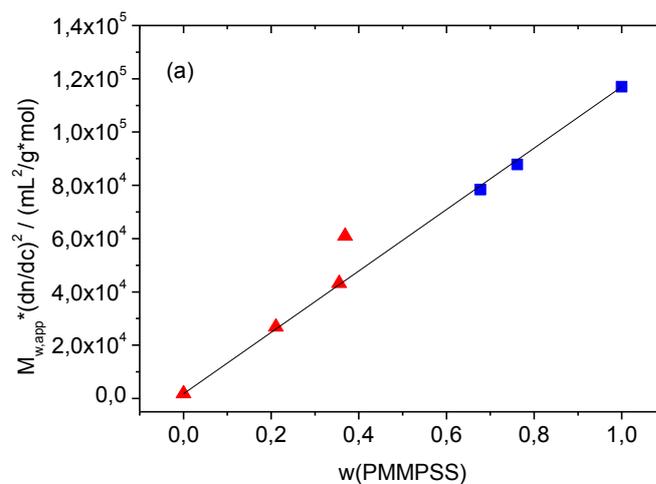
Bei der Charakterisierung der reinen Ausgangskomponenten im verwendeten Lösungsmittel zeigte sich, dass diese durch die Zugabe des DMAE weitgehend unbeeinflusst bleiben.

Geringe Abweichungen im Vergleich zur Charakterisierung in reinem H₂O / NaBr können durch die Änderung des Brechungsindex und der Viskosität sowie durch die Änderung der Lösungsmittelqualität erklärt werden. Eine Aggregation kann aufgrund der Größenordnung der gemessenen Werte jedoch ausgeschlossen werden.

Im nächsten Experiment wurde DMAE-Konzentration daher soweit verringert, dass trotz der Deprotonierung des G5-PAMAM eine Komplexbildung durch die elektrostatischen Wechselwirkungen mit PMMPSS möglich ist. Die Konzentration sollte jedoch weiterhin hoch genug sein, um eine kinetisch kontrollierte Aggregation der entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyte zu verhindern.

Tabelle 5-9: Lichtstreudaten der Komplexbildung von PMMPSS mit G5-PAMAM in H₂O / NaBr (2 mmol/L) mit Dimethylaminoethanol ($c(\text{DMAE}) = 2,34 \text{ mol/L}$; $c_p \sim 0,04 \text{ g/L}$)

w(PMMPSS)	Vorgelegte Polymerlösung	$M_{w,app}^* \cdot (dn/dc)^2 / (\text{mL}^2/(\text{g}^*\text{mol}))$	$\langle R_g \rangle_{z,app} / \text{nm}$	$\langle R_h \rangle_{z,app} / \text{nm}$
0	G5-PAMAM	1,8E4	--	3
0,21	G5-PAMAM	2,68E4	49,3	70,1
0,36	G5-PAMAM	4,32E4	48,4	70,2
0,37	G5-PAMAM	6,09E4	48,3	68,7
0,68	PMMPSS	7,84E4	49,0	72,0
0,76	PMMPSS	8,78E4	48,1	74,1
1	PMMPSS	1,50E5	48,5	72,0



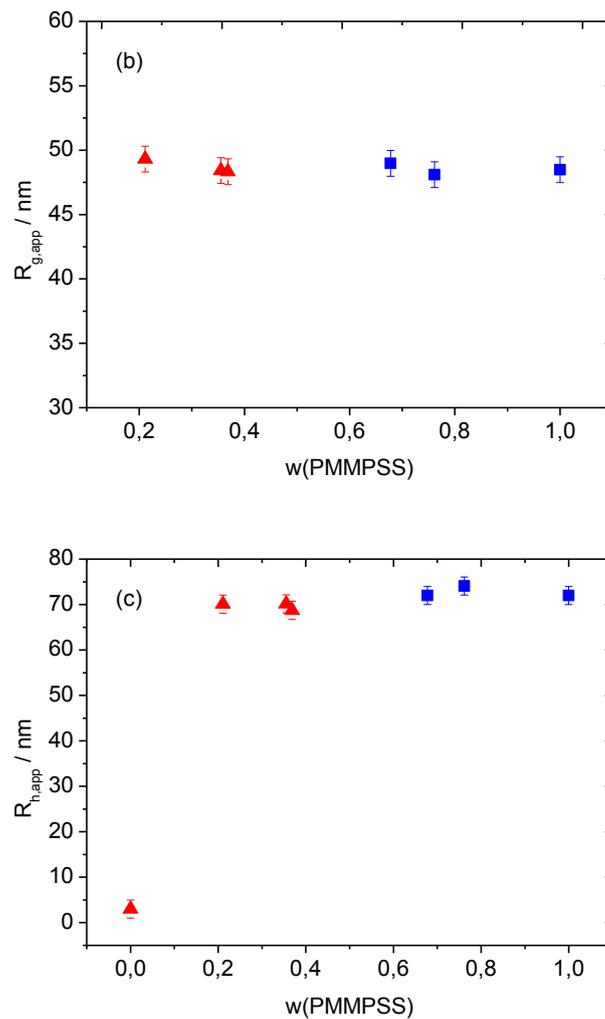


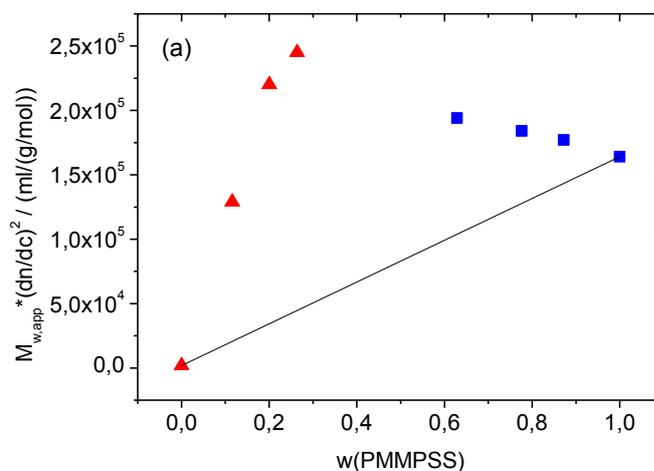
Abbildung 5-20: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS und G5-PAMAM in H₂O / NaBr mit Dimethylaminoethanol als Funktion des Mischungsverhältnisses ($c(\text{DMAE}) = 2,34 \text{ mol/L}$; $c_p \sim 0,04 \text{ g/L}$) (a) Konzentrationsnormiertes Rayleigh Verhältnis; (b) Apparenter Trägheitsradius; (c) Apparenter hydrodynamischer Radius

Die eingesetzte DMAE-Konzentration wurde auf ein Viertel verringert, um die vollständige Unterdrückung der Aggregation der entgegengesetzt geladenen Ausgangskomponenten zu vermeiden. Das bedeutet einen $3,3 \cdot 10^4$ -fachen DMAE-Überschuss. Die Lichtstreuendaten sind in Tabelle 5-10 zusammengefasst und in Abbildung 5-21 graphisch dargestellt. Das Streuverhalten unterscheidet sich von dem zuvor beobachteten Verlauf (vierfache Menge DMAE), zeigt jedoch nicht den für einen thermodynamisch kontrollierten Prozess typischen Verlauf. Diesmal kommt es zu der Bildung von Komplexen, da das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis größer ist als die theoretische Homopolymermischung. R_g und R_h sind vom Mischungsverhältnis abhängig, die Radien steigen mit der Zugabe der entgegengesetzt geladenen Komponente. Zwar bleiben sie etwa in der Größenordnung einer einzelnen PMMPSS-Bürste, was für eine eher thermodynamisch kontrollierte Komplexbildung spricht. Allerdings zeigt sich, dass die Größe der Komplexe von der Reihenfolge der Zugabe der Ausgangskomponenten abhängig ist. Bei Betrachtung der Ergebnisse der statischen

Lichtstreuung fällt zudem auf, dass das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis deutlich schneller ansteigt, wenn G5-PAMAM vorgelegt wurde, als wenn die anionische Komponente vorgelegt wurde. Dies ist durchaus zu erwarten, da auf dieser Seite der Titrationskurve die Dendrimer-Konzentration am größten ist und so das Verhältnis zwischen Base und Amino-Gruppen am kleinsten ist, was bedeutet, dass das Gleichgewicht mehr auf die Seite der protonierten Form des Dendrimers verschoben wird. Die Ladungsdichte ist also bei einer höheren Konzentration an Amino-Gruppen größer. Somit ist die DMAE-Konzentration zu niedrig.

Tabelle 5-10: Lichtstreudaten der Komplexbildung von PMMPSS mit G5-PAMAM in H₂O / NaBr (2 mmol/L) mit Dimethylaminoethanol ($c(\text{DMAE}) = 0,585 \text{ mol/L}$; $c_p \sim 0,04 \text{ g/L}$)

$w(\text{PMMPSS})$	Vorgelegte Polymerlösung	$M_{w,app}^*$ (dn/dc) ² / ($\text{mL}^2/(\text{g}^*\text{mol})$)	$\langle R_g \rangle_{z,app}$ / nm	$\langle R_h \rangle_{z,app}$ / nm
0	G5-PAMAM	1,8E4	--	3
0,12	G5-PAMAM	1,29E5	45,3	40,6
0,20	G5-PAMAM	2,20E5	49,0	42,6
0,26	G5-PAMAM	2,45E5	51,2	44,0
0,32	G5-PAMAM	--	--	44,3
0,63	PMMPSS	1,94E5	58,0	40,2
0,78	PMMPSS	1,84E5	58,3	40,0
0,87	PMMPSS	1,77E5	55,7	38,9
1	PMMPSS	1,64E5	52,8	38,9



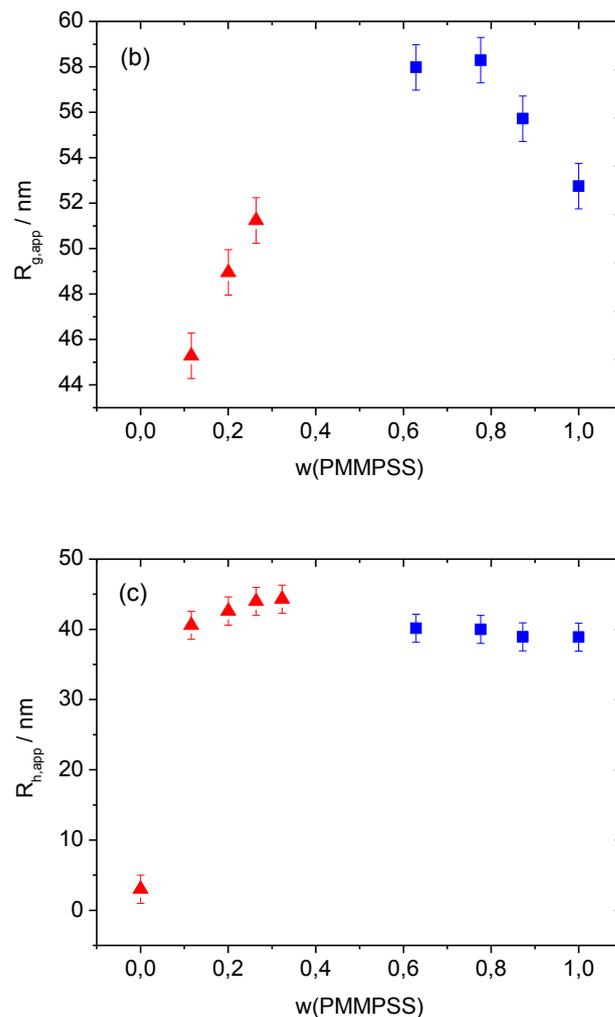


Abbildung 5-21: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS und G5-PAMAM in $\text{H}_2\text{O} / \text{NaBr}$ mit Dimethylaminoethanol als Funktion des Mischungsverhältnisses ($c(\text{DMAE}) = 0,585 \text{ mol/L}$; $c_p \sim 0,04 \text{ g/L}$) (a) Konzentrationsnormiertes Rayleigh Verhältnis; (b) Apparenter Trägheitsradius; (c) Apparenter hydrodynamischer Radius

Da mit den bisher verwendeten DMAE-Konzentrationen nicht das gewünschte Komplexierungsverhalten erreicht werden konnte, sondern die Ladungsdichte im einen Fall immer noch zu hoch und im anderen Fall zu niedrig war, wurde als nächstes mit $1,46 \text{ mol/L}$ DMAE eine mittlere Konzentration ausgewählt. Die übrigen experimentellen Bedingungen wurden nicht verändert. Tabelle 5-11 fasst die Lichtstreuergebnisse zusammen und Abbildung 5-22 stellt sie graphisch dar. Bei diesem Experiment scheint die Basenkonzentration wieder wie im Experiment zuvor zu hoch zu liegen. Hydrodynamischer Radius und Trägheitsradius bleiben im Rahmen des Fehlers konstant und sind in der Größenordnung von einer PMMPSS-Bürste. Anhand des konzentrationsnormierten Rayleigh-Verhältnis kann man jedoch erkennen, dass die Molmasse von der Zugabe-Reihenfolge der Ausgangskomponenten abhängig ist. Wird G5-PAMAM vorgelegt, so kommt die Kurve dem gewünschten Ergebnis schon sehr nahe. Das Rayleigh-Verhältnis ist größer als das der theoretischen Homopolymermischung und der Verlauf der Kurve erinnert an die

in DMF und NMF thermodynamisch kontrolliert gebildeten Komplexe. Wird jedoch PMMPSS- C_{12} vorgelegt, dann übersteigt das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis kaum die bei einer theoretischen Homopolymermischung erwarteten Werte. Der Grund für dieses Verhalten ist, wie bereits im vorangegangenen Absatz diskutiert, das unterschiedliche G5-PAMAM-zu-Basen-Verhältnis. Die zur linken Seite des Diagramms gehörige G5-PAMAM-Konzentration ist höher als bei Vorlage der anionischen Komponente. Da die DMAE-Konzentration im gesamten Experiment wieder konstant gehalten ist, hat dies einen Einfluss auf das Verhältnis zwischen der G5-PAMAM-Konzentration und der DMAE-Konzentration und somit auf den Protonierungsgrad der Amino-Gruppen und auf die Ladungsdichte.

In Wasser scheint der DMAE-Konzentrationsbereich, bei dem eine thermodynamisch kontrollierte Komplexbildung möglich ist, sehr eng zu sein. Es muss sich folglich langsam an die richtige Konzentration herangetastet werden.

Mit einer DMAE-Konzentration von 1,03 mol/L (Tabelle 5-12 und Abbildung 5-23) erreicht man jedoch ähnliche Ergebnisse wie mit 1,46 mol/L. Hydrodynamischer Radius und Trägheitsradius bleiben erneut über den Zusammensetzungsbereich konstant und der Verlauf des konzentrationsnormierten Rayleigh-Verhältnis gleicht abhängig davon, welche Polymer-Lösung vorgelegt wurde, entweder einer Homopolymermischung oder thermodynamisch kontrolliert gebildeten Komplexen.

Tabelle 5-11: Lichtstreudaten der Komplexbildung von PMMPSS mit G5-PAMAM in H_2O / NaBr (2 mmol/L) mit Dimethylaminoethanol ($c(\text{DMAE}) = 1,46 \text{ mol/L}$; $c_p \sim 0,04 \text{ g/L}$)

$w(\text{PMMPSS})$	Vorgelegte Polymerlösung	$M_{w,app}^*$ $(dn/dc)^2 /$ $(\text{mL}^2/(\text{g}^*\text{mol}))$	$\langle R_g \rangle_{z,app} /$ nm	$\langle R_h \rangle_{z,app} /$ nm
0	G5-PAMAM	1,8E4	--	3
0,13	G5-PAMAM	1,07E5	47,8	56,4
0,23	G5-PAMAM	1,58E5	58,7	62,5
0,30	G5-PAMAM	1,78E5	61,3	69,3
0,72	PMMPSS	2,00E5	61,7	62,9
0,79	PMMPSS	2,20E5	63,9	63,6
0,88	PMMPSS	2,27E5	60,5	63,4
1	PMMPSS	2,49E5	60,3	61,5

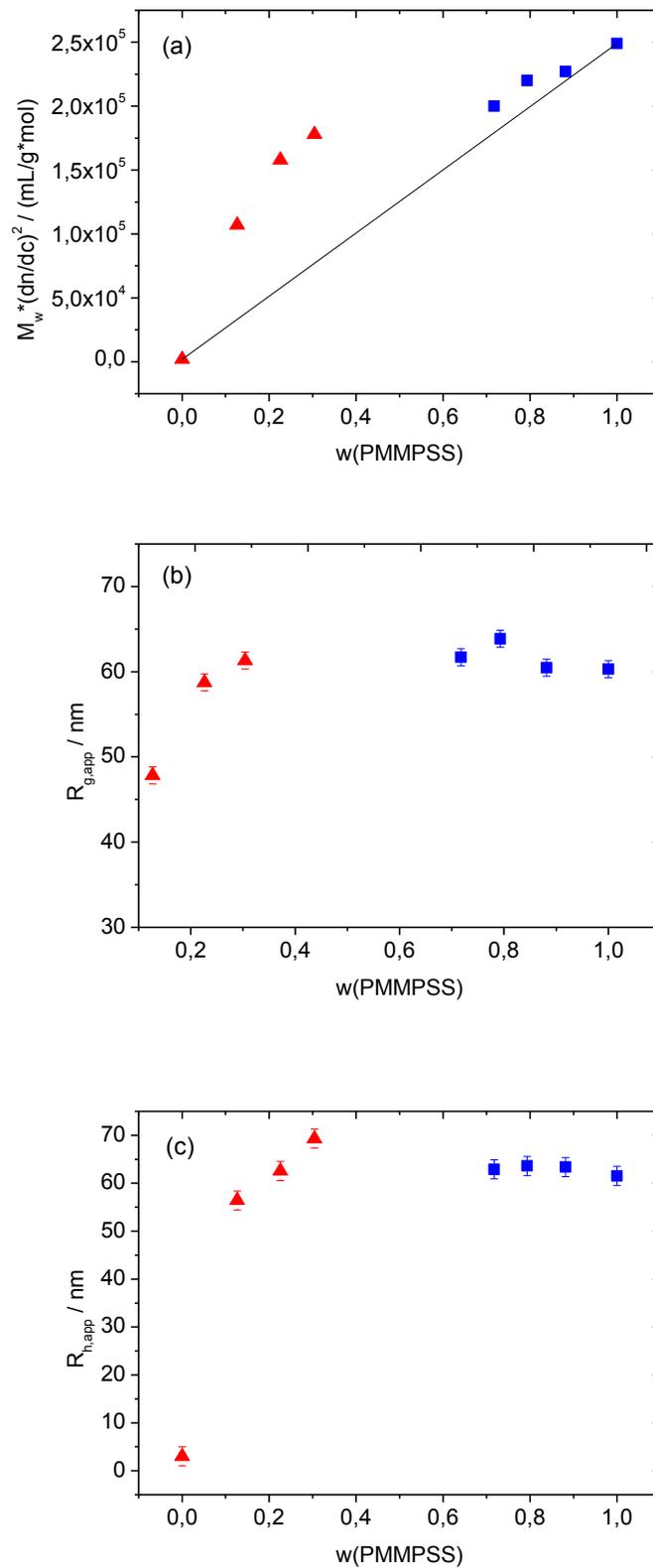
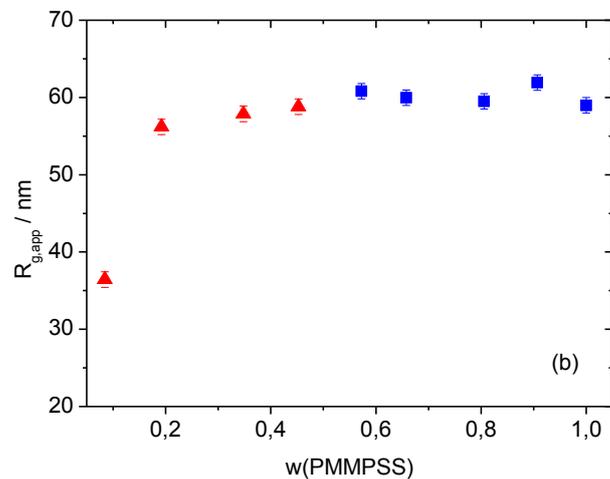
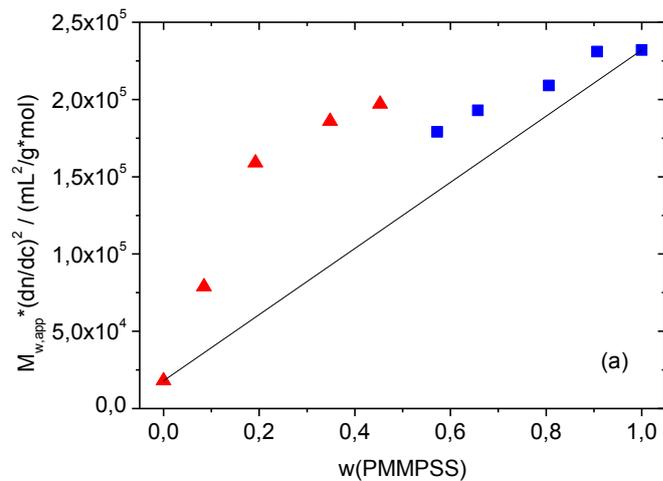


Abbildung 5-22: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS und G5-PAMAM in $\text{H}_2\text{O} / \text{NaBr}$ mit Dimethylaminoethanol als Funktion des Mischungsverhältnisses ($c(\text{DMAE}) = 1,46 \text{ mol/L}$; $c_p \sim 0,04 \text{ g/L}$) (a) Konzentrationsnormiertes Rayleigh Verhältnis; (b) Apparenter Trägheitsradius; (c) Apparenter hydrodynamischer Radius

Tabelle 5-12: Lichtstreuendaten der Komplexierung von PMMPSS mit G5-PAMAM in H₂O / NaBr (2 mmol/L) mit Dimethylaminoethanol ($c(\text{DMAE}) = 1,03 \text{ mol/L}$; $c_p \sim 0,04 \text{ g/L}$)

$w(\text{PMMPSS})$	Vorgelegte Polymerlösung	$M_{w,app}^* (dn/dc)^2 / (\text{mL}^2/(\text{g}^*\text{mol}))$	$\langle R_g \rangle_{z,app} / \text{nm}$	$\langle R_h \rangle_{z,app} / \text{nm}$
0	G5-PAMAM	1,8E4	--	3
0,085	G5-PAMAM	7,89E4	36,3	60,9
0,19	G5-PAMAM	1,59E5	56,2	58,8
0,35	G5-PAMAM	1,86E5	57,9	62,0
0,45	G5-PAMAM	1,97E5	58,8	60,2
0,57	PMMPSS	1,79E5	60,8	58,5
0,66	PMMPSS	1,93E5	60,0	57,1
0,81	PMMPSS	2,09E5	59,5	56,2
0,91	PMMPSS	2,31E5	61,9	58,2
1	PMMPSS	2,32E5	59,0	55,8



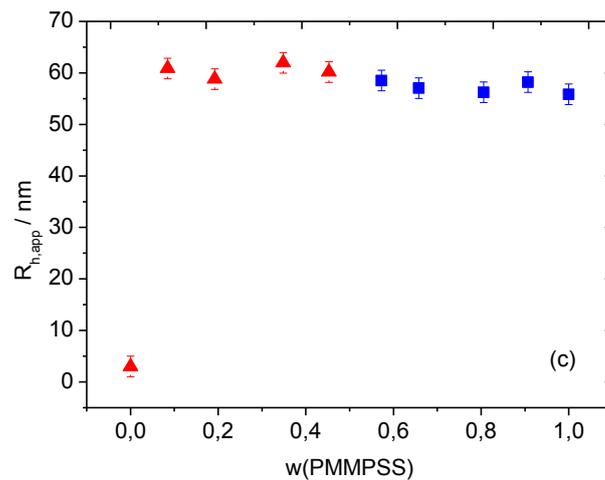


Abbildung 5-23: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS und G5-PAMAM in $\text{H}_2\text{O} / \text{NaBr}$ mit Dimethylaminoethanol als Funktion des Mischungsverhältnisses ($c(\text{DMAE}) = 1,03 \text{ mol/L}$; $c_p \sim 0,04 \text{ g/L}$) (a) Konzentrationsnormiertes Rayleigh Verhältnis; (b) Apparenter Trägheitsradius; (c) Apparenter hydrodynamischer Radius

Erst mit einer DMAE-Konzentration von $0,96 \text{ mol/L}$ kommt die Abhängigkeit der Komplexe vom Mischungsverhältnis dem gewünschten Verlauf sehr nahe. Dies entspricht etwa einem Überschuss an DMAE von $5,3 \cdot 10^4$. Der hydrodynamische Radius und der Trägheitsradius steigen aufgrund der Komplexbildung leicht an. Sie bleiben jedoch in der Größenordnung einer einzelnen PMMPSS-Bürste. Somit können Komplexe, die aus mehreren PMMPSS bestehen, ausgeschlossen werden. Das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis ist nun bei jedem Mischungsverhältnis höher als das einer theoretischen Homopolymermischung. Es kommt also zur Bildung von Komplexen. Desweiteren sind die Größe und die Masse nahezu unabhängig von der vorgelegten Polymerlösung. Da bei der Komplexbildung übertitriert wurde, erkennt man in Abbildung 5-24 (a) einen kleinen Sprung in der Titrationskurve. Das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis ist bei gleichem Mischungsverhältnis etwas größer, wenn es sich bei der vorgelegten Komponente um G5-PAMAM handelt. Dies liegt, wie bereits erwähnt, an der unterschiedlichen G5-PAMAM-Gesamtkonzentration und der daraus resultierenden verschiedenen Ladungsdichte, da das DMAE-zu-G5-PAMAM-Verhältnis bei größerer Dendrimer-Konzentration kleiner ist.

Bemerkenswert ist jedoch der große Überschuss an DMAE, den man für eine kontrollierte Komplexbildung benötigt. Gibt man das Dimethylaminoethanol zu der Lösung des zu 50 % protonierten G5-PAMAM, stellt man eine Art Pufferlösung her. Eine Pufferlösung besteht üblicherweise aus der Mischung einer schwachen Säure und dem Salz dieser schwachen Säure bzw. aus einer schwachen Base und deren zugehöriger protonierten Spezies. Bei Dimethylaminoethanol handelt es sich um eine schwache Base, die protonierten Amino-Gruppen des G5-PAMAM um das protonierte Salz. Der pH-Wert einer Pufferlösung kann mit der Henderson - Hasselbach – Gleichung beschrieben werden¹¹⁹:

$$pH = pK_s - \log_{10} \frac{c(HA)}{c(A^-)} \quad \text{Gl. 5-13}$$

Für Basen gilt:

$$pH = pK_s - \log_{10} \frac{c(HB^+)}{c(B)} \quad \text{Gl. 5-14}$$

Die Polymerkonzentration während der Komplexbildung betrug etwa 0,03 g/L, was bei einem Protonierungsgrad von 50 % in wässriger Lösung bei neutralem pH-Wert einer molaren Konzentration an protonierten Amino-Gruppen von $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L entspricht. Setzt man diese Konzentration für $c(HB^+)$ ein und nimmt näherungsweise den pK_s -Wert von DMAE (8,71) an, dann erhält man für die Einstellung eines pH-Wertes von beispielsweise 12,5 eine Basenkonzentration von 0,82 mol/L. Das Ergebnis kommt recht nahe an die tatsächlich verwendete DMAE-Konzentration von 0,96 mol/L heran. Wie hoch der pH-Wert während der Komplexbildung genau sein muss, wurde nicht bestimmt, da die G5-PAMAM-Konzentration und somit auch der pH-Wert sich während der Titration ändern.

Außerdem scheint das System in Wasser wesentlich empfindlicher zu sein, da eine geringe Änderung des Basen-zu-G5-PAMAM-Verhältnisses schon einen großen Einfluss auf das Komplexbildungsverhalten hat. Dadurch wird die Ermittlung einer geeigneten Basenkonzentration erschwert, da im Lichtstreu-Experiment die DMAE-Konzentration konstant gehalten wurde, um eine Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten. So ändert sich bei jedem Titrationsschritt das Basen-zu-Dendrimer-Verhältnis und so offensichtlich auch die Ladungsdichte. Konstante Parameter sind experimentell nicht ohne weiteres realisierbar, da man dann die Polymerkonzentrationen sehr stark variieren müsste und so nicht in einem geeigneten Messbereich bleiben würde.

Tabelle 5-13: Lichtstreudaten der Komplexbildung von PMMPSS mit G5-PAMAM in H_2O / NaBr (2 mmol/L) mit Dimethylaminoethanol ($c(\text{DMAE}) = 0,96$ mol/L; $c_p \sim 0,04$ g/L)

$w(\text{PMMPSS})$	Vorgelegte Polymerlösung	$M_{w,app}^*$ $(dn/dc)^2 /$ $(\text{mL}^2/(\text{g}^*\text{mol}))$	$\langle R_g \rangle_{z,app} /$ nm	$\langle R_h \rangle_{z,app} /$ nm
0	G5-PAMAM	1,8E4	--	3
0,26	G5-PAMAM	2,56E5	54,8	61,6
0,40	G5-PAMAM	3,05E5	58,9	60,9
0,53	G5-PAMAM	2,94E5	59,6	61,3
0,41	PMMPSS	2,48E5	61,0	60,4
0,56	PMMPSS	2,35E5	64,6	59,3
0,70	PMMPSS	2,52E5	65,6	55,8
1	PMMPSS	2,26E5	59,5	56,6

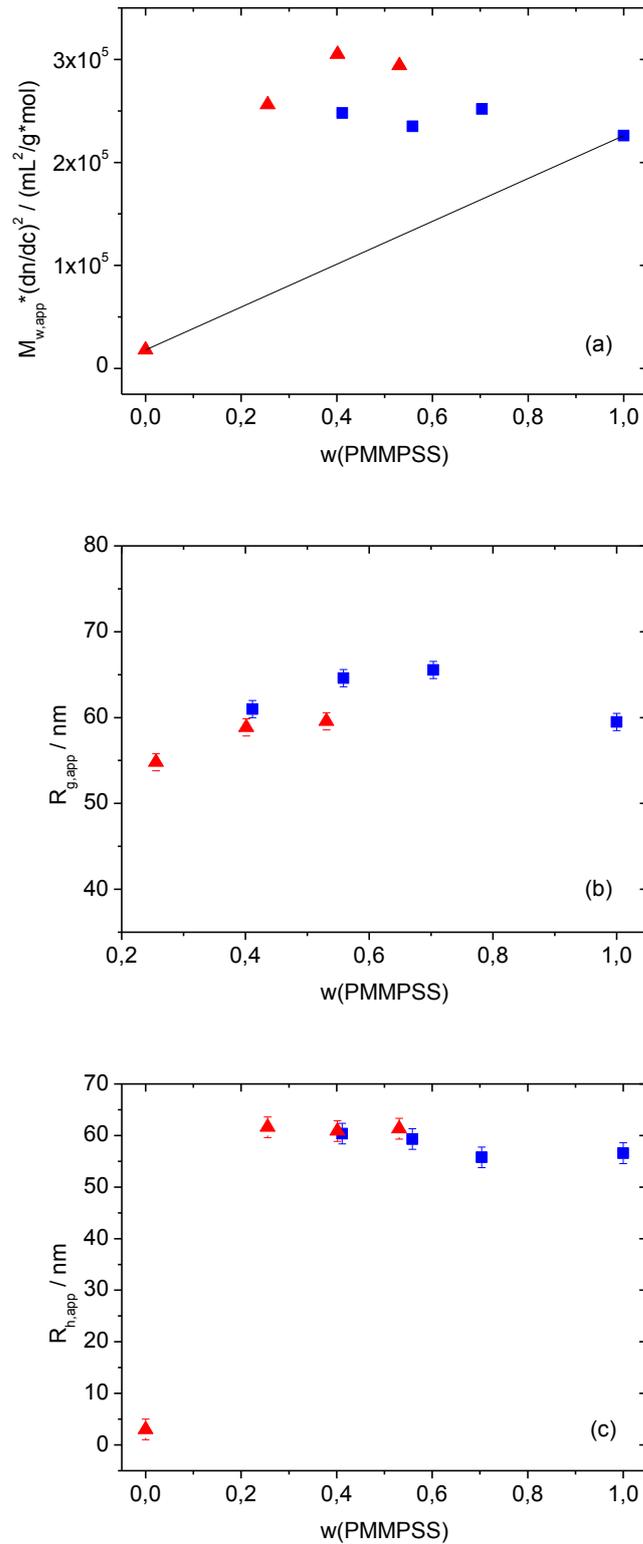


Abbildung 5-24: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS und G5-PAMAM in $\text{H}_2\text{O} / \text{NaBr}$ mit Dimethylaminoethanol als Funktion des Mischungsverhältnisses ($c(\text{DMAE}) = 0,96 \text{ mol/L}$; $c_p \sim 0,04 \text{ g/L}$) (a) Konzentrationsnormiertes Rayleigh Verhältnis; (b) Apparenter Trägheitsradius; (c) Apparenter hydrodynamischer Radius

Berechnung der Anzahl pro PMMPSS-C₁₂ komplexierter G5-PAMAM-Moleküle

Mit der Formel aus Kapitel 5.2.2 wurde ebenfalls anhand des konzentrationsnormierten Rayleigh-Verhältnisses die Anzahl an komplexierten G5-PAMAM Molekülen pro PMMPSS berechnet. Da es sich nahezu um die gleichen Ausgangskomponenten handelt und aus den Lichtstreuendaten hervorgeht, dass jeder Komplex nur aus einem PMMPSS besteht, können die gleichen Annahmen wie in Kapitel 5.2.2 getroffen werden. Abbildung 5-25 stellt das Verhältnis der Stoffmenge von G5-PAMAM zur Stoffmenge von PMMPSS in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses graphisch dar. Die Kurve hat einen ähnlichen Verlauf wie bei der Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in DMF und NMF. Wie erwartet fällt die Anzahl an komplexierten G5-PAMAM-Molekülen mit steigendem Gewichtsbruch von PMMPSS ab, bis sie für $w(\text{PMMPSS}) = 1$ gegen 0 geht. Mit fallendem $w(\text{PMMPSS})$ nähert sich die Kurve asymptotisch einem Maximalwert. Dieser entspricht der maximalen Anzahl an G5-PAMAM, die von PMMPSS komplexiert werden kann, und liegt bei etwa 230 Molekülen. In Wasser wird bei dieser Dimethylaminoethanol-Konzentration also jede PMMPSS-Bürste nicht so stark mit Dendrimer-Molekülen beladen wie in NMF oder DMF. Analog zu Kapitel 5.2.2 wurde der Anteil an komplexiertem G5-PAMAM in der Komplexlösung berechnet (Tabelle 5-14). Wie auch bei der Komplexbildung in DMF und in NMF liegen auch bei einem großen PMMPSS-Überschuss immer noch freie G5-PAMAM-Moleküle neben den Komplexen in Lösung vor, was für die Ausbildung eines Gleichgewichts spricht.

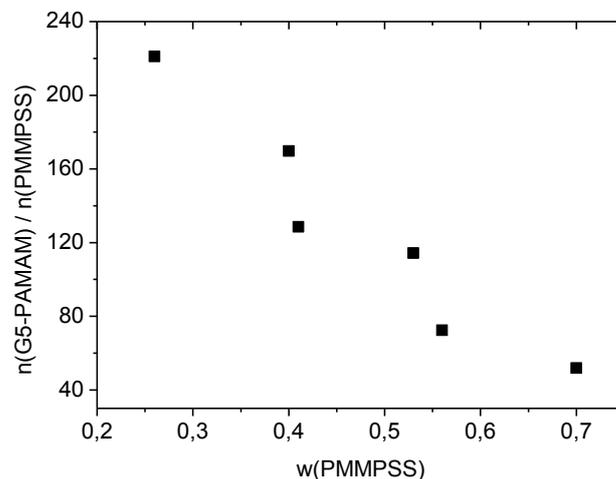


Abbildung 5-25: Anzahl an komplexierten G5-PAMAM-Molekülen pro PMMPSS-Molekül in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei der Komplexbildung von PMMPSS mit G5-PAMAM in H₂O mit DMAE (0,96 mol/L)

Tabelle 5-14: Anteil an unkomplexiertem G5-PAMAM bei der Komplexbildung von PMMPSS und G5-PAMAM in H₂O / NaBr mit DMAE (c(DMAE) = 0,96 mol/L)

w(PMMPSS-C ₁₂)	w(PAMAM) _{komplexiert}
0,26	0,27
0,40	0,39
0,53	0,44
0,41	0,31
0,56	0,32
0,7	0,41

In Wasser ist es möglich, durch Zugabe einer geeigneten Menge an Dimethylaminoethanol topologisch kontrollierte Komplexe herzustellen. Der Grund liegt wie auch bei der Komplexbildung in Methanol mit Triethylamin an der Umverteilung der Ladungen und dem resultierenden geringeren Entropiebeitrag. Es ist jedoch zu bemerken, dass der Bereich des G5-PAMAM-zu-Basen-Verhältnis in Wasser viel enger ist als in Methanol. Das System ist somit empfindlicher in Bezug auf Konzentrationsänderungen.

5.2.6 Zusammenfassung von Kapitel 5.2

In diesem Kapitel wurde die Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in verschiedenen Lösungsmitteln und unter Zusatz verschiedener Salze untersucht. Ziel war es, die experimentellen Bedingungen zur Bildung von thermodynamisch kontrollierten, zylindrischen Komplexen zu untersuchen. Ein Ansatz ist die Verwendung von organischen Lösungsmitteln, die eine kleinere Dielektrizitätskonstante als Wasser besitzen. Eine erfolgreiche topologisch kontrollierte Komplexbildung konnte von Duschner et al. in DMF erzielt werden. Durch Verwendung dieses Lösungsmittels kann eine Verkleinerung der Ladungsdichte erreicht werden und somit konnte eine kinetisch kontrollierte Aggregation vermieden werden. Die Verwendung von Methanol zeigt jedoch nicht das gewünschte Komplexbildungsverhalten, obwohl Methanol mit 33 sogar eine etwas kleinere Dielektrizitätskonstante hat als DMF ($\epsilon(\text{DMF}) = 37$). Es werden sphärische Komplexe gebildet, d. h. die Topologie der Ausgangskomponenten hat keinen Einfluss auf die gebildeten Komplexe. Ab einem G5-PAMAM-Gewichtsbruch von 0,12 sind die Komplexe unlöslich. Die Reduzierung der Ladungsdichte durch die Wahl eines Lösungsmittels mit kleinerer Dielektrizitätskonstante reicht also alleine nicht aus, um topologisch kontrollierte Komplexe zu erhalten. Es müssen noch weitere Aspekte bezüglich der Beschaffenheit des Lösungsmittels, zum Beispiel die Basizität bzw. die Acidität, berücksichtigt werden.

Wird die Komplexbildung in NMF durchgeführt, welches mit 189 eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante hat, so kann das gleiche Komplexbildungsverhalten wie in DMF

beobachtet werden. Die Größe der Komplexe ist unabhängig von der Reihenfolge der Zusammengabe der Ausgangskomponenten. Des Weiteren zeigen R_g und R_h sowie das konzentrierte Rayleigh-Verhältnis in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis einen stetigen Verlauf, d. h. es existiert keine Mischungslücke. Lichtstreuendaten und AFM-Aufnahmen konnten übereinstimmend zeigen, dass es sich um zylindrische Komplexe handelt, die nur aus je einem PMMPSS- C_{12} Molekül bestehen. Daraus ergibt sich das Modell, dass die G5-PAMAM-Dendrimere in der Korona des PMMPSS- C_{12} eingelagert sind. Dabei erfolgt das Komplexwachstum ausschließlich entlang der Zylinder-Längsachse. Mit Erhöhung der G5-PAMAM-Konzentration steigt auch der Beladungsgrad der Bürste, bis ein maximaler Beladungsgrad erreicht wird. Außerdem zeigen die Berechnungen, dass im Falle eines hohen PMMPSS- C_{12} -Überschusses immer unkomplexierte G5-PAMAM-Moleküle in Lösung vorliegen. Daraus lässt sich schließen, dass die Komplexbildung thermodynamisch kontrolliert ist und es sich bei den zylindrischen Komplexen um Gleichgewichtsstrukturen handelt.

Da das Zeta-Potential von PMMPSS- C_{12} in DMF, NMF und MeOH vergleichbare Werte liefert, liegt die Vermutung nahe, dass die Ladungsdichte der kationischen Komponente einen entscheidenden Einfluss auf die Komplexbildung hat. Durch die Zugabe von Trifluoressigsäure zum Komplexbildungsgemisch in NMF konnte der Komplexbildungsmechanismus entscheidend verändert werden. Die dadurch induzierte kinetische Kontrolle der Komplexbildung weist darauf hin, dass der Protonierungsgrad der G5-PAMAM-Amino-Gruppen der entscheidende Faktor ist. Im umgekehrten Fall konnten in Methanol mit einem Überschuss an Triethylamin zylindrische Komplexe erhalten werden, die nur aus einem PMMPSS- C_{12} bestehen. Auch im wässrigen Medium wurden durch die Zugabe einer geeigneten Menge an Dimethylaminoethanol die gewünschten topologisch kontrollierten Interpolyelektrolytkomplexe gebildet. Die Zugabe der Base verschiebt somit das Gleichgewicht in Richtung der unprotonierten Form des G5-PAMAM-Dendrimers, da die protonierte Form im Basischen nicht mehr so gut stabilisiert ist und somit im Vergleich zum Lösungsmittel azider ist. Bemerkenswert ist allerdings der große Überschuss, der für eine topologische Kontrolle notwendig ist. In Methanol ist bei einem $1,7 \cdot 10^4$ -fachen Überschuss bereits eine topologische Kontrolle möglich, während in wässriger Lösung ein Überschuss von Base zu primären Amin von $5,3 \cdot 10^4$ erforderlich ist. Der große benötigte Überschuss kann durch die pufferähnliche Wirkung des Stickstoffbasen-Ammoniumsalz-Gemisches erklärt werden.

5.3 Komplexierung der geschützten PLL-Bürste mit PMMPSS-C₁₂ in DMF

Im folgenden Kapitel wird anstelle des PAMAM-Dendrimers als kationische Komponente eine geschützte Polylysinbürste (Abbildung 5-26) verwendet. Diese Bürste wurde von M. Saal im Rahmen seiner Doktorarbeit mittels RAFT-Polymerisation von *N*-Carboxyanhydriden (NCA) synthetisiert¹⁴⁰. Als Precursor wurde ein Makroinitiator hergestellt, wobei die Pfropfdichte unbekannt ist. Die Polylysin-Bürste trägt an den Amino-Funktionalitäten der Lysin-Komponenten Benzyl-Schutzgruppen. Lediglich an jedem Bürstenende trägt sie eine positiv geladene Amin-Komponente mit einem Triflat-Anion (CF₃COO⁻) als Gegenion. Als anionische Komponente dient wie auch in den vorigen Kapiteln PMMPSS-C₁₂. In diesem Fall sind also sowohl die kationische als auch die anionische Komponente zylindrische Bürsten, wie man auf der AFM-Aufnahme in Abbildung 5-27 erkennen kann.

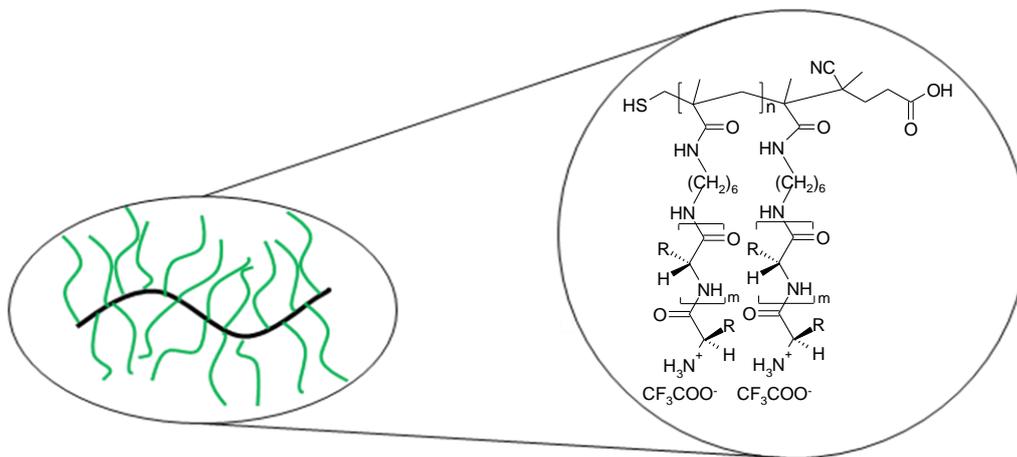


Abbildung 5-26: Schematische Darstellung der geschützten Polylysinbürste (PLL)

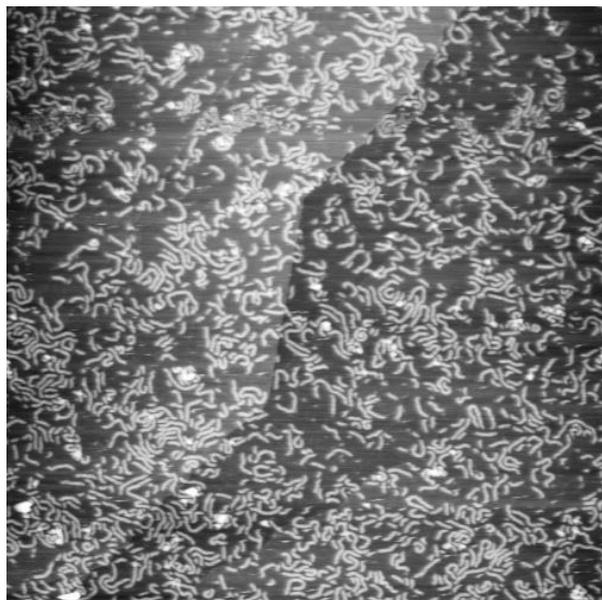


Abbildung 5-27: AFM-Aufnahme der geschützten Polylysin-Bürste (5 µm x 5 µm), hergestellt durch spin coating auf Graphit (c_p = 0,01 g/L; Lösungsmittel: DMF)¹⁴⁰

Die geschützte Form der Polylysinbürste ist in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP) und in DMF löslich. Die Komplexierung wurde zunächst in reinem DMF / LiBr durchgeführt. Hierfür wurde in zwei Lichtstreuküvetten jeweils ca. 2 mL DMF / LiBr (2 mmol/L) vorgelegt und höher konzentrierte Lösungen der Bürsten zugegeben, sodass die Polymerkonzentration in den Küvetten ca. 0,02 g/L betrug. Anschließend wurde die entgegengesetzt geladene Komponente zutitriert und die Komplexlösungen nach jedem Titrationsschritt mittels dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Die Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius von dem Gewichtsbruch des PMMPSS-C₁₂ ist in Abbildung 5-28 dargestellt. Die zugehörigen Daten befinden sich in Tabelle 5-15. Im gesamten Kapitel 5.3 bedeuten rote Dreiecke in den Diagrammen, dass es sich bei der in der Lichtstreuküvette vorgelegten Komponente um PLL handelte. Die Darstellung mit blauen Quadraten bedeutet, dass PMMPSS-C₁₂ vorgelegt wurde.

Tabelle 5-15: Dynamische Lichtstreudaten der Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit PLL in DMF / LiBr (2 mmol/L) $c_p = 0,04$ g/L

$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$R_{h,app} / \text{nm}$	$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$R_{h,app} / \text{nm}$
0	45,7	0,59	212,8
0,13	169,2	0,65	188,3
0,23	869,6	0,74	195,3
0,49	327,9	0,85	186,9
0,54	244,5	1	27,8

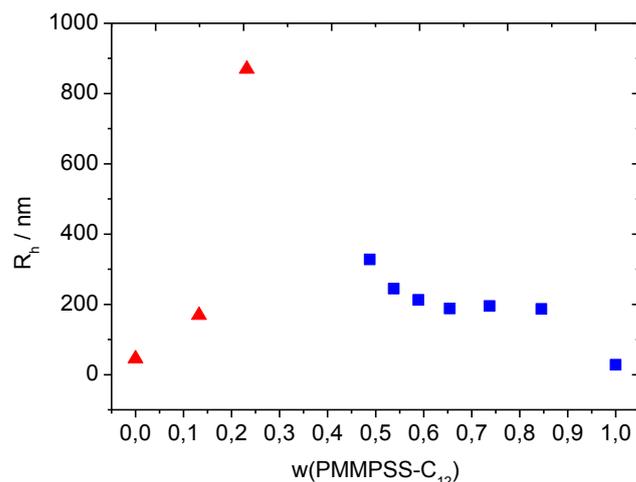


Abbildung 5-28: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS-C₁₂ mit PLL in DMF / LiBr (2 mmol/l), $c_p = 0,04$ g/L: Apparenter hydrodynamischer Radius als Funktion des Mischungsverhältnisses

Bei Betrachtung der Lichtstreuergebnisse fällt auf, dass die Komplexe mit steigendem Anteil der entgegengesetzt geladenen Komponente sehr schnell wachsen. Die gebildeten Aggregate erreichen eine Größe von fast 1000 nm und bestehen somit offensichtlich aus

mehreren Molekülen beider Komponenten. Die Komplexbildung von PLL mit PMMPSS-C₁₂ gleicht somit eher der bereits beschriebenen kinetisch kontrollierten Komplexbildung, wie sie bei der Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in Wasser oder Methanol auftritt. (siehe Kapitel 5.2.1) Unter den in diesem Kapitel beschriebenen experimentellen Bedingungen zeigte sich jedoch ein grundlegend anderes Komplexierungsverhalten. Somit erscheint zunächst verwunderlich, dass die Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit PLL nicht wie mit G5-PAMAM thermodynamisch kontrolliert verläuft, da die anionische Komponente sowie Lösungsmittel und Salzkonzentration unverändert bleiben. Lediglich die kationische Komponente wird ausgetauscht, wobei die positiven Ladungen ebenfalls aus protonierten Amino-Gruppen bestehen. Unterschiede bestehen jedoch in der Topologie und der Größe des Moleküls, sowie in der Art des negativ geladenen Gegenions.

Es handelt sich bei der kationischen Komponente um eine Polymerbürste mit positiven Ladungen an den Bürstenenden. Der hydrodynamische Radius der Bürste beträgt etwa 46 nm, wohingegen das G5-PAMAM-Dendrimer lediglich etwa 3 nm groß ist. Somit ist bei der Komplexierung mit G5-PAMAM PMMPSS-C₁₂ die deutlich größere Komponente ($R_h(\text{PMMPSS-C}_{12} \text{ in DMF}) = 33,1 \text{ nm}$), bei der Komplexierung mit PLL ist die kationische Komponente größer. Trifft ein PMMPSS-C₁₂ auf ein PLL, so trägt das entstandene Zwischenprodukt im Gegensatz zur Komplexierung mit G5-PAMAM eine positive Überschussladung. Die Wahrscheinlichkeit der Verbrückung durch PMMPSS-C₁₂ ist also bei der Komplexierung mit PLL wesentlich größer, was zur Bildung von großen Aggregaten führt.

Des Weiteren unterscheiden sich PLL und G5-PAMAM in der Anzahl der Ladungen pro Molekül. Bei der geschützten PLL-Bürste sind alle Amino-Gruppen an den Seitenkettenenden protoniert, d. h. sie tragen positive Ladungen. Es befinden sich also in jedem Bürstenmolekül entsprechend dem Hauptkettenpolymerisationsgrad 900 positive Ladungen. Im G5-PAMAM-Molekül sind bei neutralem pH-Wert ebenfalls alle primären Amino-Gruppen des Dendrimers positiv geladen, was bei G5-PAMAM jedoch lediglich 128 positiven Ladungen entspricht. Im PLL-Molekül befinden sich also etwa siebenmal so viele Ladungen wie im G5-PAMAM. Da es sich bei der Interpolyelektrolytkomplex-Bildung um einen kooperativen Prozess handelt, hat der Polymerisationsgrad und somit die Anzahl der Ladungen einen entscheidenden Einfluss auf den Komplexierungs-Prozess. Z. B. fanden Tsuchida et al. für die Komplexierung von Polymethacrylsäure mit Polyethylenimin verschiedener Kettenlängen eine exponentielle Zunahme der Komplex-Stabilitätskonstante mit steigendem Polymerisationsgrad des Polykations^{120,121}.

Ein weiterer Unterschied zum vorher verwendeten G5-PAMAM ist das negativ geladene Gegenion. Das Gegenion der PLL-Bürste ist das Anion der Trifluoressigsäure (CF₃COO⁻). Dabei handelt es sich im Vergleich zu anderen gängigen negativen Gegenionen um ein

schwaches Nukleophil, d. h. es hat keine besonders große Affinität zu positiven Ladungen und wird deshalb in vielen organisch-synthetischen Reaktionen aufgrund der niedrigen Basizität als gute Abgangsgruppe verwendet^{122,123}. Somit ist es möglich, dass mit dem Triflat-Anion die Ionenpaare eher dissoziiert in Lösung vorliegen als mit anderen nukleophileren Gegenionen. Hinzu kommt, dass insbesondere bei PAMAM eine hohe Gegenionenassoziation vorliegt, was das Gleichgewicht in Richtung der protonierten Form verschiebt¹²⁴.

Ein weiterer Aspekt ist das Gleichgewicht aus Abbildung 5-29. Die Lage des Gleichgewichts wurde über die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion in DMF, bei der nur die freie Amino-Gruppe reagiert, abgeschätzt. Dabei wurde für das Triflat-Anion mit einem Anteil an deprotonierter Form von etwa 2 % eine Verlangsamung der Reaktion gegenüber anderen gängigen Gegenionen beobachtet¹²⁵. Die ionisierte Form ist somit stabiler, als wenn die freie Säure vorliegt.

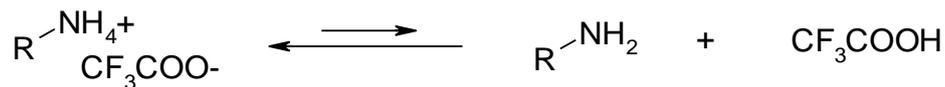


Abbildung 5-29: Gleichgewicht zwischen protonierter und deprotonierter Form der PLL-Bürste mit Triflat-Anion

Die Ladungsdichte des PLL-Moleküls in DMF ist offensichtlich zu hoch für eine thermodynamisch kontrollierte Komplexbildung. Im Folgenden stellt sich die Frage, ob es möglich ist, ähnlich wie bei G5-PAMAM in Wasser und Methanol (Kapitel 5.2), die Ladungsdichte im Bürstenmolekül so weit zu verkleinern, dass eine topologische Kontrolle der Komplexbildung ermöglicht wird.

5.3.1 Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit PLL in DMF unter Zusatz von Triethylamin

Bei der Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM zeigte sich eine starke Abhängigkeit des Komplexierungsprozesses vom Protonierungsgrad des Dendrimers. In NMF verursachte der Zusatz von Trifluoressigsäure die Bildung von großen Aggregaten, welche durch erneute Neutralisation mit Triethylamin wieder aufgelöst werden konnten. In Methanol bewirkte die Zugabe von Triethylamin zum Reaktionsgemisch das Gegenteil. Anstatt der vorher gebildeten kinetisch kontrollierten Aggregaten konnten Komplexe erhalten werden, welche nur aus je einem PMMPSS-C₁₂-Molekül bestanden und dessen zylindrische Topologie beibehielten. Im folgenden Kapitel wird der Einfluss einer zugesetzten Base auf die Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit PLL in DMF / LiBr (2 mmol/L) diskutiert. Da die positive Ladung im PLL-Molekül wie auch im G5-PAMAM auf einer protonierten Amino-

Gruppe basiert, ist es prinzipiell möglich, das Gleichgewicht zwischen protonierter und deprotonierter Form der Amino-Gruppe in Richtung der deprotonierten Form zu verschieben und somit die Ladungsdichte zu verkleinern.

Da in Methanol und in Wasser bei der Komplexierung von G5-PAMAM ein sehr großer Basenüberschuss nötig war, wurde mit 0,076 mol/L eine hohe Triethylaminkonzentration gewählt. Somit sind pro protonierte Amino-Gruppe $8,2 \cdot 10^4$ Triethylamin-Moleküle vorhanden, da jedes PLL-Molekül im Durchschnitt 900 Ladungen trägt. Für die Komplexierung wurden in zwei Lichtstreuküvetten ca. 2 mL DMF / LiBr / Et₃N-Lösung vorgelegt. Die LiBr-Konzentration betrug wie auch bei der Komplexierung ohne Triethylamin 2 mmol/L. Anschließend wurden jeweils konzentriertere Lösungen der beiden Ausgangskomponenten zufiltrierte und die Homopolymer-Lösungen mit statischer und dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Die Lösungen der Ausgangskomponenten enthielten ebenfalls Triethylamin in einer Konzentration von 0,076 mol/L. Somit wurde die Triethylaminkonzentration während des Komplexierungsprozesses konstant gehalten. Die Komplexe wurden wie auch in Kapitel 5.3 durch Titration der entgegengesetzt geladenen Komponente direkt in den Lichtstreuküvetten gebildet und die Lösungen anschließend durch dynamische Lichtstreuung charakterisiert. Somit kann eine Fraktionierung der Komplexe durch Filtration ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung befinden sich in Tabelle 5-16 bzw. in Abbildung 5-30. Vergleicht man die Lichtstreu-Ergebnisse mit den Ergebnissen, die ohne Triethylamin in Kapitel 5.3 erhalten wurden, so kann man keinen signifikanten Einfluss der Base auf das Komplexierungsverhalten erkennen (Abbildung 5-30, Tabelle 5-16). Möglicherweise ist die Triethylaminkonzentration nicht ausreichend, um das Gleichgewicht ausreichend in Richtung der unprotonierten Form der Amino-Gruppen zu verschieben und somit die Triebkraft zur kinetisch kontrollierten Aggregation zu verringern. Da die Beispiele in Wasser und in Methanol gezeigt haben, dass für die ausreichende Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der deprotonierten Form ein großer Überschuss der Base nötig ist, wurde im nächsten Experiment die Triethylamin-Konzentration verzehnfacht.

Tabelle 5-16: Dynamische Lichtstreudaten der Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit PLL in DMF / LiBr (2 mmol/L), versetzt mit Triethylamin; $c(\text{Et}_3\text{N}) = 0,076 \text{ mol/L}$, $c_p = 0,02 \text{ g/L}$

$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$R_{h,app} / \text{nm}$	$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$R_{h,app} / \text{nm}$
0	51,9	0,74	173,0
0,17	189,8	0,79	173,6
0,30	425,5	0,85	176,4
0,39	757,6	0,93	157,0
0,46	862,1	1	28,9
0,65	244,5		

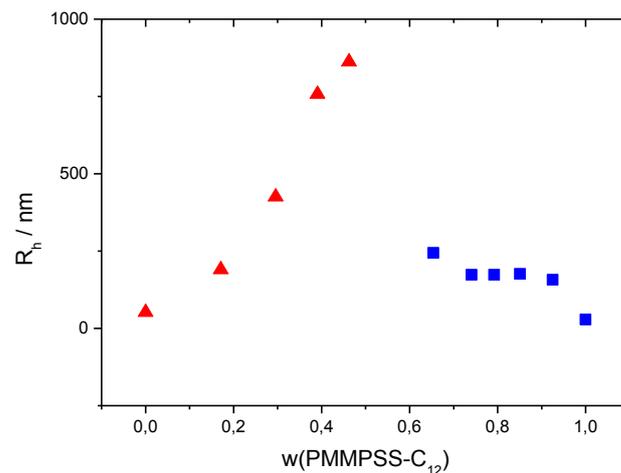


Abbildung 5-30: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS-C₁₂ und PLL in DMF / LiBr (2 mmol/L) mit Triethylamin ($c(\text{Et}_3\text{N}) = 0,076 \text{ mol/L}$, $c_p = 0,02 \text{ g/L}$): Apparenter hydrodynamischer Radius als Funktion des Mischungsverhältnisses

Tabelle 5-17 und Abbildung 5-31 zeigen die Daten der dynamischen Lichtstreuung der Komplexbildung von PLL mit PMMPSS-C₁₂ mit einer Triethylamin-Konzentration von 0,76 mol/L. Wie oben beschrieben, wurden die Komplexe erneut direkt in den Lichtstreuöküvetten hergestellt und anschließend mittels dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Bei dieser Basenkonzentration kann man eine deutliche Veränderung gegenüber der Komplexbildung in reinem DMF / LiBr erkennen. Es entstehen, wie zuvor beobachtet, noch Aggregate, die Größe der Aggregate ist jedoch signifikant kleiner. Der hydrodynamische Radius der Komplexe wächst nicht über 86 nm hinaus und divergiert nicht wie in reinem DMF. Die Komplexe werden über den gesamten Zusammensetzungsbereich mit dynamischer Lichtstreuung in Lösung charakterisiert, es existiert also keine Mischungslücke, bei der die Komplexe aus der Lösung ausfallen. Die Aggregation wird somit durch den Zusatz der Base gehemmt. Die Verbrückung der gebildeten Primärkomplexe wird durch die Zugabe der Base somit erschwert, da es teilweise zu einer Deprotonierung der Amino-Gruppen kommt. Trotzdem wird bei einer Triethylamin-Konzentration von 0,76 mol/L immer noch keine thermodynamische Kontrolle der Komplexbildung erreicht. Der hydrodynamische Radius der Komplexe wird gegenüber der reinen PLL-Bürste verdoppelt. Außerdem kann man eine starke Abhängigkeit der Komplexgröße von der Reihenfolge der Zusammengabe der einzelnen Komponenten erkennen. Eine thermodynamisch kontrollierte Komplexbildung kann somit ausgeschlossen werden. Da jedoch ein deutlicher Einfluss des Triethylamins auf die Komplexbildung zu beobachten ist, wurde die Basenkonzentration im nächsten Experiment erneut verdoppelt.

Tabelle 5-17: Dynamische Lichtstreudaten der Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit PLL in DMF / LiBr (2 mmol/L) versetzt mit Triethylamin; $c(\text{Et}_3\text{N}) = 0,76 \text{ mol/L}$, $c_p = 0,02 \text{ g/L}$

$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$R_{h,app} / \text{nm}$	$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$R_{h,app} / \text{nm}$
0	43,3	0,59	84,5
0,14	58,7	0,63	57,3
0,26	69,8	0,72	56,7
0,35	77,8	0,77	52,9
0,47	84,9	0,83	45,0
0,52	85,2	0,91	40,1
0,55	85,8	1	37,7
0,56	69,2		

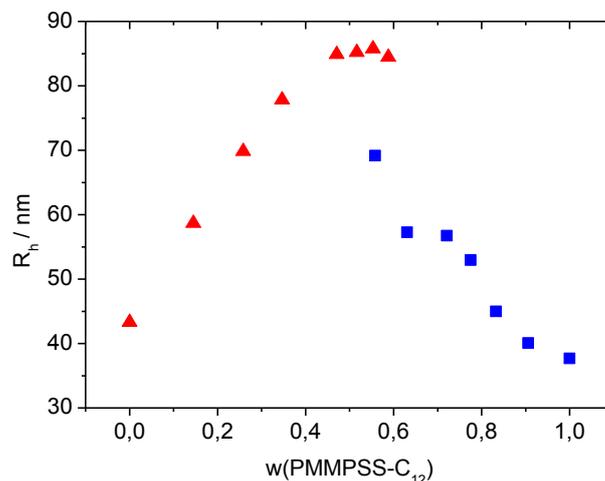


Abbildung 5-31: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS-C₁₂ und PLL in DMF / LiBr (2 mmol/L) mit Triethylamin ($c(\text{Et}_3\text{N}) = 0,76 \text{ mol/L}$, $c_p = 0,02 \text{ g/L}$): Apparenter hydrodynamischer Radius als Funktion des Mischungsverhältnisses

Tabelle 5-18 und Abbildung 5-32 stellen die Lichtstreudaten in Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung bei einer Triethylamin-Konzentration von 1,52 mol/L dar. Der Überschuss an Triethylamin beträgt nun $3,8 \cdot 10^6$. Die Herstellung der Komplexe erfolgte ebenfalls durch Titration der Ausgangskomponenten direkt in den Lichtstreu Küvetten. Die Gesamtpolymerkonzentration betrug in diesem Experiment etwa 0,02 g/L. Anhand des Streuverhaltens kann man deutlich erkennen, dass der Komplexbildung durch die weitere Erhöhung der Basenkonzentration beeinflusst wird. Dabei erinnert der Verlauf der Graphen für die Abhängigkeit des Trägheitsradius, des hydrodynamischen Radius sowie dem konzentrationsnormierten Rayleigh-Verhältnis stark an die thermodynamische Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM (Kapitel 5.2). Betrachtet man den Trägheitsradius in Abhängigkeit des Gewichtsbruchs von PMMPSS-C₁₂, so fällt auf, dass dieser zunächst im Rahmen des Fehlers konstant bleibt und in der Größenordnung einer einzelnen PLL-Bürste liegt. Bei einer Erhöhung des Gewichtsbruchs von PMMPSS-C₁₂ fällt

der Trägheitsradius deutlich bis auf 56,6 nm ab. Der Abfall kann durch einen Blend aus Komplex und freier PMMPSS-C₁₂-Bürste erklärt werden. Auch der hydrodynamische Radius bewegt sich in der Größenordnung einer einzelnen PLL-Bürste. Nach einem leichten Anstieg fällt er in Richtung der des reinen PMMPSS-C₁₂ auf 41,2 nm ab. Der Abfall beginnt gleichzeitig mit dem Abfall des Trägheitsradius, was die Anwesenheit von freien PMMPSS-C₁₂-Molekülen neben den Komplexen bestätigt. Das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis steigt zunächst mit $w(\text{PMMPSS-C}_{12})$ an, bis ein Maximum erreicht wird. Anschließend fällt es wieder bis zum reinen PMMPSS-C₁₂. Dass es bei allen Zusammensetzungen größer als die theoretische Homopolymermischung ist, zeigt deutlich, dass Komplexe gebildet werden. Die stetigen Funktionen von M_w , R_g und R_h in Abhängigkeit von $w(\text{PMMPSS-C}_{12})$ weisen keine Mischungslücke auf.

Tabelle 5-18: Lichtstreuendaten der Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit PLL in DMF / LiBr (2 mmol/L), versetzt mit Triethylamin; $c(\text{Et}_3\text{N}) = 1,52 \text{ mol/L}$, $c_p = 0,01 \text{ g/L}$

$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	Vorgelegte Polymerlösung	$M_{w,app}^*$ $(dn/dc)^2 /$ $(\text{mL}^2/(\text{g}^*\text{mol}))$	$\langle R_g \rangle_{z,app} /$ nm	$\langle R_h \rangle_{z,app} /$ nm
0	PLL	1,73E5	70,5	50,4
0,13	PLL	3,52E5	68,5	58,7
0,42	PLL	3,80E5	70,1	60,1
0,51	PLL	3,61E5	70,9	60,8
0,58	PLL	3,32E5	70,2	60,8
0,50	PMMPSS-C ₁₂	3,07E5	67,0	56,9
0,61	PMMPSS-C ₁₂	2,74E5	66,7	50,6
0,73	PMMPSS-C ₁₂	2,18E5	62,3	49,6
0,90	PMMPSS-C ₁₂	1,31E5	56,6	41,2
1	PMMPSS-C ₁₂	6,15E4	41,9	27,3

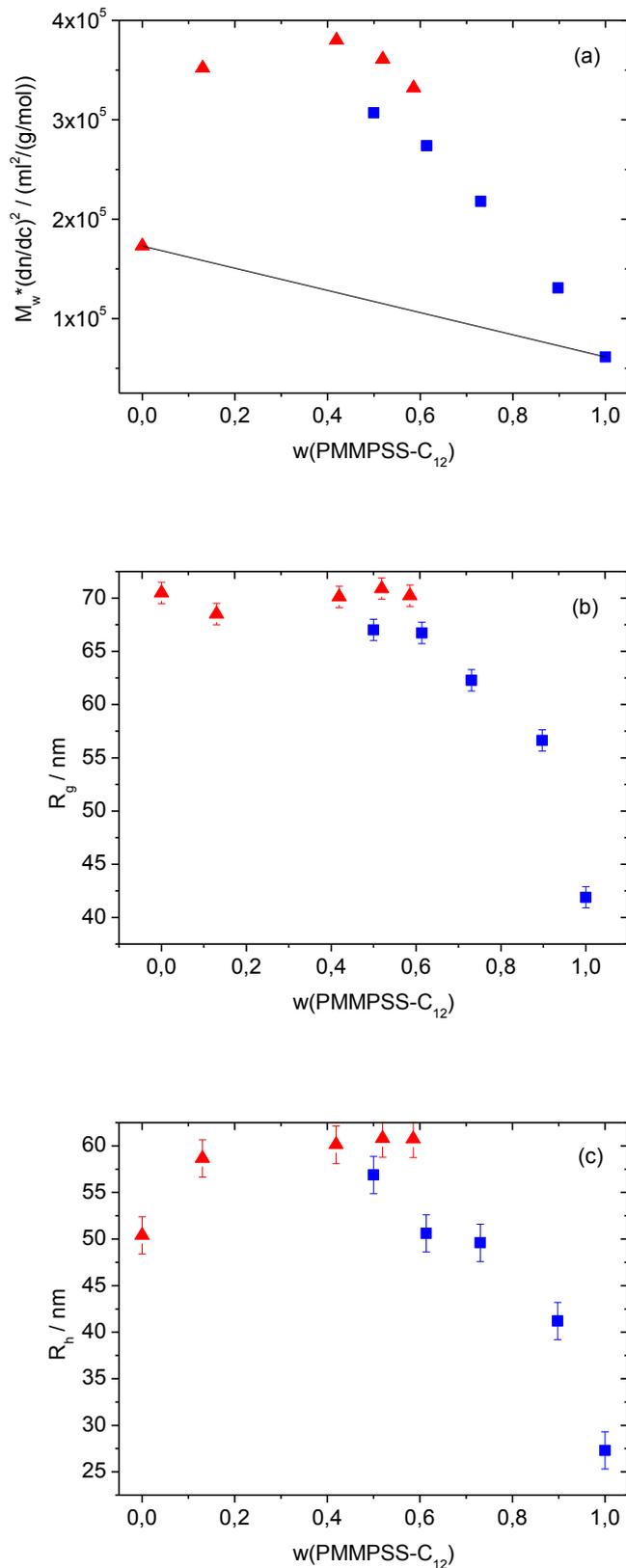


Abbildung 5-32: Streuverhalten der Komplexe aus PMMPSS-C₁₂ und PLL in DMF / LiBr (2 mmol/L) mit Triethylamin ($c(\text{Et}_3\text{N}) = 1,52 \text{ mol/L}$, $c_p = 0,01 \text{ g/L}$) (a) Konzentrationsnormiertes Rayleigh Verhältnis; (b) Apparenter Trägheitsradius; (c) Apparenter hydrodynamischer Radius

Mit einer Triethylamin-Konzentration von 1,52 mol/L ist es also möglich, die Komplexe aus PMMPSS-C₁₂ und PLL topologisch zu kontrollieren. Abbildung 5-33 veranschaulicht die topologisch kontrollierte Komplexbildung der beiden Polyelektrolyt-Bürsten schematisch. Die Ladungsdichte kann durch den Zusatz einer Base in einem großen Überschuss so stark verringert werden, dass die gebildeten Komplexe genau wie die Komplexe mit G5-PAMAM in DMF / LiBr (Kapitel 2.8) aus nur einem Molekül der größeren Komponente, in diesem Fall PLL, bestehen. Den dafür notwendigen großen Überschuss kann man wie auch in Wasser durch die Ausbildung eines Puffer-Systems, bestehend aus einer schwachen Stickstoffbase und einem Ammoniumsalz, erklären. Für die in diesem Kapitel beschriebene Komplexbildung wird ein etwa 100 fach höherer Basenüberschuss im Vergleich zu Wasser und Methanol benötigt. Dies kann damit erklärt werden, dass die Basizität der verwendeten Base im aprotischen Lösungsmittel DMF niedriger ist als bei den zuvor verwendeten Lösungsmitteln.

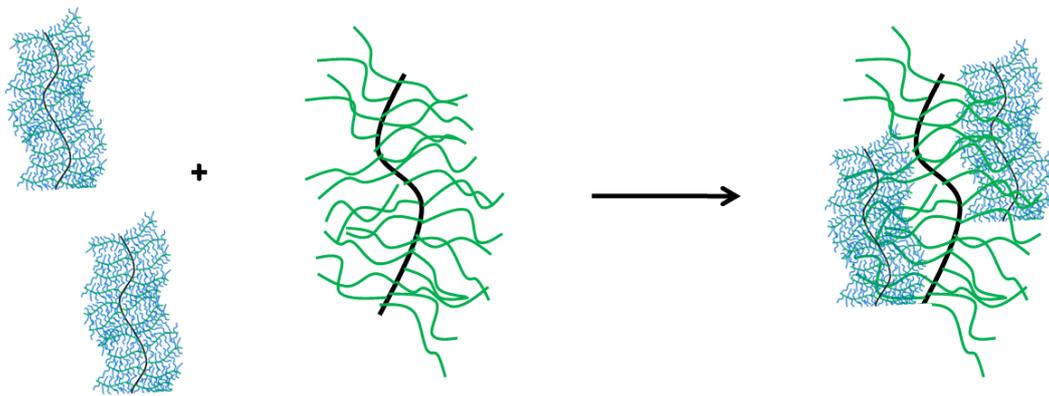


Abbildung 5-33: Schematische Darstellung des Modells für die Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit PLL in DMF / LiBr mit Triethylamin

Zeta-Potential-Messungen von PLL in DMF bei verschiedenen Triethylamin-Konzentrationen

Um die Änderung der Ladungsdichte mit der Triethylamin-Konzentration nachzuvollziehen, wurden Zeta-Potential-Messungen der PLL-Bürste in DMF bei verschiedenen Triethylamin-Konzentrationen durchgeführt. Die Polymerkonzentration während der Zeta-Potential-Messungen betrug 0,5 g/L. Sie ist größer als bei den Lichtstreuungsmessungen, da man mit solch kleinen Konzentrationen kein ausreichendes Messsignal erhält. Bei dieser Polymerkonzentration konnte ein positives Zeta-Potential von 6,9 mV erhalten werden. Anschließend wurde das Zeta-Potential bei zwei verschiedenen Triethylamin-Konzentrationen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-19 zusammengefasst und die normierten Daten befinden sich in Abbildung 5-34. In Abhängigkeit von der Triethylamin-Konzentration kann man einen klaren Trend erkennen. Bei einer Triethylamin-Konzentration von 0,6 g/L erhält man ein Zeta-Potential von -0,1 mV, bei der doppelten Konzentration beträgt es -7,0 mV. Die Ladung

ist also offensichtlich abhängig von der Triethylaminkonzentration, die gemessenen Werte liefern näherungsweise einen linearen Zusammenhang. Das unerwartete Auftreten eines negativen Zeta-Potential steht im Widerspruch mit dem Komplexierungsverhalten der PLL-Bürste. Eine mögliche Erklärung ist eine Überkondensation der Triflationen. Die durch die Deprotonierung frei werdende Essigsäure-Anionen könnten sich an noch vorhandene Gegenionen anlagern und so die positive Ladung abschirmen oder gar eine nach außen hin negative Ladung zur Folge haben.

Diese Messwerte sind also nur vergleichend zu interpretieren. Für eine genauere qualitative und quantitative Abschätzung der Ladungsdichte müssten noch mehr Experimente durchgeführt werden und noch weitere Messmethoden wie zum Beispiel die Kapillarelektrophorese herangezogen werden.

Tabelle 5-19: Zeta-Potential von PLL in DMF bei verschiedenen Triethylamin-Konzentrationen ($c(\text{PLL}) = 0,5 \text{ g/L}$)

$c(\text{Et}_3\text{N}) / \text{mol/L}$	Zeta-Potential / mV
0	6,9
0,6	-0,1
1,22	-7,0

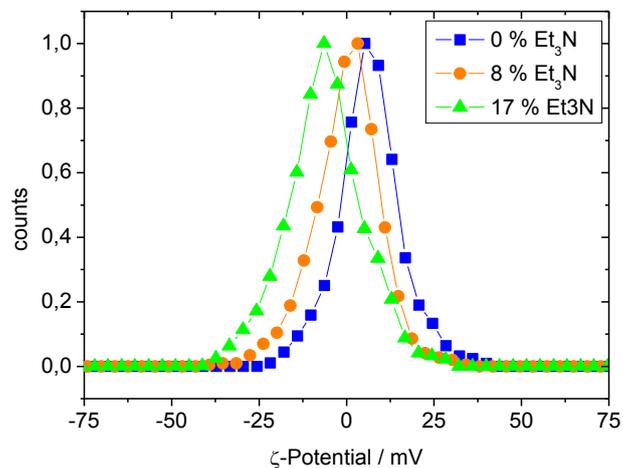


Abbildung 5-34: Normierte Zeta-Potential-Daten von PLL in DMF bei verschiedenen Triethylamin-Konzentrationen ($c(\text{PLL}) = 0,5 \text{ g/L}$)

5.3.2 Zusammenfassung von Kapitel 5.3

Das Komplexierungsverhalten von PLL mit PMMPSS-C₁₂ unterscheidet sich grundlegend vom Komplexierungsverhalten des gleichen Polyanions mit G5-PAMAM. Im Gegensatz zu G5-PAMAM bildet PLL mit PMMPSS-C₁₂ keine topologisch kontrollierten Interpolyelektrolytkomplexe, sondern es werden die üblicherweise in der Literatur beschriebenen großen Aggregate erhalten, die aus vielen Molekülen beider Komponenten bestehen. Des Weiteren existiert im Phasendiagramm eine Mischungslücke, d. h. die Komplexe sind nur bis zu bestimmten Mischungsverhältnissen in DMF löslich und fallen dann aus der Lösung aus. Die Komplexbildung ist somit kinetisch kontrolliert. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Komplexierung entscheidend durch die Wahl und somit die Ladungsdichte des Polykations beeinflusst wird. Das gegensätzliche Komplexierungsverhalten von G5-PAMAM und PLL kann durch die unterschiedliche Größe und Topologie der beiden Kationen erklärt werden, da die Interpolyelektrolyt-Komplex-Bildung ein kooperativer Prozess ist. Außerdem wird durch das größere Polykation eine Verbrückung durch das anionische PMMPSS-C₁₂ wahrscheinlicher.

Durch Zugabe von Triethylamin zum Komplexierungsgemisch kann die Komplexbildung grundlegend beeinflusst werden, ähnlich wie es auch in Methanol möglich war (Kapitel 5.2.4). Ab einer bestimmten Basenkonzentration ist es möglich, topologisch kontrollierte Komplexe herzustellen, die etwa die Größe einer einzelnen PLL-Bürste besitzen. Da das konzentrationsnormierte Rayleigh-Verhältnis bei jedem Mischungsverhältnis größer als eine theoretische Homopolymer-Mischung ist, kann man davon ausgehen, dass eine Komplexierung stattfindet. Wie in Wasser und Methanol ist auch bei der oben beschriebenen Komplexbildung ein großer Triethylamin-Überschuss notwendig. Dieser kann durch die Ausbildung eines Puffer-Systems, das eine schwache Base und ein Ammoniumsalz enthält, erklärt werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Komplexierungsverhalten von einem Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensidkomplexes mit verschiedenen Polykationen und in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen pH-Werten mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung sowie AFM untersucht.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese eines Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensid-Komplexes (PMMPSS- C_{12}) und anschließend mit der Charakterisierung des Komplexes in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Da die mittels statischer Lichtstreuung bestimmte Molmasse im Widerspruch zu dem durch Elementaranalyse bestimmten Komplexierungsgrad von 100 % einen zu kleinen Wert ergab, stellte sich die Frage, ob im Komplex einige Tensid-Ionen durch niedermolekulare Fremdsalzen ausgetauscht werden. Dies wurde durch zeitabhängige Messungen in DMF und in Methanol mit verschiedenen Fremdsalzen untersucht und der Komplex anschließend mit verschiedenen Fremdsalzen titriert. Dabei zeigte sich eine signifikante Abhängigkeit vom zugesetzten Salz. Bei Kationen, die schwerer als das Tensid-Kation waren, kam es zu einem Anstieg der apparenten Molmasse, bei leichteren Kationen wie Li^+ sank die Molmasse. Die beobachteten Phänomene sprechen qualitativ für einen Gegenionenaustausch, bei quantitativer Betrachtung müssen jedoch noch andere Effekte wie Konzentrationsänderungen und A_2 -Effekte berücksichtigt werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit konzentriert sich auf die topologisch kontrollierte Bildung von Interpolyelektrolytkomplexen durch die gezielte Wahl von Ausgangskomponenten mit wohldefinierter Struktur, wie z. B. zylindrische Polymerbürsten oder Dendrimere. Ziel war es, die experimentellen Bedingungen einzugrenzen, unter denen eine thermodynamische Kontrolle der Komplexbildung ermöglicht wird. Dabei wurde insbesondere auf die Ladungsdichte der eingesetzten Komponenten eingegangen. Durch die Verwendung von Copolymer-Bürsten, die neben quarternisiertem Polyvinylpyridin auch noch ungeladene Monomereinheiten enthielten, konnten keine topologisch kontrollierten Komplexe gebildet werden. Jedoch zeigte sich, dass sich quarternisiertes Polyvinylpyridin nicht als kationische Komponente für eine thermodynamisch kontrollierte Komplexbildung eignet. Im Gegensatz dazu steht die Einführung der Ladungen durch Protonierung eines Amins, da dies im Gleichgewicht wieder reversibel ist und es sich nicht um permanente Ladungen handelt. Im Kapitel 5.2 diente als kationische Komponente ein PAMAM-Dendrimer der 5. Generation (G5-PAMAM). Als Polyanion wurde der oben beschriebene Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensid-

Komplex (PMMPSS-C₁₂) verwendet. Hierbei stand die schon von Duschner et al. erfolgreiche topologisch kontrollierte Bildung der Komplexe in DMF im Vordergrund. Der Ansatz, die Ladungsdichte durch die Verwendung eines organischen Lösungsmittels mit niedriger Dielektrizitätskonstante zu reduzieren, war in Methanol nicht erfolgreich. In Methanol bildeten sich, ähnlich zu der Komplexbildung in Wasser, kinetisch kontrollierte Komplexe. In NMF, das mit 189 eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante besitzt, konnten hingegen topologisch kontrollierte Komplexe erhalten werden, welche nur aus je einem PMMPSS-C₁₂-Molekül bestehen. Dies legt die Vermutung nahe, dass neben der Dielektrizitätskonstante noch weitere Eigenschaften des Lösungsmittels wie die Basizität bzw. die Acidität entscheidend sind, weil dadurch das Protonierungsgleichgewicht der Ausgangskomponenten verschoben wird und so der Verlauf der Komplexbildung bestimmt wird.

Desweiteren wurde der Einfluss der Ladungsdichte durch den Zusatz von Basen bzw. Säuren zum Komplexbildungsgemisch untersucht. Bei der Komplexbildung in NMF hat der Zusatz von Trifluoressigsäure eine signifikante Änderung des Komplexbildungsverhaltens zur Folge. Statt der topologisch kontrollierten zylindrischen Komplexe werden kinetisch kontrollierte Aggregate gebildet, welche durch die Zugabe von Triethylamin jedoch wieder aufgelöst werden können. Unter Zusatz eines großen Überschusses an Triethylamin bzw. Dimethylaminethanol ist es möglich, topologisch kontrollierte Interpolyelektrolytkomplexe auch in protischen Lösungsmitteln wie Wasser und Methanol herzustellen.

Das zweite untersuchte Polykation ist eine geschützte Polylysinbürste (PLL). Diese wurde im Rahmen dieser Arbeit mit dem oben beschriebenen Polystyrolsulfonat-Bürsten-Tensidkomplex als anionische Komponente komplexiert. Im Gegensatz zur Komplexbildung mit G5-PAMAM verläuft die Komplexbildung mit PLL in DMF unter kinetischer Kontrolle. Dies ist auf die Größe des PLL sowie auf das Triflat-Gegenion zurückzuführen. Da es sich bei den positiven Ladungen jedoch ebenfalls um eine protonierte Amino-Gruppe handelt, kann durch die Zugabe eines großen Überschusses an Triethylamin ebenfalls eine topologische Kontrolle erreicht werden.

In Tabelle 6-1 sind die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Komplexbildungen von PMMPSS-C₁₂ mit allen verwendeten Polykationen in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengefasst.

Tabelle 6-1: Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Interpolyelektrolytkomplex-Bildungen mit PMMPSS- C_{12}

Kationische Komponente	Lösungsmittel	Verlauf der Komplexbildung
PVP47Q	DMF / LiBr	Kinetisch kontrolliert
PMMA-PVPQ- C_{12}	MeOH / LiBr	Kinetisch kontrolliert
G5-PAMAM	H ₂ O / NaBr	Kinetisch kontrolliert
	DMF / LiBr	Topologisch kontrolliert
	MeOH / LiBr	Kinetisch kontrolliert
	NMF / LiBr	Topologisch kontrolliert
	NMF / LiBr / TFA	Kinetisch kontrolliert
	MeOH / LiBr / Et ₃ N	Topologisch kontrolliert
	H ₂ O / NaBr / DMAE	Topologisch kontrolliert
PLL	DMF / LiBr	Kinetisch kontrolliert
	DMF / LiBr / Et ₃ N	Topologisch kontrolliert

6.2 Ausblick

Im Vordergrund zukünftiger Arbeit steht die genauere quantitative Analyse der Salzabhängigkeiten aus Kapitel 4.2. Für die exakte Eingrenzung der Gründe für die gefundenen Phänomene sind weitere Messreihen notwendig. Beispielsweise würde die Abhängigkeit von A_2 von der Salzkonzentration mit den verschiedenen Salzen Aufschluss über den A_2 -Effekt liefern. Der Einfluss des Gegenionenaustauschs könnte beispielsweise durch isotherme Titrationskalometrie (ITC)^{126,127} näher quantifiziert werden.

Desweiteren könnten die auftretenden Wechselwirkungen bei der Interpolyelektrolytkomplexbildung ebenfalls mittels ITC näher untersucht werden^{128,129}. Vor allem der Verbleib des Tensides ist bisher noch unbekannt. Zeta-Potential-Messungen der Komplexe in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses könnten weitere Erkenntnisse liefern.

Bei der Interpolyelektrolytkomplexbildung zwischen PMMPSS- C_{12} und G5-PAMAM in Methanol könnten unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse zwischen der Base und dem PAMAM-Dendrimer näher untersucht werden. So wäre es möglich, die Menge an komplexiertem Dendrimer kontrolliert zu steuern.

Die Übertragung der Ergebnisse der Interpolyelektrolyt-Komplex-Bildung auf andere Systeme wäre sehr interessant. Z. B. könnte man PMMPSS- C_{12} mit unquarternisiertem Polyvinylpyridin durch kontrollierte Protonierung des PVP komplexieren. In wässriger Lösung steht die thermodynamisch kontrollierte Komplexbildung von DNA im Vordergrund, wobei hierbei noch der Einfluss einer eventuell zugesetzten Base auf die Nukleobasen untersucht werden muss.

Im Fokus steht zukünftig vor allem die Bestimmung der Ladungsdichte der eingesetzten Polykationen in Abhängigkeit einer zugesetzten Basenkonzentration. Da das PAMAM-Dendrimer für Zeta-Potential-Messungen zu klein ist, müssen andere Messmethoden herangezogen werden, wie z. B. die Kapillar-Elektrophorese^{130,131}. Diese Messmethode könnte auch bei der geschützten Polylysinbüste Anwendung finden, die ebenfalls ein vom pH-Wert abhängiges Komplexierungsverhalten zeigt. Allerdings besteht bei beiden Kationen die Herausforderung, eine geeignete Beschichtung für die Kapillare zu finden, da es bei den herkömmlichen Quarz-Kapillaren aufgrund der Amino-Gruppen zur Adsorption kommt^{132,133}.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Ladungsdichte ist die elektrophoretische Kernresonanzspektroskopie (NMR)¹³⁴. Dabei wird die Ladung eines Polyelektrolyts durch das Gleichgewicht zwischen einem angelegten elektrischen Feld und der hydrodynamischen Reibung bestimmt. Wenn ausschließlich organische Gegenionen vorhanden sind, ist es möglich, den Anteil an kondensierten Gegenionen direkt zu bestimmen und somit auf die effektive Ladung pro Molekül zu schließen^{135,136}.

Anhang

A Synthesen

Komplexierung von PMMPSS mit DTAB

Zu einer Lösung von PMMPSS ($c = 1 \text{ g/L}$) in Milli-Q-Wasser wurde unter Rühren langsam eine Lösung von Lösung von Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) ($c = 280 \text{ g/L}$), ebenfalls in Milli-Q-Wasser, getropft. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach Zugabe eines ca. 1,5-fachen Überschusses des Tensides, bezogen auf die Sulfat-Gruppen, wurde die Reaktionsmischung mit Hilfe einer Dialysemembran (Spektra/Por, regenerierte Zellulose) mit einer unteren Ausschlussgrenze von 10000 g/mol dialysiert. Anschließend wurde der Komplex gefriergetrocknet. Ein Komplexierungsgrad von 100% wurde durch Elementaranalyse bestätigt.

Komplexierung von PMMA-PVPQ mit SDS

Zu einer Lösung von PMMA-PVPQ ($c = 1 \text{ g/L}$) in Milli-Q-Wasser wurde unter Rühren langsam eine Lösung von Natriumdodecylsulfat (SDS) zugetropft. Bereits nach Zugabe von ca. $0,5 \text{ mL}$ der Lösung setzte eine Trübung ein. Es wurde ein ca. 1,5-facher SDS-Überschuss, bezogen auf die quarternisierten Gruppen, zugegeben, bevor die Reaktionslösung mit Hilfe einer Dialysemembran (Spektra/Por, regenerierte Zellulose) mit einer unteren Ausschlussgrenze von 10000 g/mol dialysiert wurde. Anschließend wurde der Komplex gefriergetrocknet.

Dialyse

Die Dialysemembran (Spektra/Por, von der Firma Spektrum, bezogen von der Firma Roth, Karlsruhe) aus regenerierter Zellulose wurde durch Spülen mit Milli-Q-Wasser von der Azid-Lösung befreit. Die Dialyse wurde mit $10 - 100 \text{ mL}$ Lösung gegen etwa 3 L Milli-Q-Wasser durchgeführt, wobei das Dialysat täglich gewechselt wurde.

B Synthese und Charakterisierung der verwendeten Polymere

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Polymerbürsten und das PAMAM-Dendrimer der 5. Generation (G5-PAMAM) unter anderem für die Interpolyelektrolytkomplex-Bildung verwendet. Diese Polymere wurden im Rahmen von verschiedenen Dissertationen synthetisiert und charakterisiert sowie in dieser Arbeit ergänzend charakterisiert. Im Folgenden werden der Syntheseweg sowie die Charakterisierung der in dieser Arbeit eingesetzten Homopolymere beschrieben.

Synthese von PMMPSS

Die PMMPSS-Bürste wurde von A. Strack im Rahmen seiner Doktorarbeit synthetisiert. Als Precursor wurde durch anionische Polymerisation von Polystyrol ein Makromonomer synthetisiert. Da es sich um eine lebende Polymerisation handelt, hat dies eine geringe Seitenkettenpolydispersität zur Folge. Vor der Funktionalisierung wurden die Polystyrolanionen mit einer stöchiometrischen Menge an 1,1-Diphenylen (DPE) umgesetzt, um die Reaktivität der Polystyrolanionen herabzusetzen bzw. eine höhere Selektivität zu erreichen. In Abbildung B-1 ist die Synthese des Polystyrol-Makromonomers schematisch dargestellt.

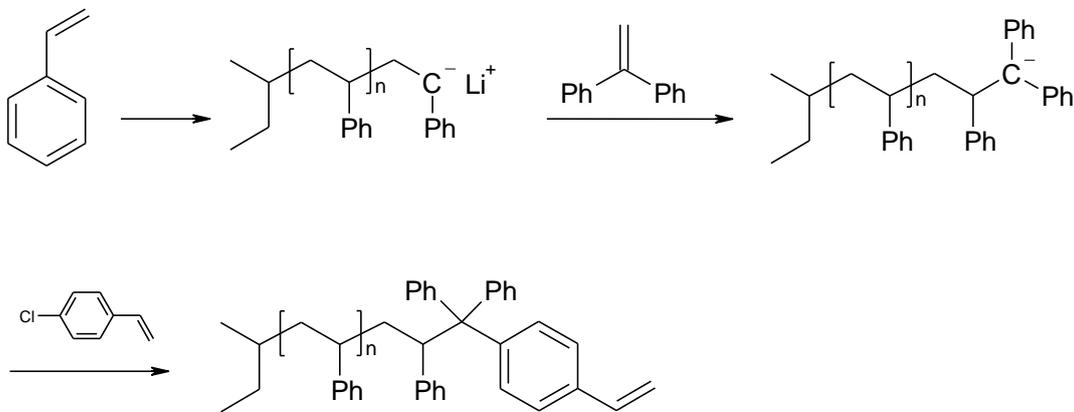


Abbildung B-1: Syntheschema für das Polystyrol-Makromonomer

Die Umwandlung zum Polyelektrolyten erfolgte durch Sulfonierung des Aromaten mit Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid. Dies wurde von S. Duschner im Rahmen ihrer Dissertation durchgeführt (Abbildung B-2).

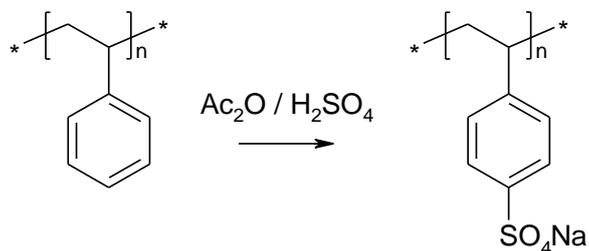


Abbildung B-2: Syntheschema für die Sulfonierungsreaktion der Polystyrolbürste

Die genaue Charakterisierung der Polystyrol-Bürste (PMMPSS), der Polystyrolsulfonat-Bürste (PMMPSS) sowie der Polystyrolsulfonat-Tensid-Komplex-Bürste (PMMPSS-C₁₂) ist in Kapitel 4 beschrieben.

Synthese und Charakterisierung von PVP47Q und dem Copolymer PMMA-PVPQ

Das Poly(vinylpyridin)-Makromonomer wurde von T. Stephan durch anionische Polymerisation in THF hergestellt¹³⁷. Die Initiierung erfolgte bei -100 °C mit sec. Butyllithium, die Endgruppenfunktionalisierung erfolgte durch Aufkondensierung von Ethylenoxid und Veresterung mit Methacrylsäure-Chlorid.

Das Poly(methylmethacrylat)-Makromonomer wurde durch Gruppentransferpolymerisation¹³⁸ in THF unter Eiskühlung ebenfalls von T. Stephan hergestellt¹³⁷. Der Abbruch der Polymerisation erfolgte mit Methanol und die anschließende Hydrolyse der Trimethylsilylfunktion mit Tetrabutylammoniumfluorid in Hexan. Anschließend wurde das Makromonomer mit Methacrylsäurechlorid in THF umgesetzt.

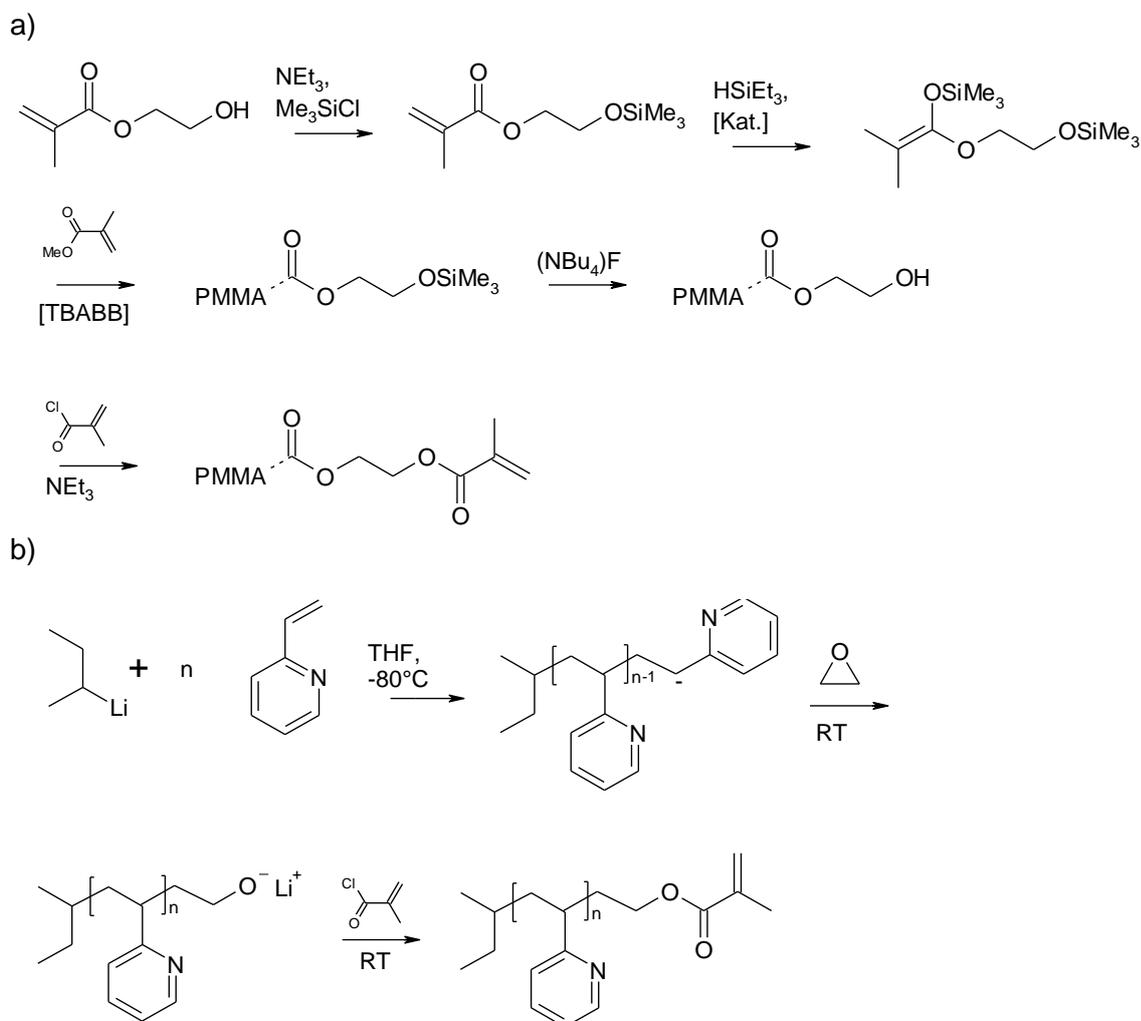


Abbildung B-3: a) Syntheschema für das Polymethylmethacrylat-Makromonomer durch Gruppentransfer-Polymerisation; b) Syntheschema für das Polyvinylpyridin-Makromonomer durch anionische Polymerisation. TBABB ist der Gruppentransferkatalysator (Tetra-(N-Butyl)-ammoniumbibenzoat).

Die fertig aufgearbeiteten Makromonomere wurden ebenfalls von T. Stephan mittels GPC, MALDI TOF-MS und $^1\text{H-NMR}$ charakterisiert. Die Charakterisierung befindet sich in Tabelle B-1.

Tabelle B-1: Charakterisierung der von T. Stephan synthetisierten Makromonomere

Makromonomer	M_n / (g/mol) (MALDI)	P_n (MALDI)	PD (MALDI / GPC)	M_n / (g/mol) (GPC)
PVP47	5078	46,7	1,04 / 1,31	4857
PMMA44	4583	43,8	1,09 / 1,06	4060

Die Charakterisierung der Polymakromonomere mittels dynamischer und statischer Lichtstreuung befindet sich in Tabelle B-2.

Tabelle B-2: Charakterisierung der Polymakromonomere durch statische und dynamische Lichtstreuung

Polymakromonomer	Lösungsmittel (dn/dc)	M_w / (g/mol)	R_g / nm	R_h / nm	A_2 / $\text{mol} \cdot \text{mL} / \text{g}^2$
PMMA-PVP	DMF / LiBr (0,1293 mL/g)	1,93E6	31,3	23,6	0,236E-4
PMMPVP47	DMF / LiBr (0,1525 mL/g)	2,29E6	39,6	26,6	0,383E-4

Für die Quarternisierung wurde sowohl das statistische Copolymer als auch das Poly(vinylpyridin)-Homopolymer mit Ethylbromid bei 60 °C umgesetzt.

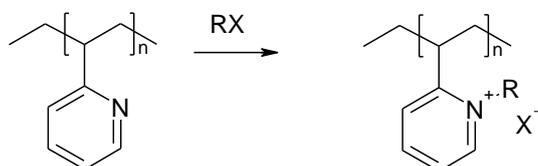


Abbildung B-4: Quarternisierungsreaktion des Polyvinylpyridins, $X = \text{Br}^-$; $R = \text{Et}$

Die Charakterisierung der quarternisierten Polymakromonomere befindet sich in Tabelle B-3. Die Molmasse des quarternisierten Homopolymers konnte nicht durch statische Lichtstreuung bestimmt werden, da das Brechungsindexinkrement nicht bekannt war. Der Quarternisierungsgrad wurde mit Hilfe von IR-Spektroskopie nach einer von M. Beer erstellten Kalibrierung bestimmt⁸⁷.

Tabelle B-3: Charakterisierung der quarternisierten Polymakromonomere durch statische und dynamische Lichtstreuung

Polymakromonomer	Lösungsmittel (dn/dc)	M_w / (g/mol)	R_g / nm	R_h / nm
PMMA-PVPQ	MeOH	3,8E6	32,4	23,7
PMMPVP47Q	H ₂ O / NaBr	--	42,2	30,2

Die von T. Stephan synthetisierte und quarternisierte Copolymerbürste PMMA-PVPQ wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Natriumdodecylsulfat komplexiert und die komplexierte Form für die Bildung von Interpolyelektrolytkomplexen eingesetzt. Der Zimm-Plot des Tensidkomplexes befindet sich in Abbildung B-5. Da das Brechungsindexinkrement aufgrund fehlender Substanzmenge nicht gemessen werden konnte, sind die Ergebnisse unter der Annahme eines (dn/dc)-Wertes von 0,1 mL/g angegeben (Tabelle B-4). Der Trägheitsradius und der hydrodynamische Radius sind gegenüber der unkomplexierten Bürste leicht erhöht.

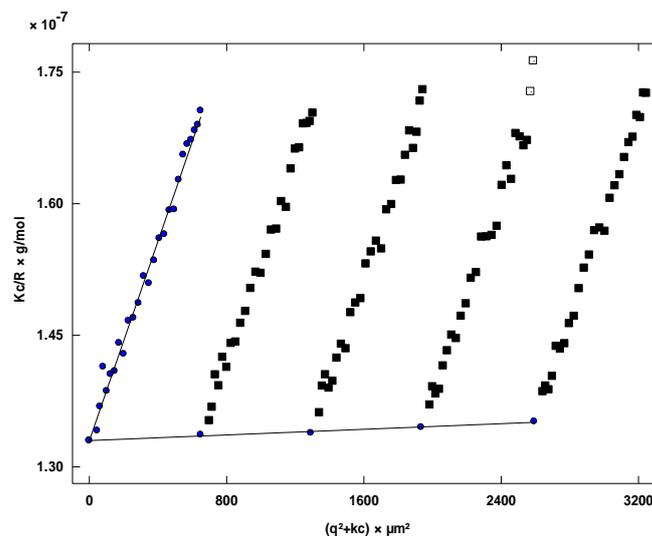


Abbildung B-5: Zimm-Plot von PMMA-PVPQ-C₁₂ in Methanol / LiBr ($c_1 = 0,065$ g/L; $c_2 = 0,048$ g/L; $c_3 = 0,032$ g/L; $c_4 = 0,016$ g/L)

Tabelle B-4: Lichtstreuungsergebnisse an PMMA-PVPQ-C₁₂ in MeOH / LiBr (2 mmol/L) (Es wurde ein (dn/dc)-Wert von 0,1 mL/g angenommen)

Lösungsmittel	M_w / (g/mol)	R_g / nm	R_h / nm
MeOH / LiBr	7,5E6	35,8	24,8

Charakterisierung von G5-PAMAM

Ein Syntheschema für das kommerziell erhältliche PAMAM-Dendrimer befindet sich in Kapitel 2.5.

Das PAMAM-Dendrimer der 5. Generation wurde von D. Störkle im Rahmen seiner Doktorarbeit in MeOH / LiBr sowie in H₂O / Natriumphosphat-Puffer charakterisiert¹³⁹. Da die molare Salzkonzentration des Natriumphosphat-Puffers identisch zu der in dieser Arbeit für die Komplexbildung verwendeten H₂O / NaBr-Lösung ist, lassen sich die Daten auf diese Arbeit übertragen. Die Ergebnisse sind in Tabelle B-5 zusammengefasst. Da die in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Experimente in *N*-Methylformamid (NMF) / LiBr durchgeführt wurden, wurde G5-PAMAM ebenfalls in diesem Lösungsmittel charakterisiert. Das Brechungsindexinkrement in Methanol wurde von D. Störkle experimentell bestimmt und die (dn/dc) -Werte in Wasser und in NMF wurden daraus näherungsweise nach Gl. 4-2 berechnet. Dies ist vermutlich auch der Grund, dass die Molmasse in DMF und Wasser gegenüber in Methanol leicht erhöht ist. Aufgrund der Lichtstreuendaten kann man schließen, dass G5-PAMAM in keinem der Lösungsmittel aggregiert vorliegt, sondern in Form von einzelnen Molekülen.

Tabelle B-5: Charakterisierung von G5-PAMAM in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$(dn/dc) / (\text{mL/g})$	$M_w / (\text{g/mol})$	$\langle R_h \rangle_z / \text{nm}$
MeOH / LiBr	0,2297	28000	3,4
H ₂ O / Natriumphosphat-Puffer	0,2297	34200	3,4
NMF / LiBr	0,1277	37179	2,9

Synthese und Charakterisierung der geschützten PLL-Bürste

Die geschützte Polylysin-Bürste wurde von M. Saal im Rahmen seiner Dissertation hergestellt¹⁴⁰. Zunächst wurde ein Makroinitiator mittels RAFT-Polymerisation synthetisiert. Als RAFT-Reagenz für die Polymerisation von *N*-Boc-*N*-methacrylamid-1,6-diaminohexan (1) diente 4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoyl-sulfanyl-buttersäure (2). Die Charakterisierung des Makroinitiators mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung befindet sich in Tabelle B-6.

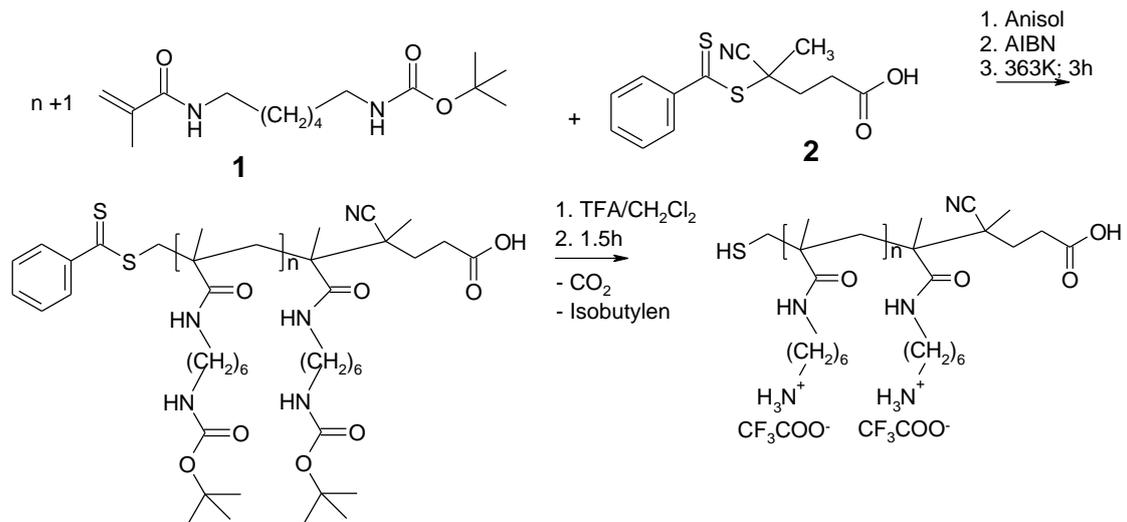


Abbildung B-6: Syntheschema für den Makroinitiator durch RAFT-Polymerisation

Tabelle B-6: Charakterisierung des Makroinitiators durch statische und dynamische Lichtstreuung

Lösungsmittel	M_w / (g/mol)	P_w	R_g / nm	R_h / nm
THF	2,6E5	900	15,7	10,6

Anschließend erfolgte die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe durch Zugabe von Trifluoressigsäure zur Precursor-Lösung in Dichlormethan. Der Makroinitiator wurde mehrmals gefriergetrocknet, um die überschüssige Trifluoressigsäure zu entfernen.

Die Synthese des Leuchs'schen Anhydrids (3) erfolgte durch Phosgenierung des geschützten Aminosäurederivats (4) mit Triphosgen (5).

Schließlich wurde die geschützte Polylysin-Bürste durch ringöffnende Polymerisation der Anhydride, ausgehend von der Ammoniumgruppe, entlang der Kette erhalten.

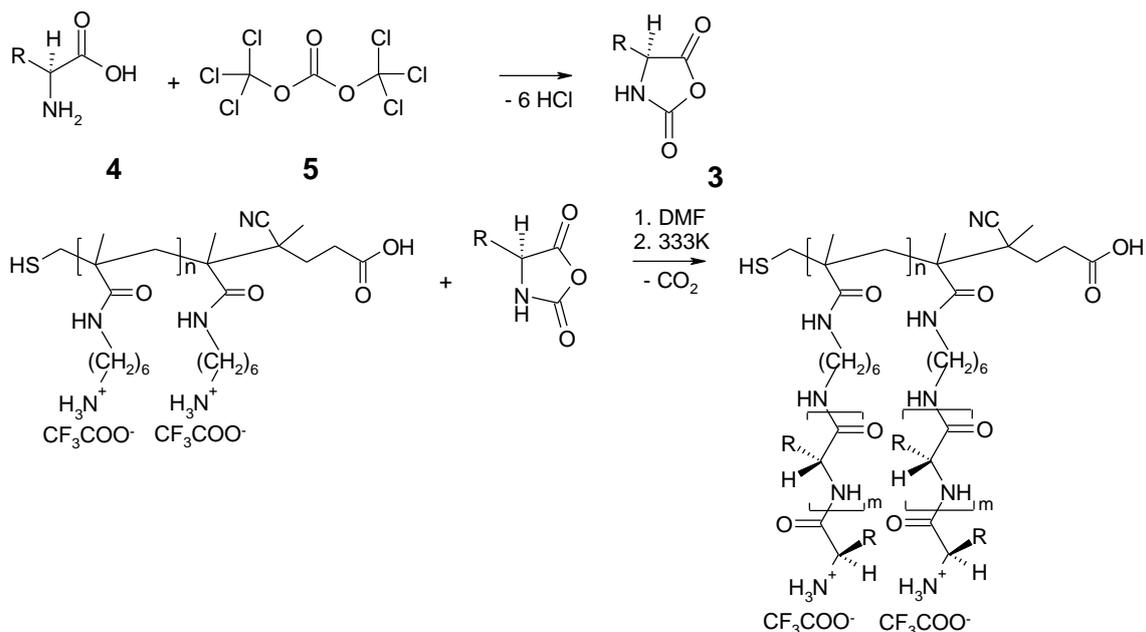


Abbildung B-7: Oben: Syntheschema für das Leuchs'sche Anhydrid; unten: Ringöffnende Polymerisation des Leuchs'schen Anhydrids. $R = (\text{CH}_2)_2\text{NH-Z-Schutzgruppe}$

Die Charakterisierung der fertigen Bürste mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung befindet sich in Tabelle B-7.

Tabelle B-7: Charakterisierung der geschützten Polylysinebürste mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung in HFIP (1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol)

Lösungsmittel (dn/dc)	M_w / (g/mol)	R_g / nm	R_h / nm	ρ
HFIP (0,23 mL/g)	1,36E7	79,7	47,4	1,68

Da die Komplexierung in Kapitel 5.3 in DMF durchgeführt wurde, wurde die geschützte Polylysinebürste ebenfalls in DMF / LiBr (2 mmol/L) charakterisiert. Der Zimm-Plot ist in Abbildung B-8 dargestellt und die Ergebnisse der dynamischen und der statischen Lichtstreuung befinden sich in Tabelle B-8. Hierfür wurde ein (dn/dc)-Wert von 0,1 mL/g angenommen. M. Saal hat für die gleiche Probe in HFIP einen (dn/dc)-Wert von 0,228 mL/g gemessen. Rechnet man diesen Wert für DMF um, erhält man ein Brechungsindexinkrement von 0,075 mL/g. Die (dn/dc)-korrigierte Molmasse in DMF / LiBr beträgt somit $2,0 \cdot 10^7$ g/mol. Dies ist ca. um 50 % größer als das von M. Saal erhaltene Ergebnis. Der hydrodynamische Radius und der Trägheitsradius sind jedoch sogar etwas kleiner als die in HFIP erhaltenen Werte. Dies könnte an dem leicht negativen zweiten Virialkoeffizient liegen, der eine Verschlechterung der Lösungsmittelqualität mit sich bringt. Aufgrund der Größe der gemessenen Radien kann eine Aggregation in DMF somit ausgeschlossen werden. Die erhöhte Molmasse könnte auf einer Ungenauigkeit bei der Umrechnung des (dn/dc)-Wertes

beruhen, da es sich hierbei lediglich um eine Näherung handelt. Da die Komplexierung ebenfalls in DMF unter Zusatz von Triethylamin durchgeführt wurde, wurde die gleiche Bürste auch in DMF / LiBr mit Triethylamin charakterisiert. Der Zimm-Plot ist in Abbildung B-9 dargestellt und die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung befinden sich in Tabelle B-8. Der Trägheitsradius ist leicht vergrößert im Vergleich zu der Messung in reinem DMF / LiBr, was durch den nun positiven zweiten Virialkoeffizienten erklärt werden kann. Die Molmasse ist leicht erhöht, gleiches gilt für den hydrodynamischen Radius. Da jedoch sowohl der Brechungsindex als auch die Viskosität durch den Zusatz von circa 20 Volumen-Prozent Triethylamin stark verändert werden und weder im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden noch literaturbekannt sind, kann man diese Werte nicht zum Vergleich mit der Messung ohne Triethylamin heranziehen. Aufgrund der Größenordnung der Werte und aufgrund des übereinstimmenden Trägheitsradius kann eine Aggregation der Bürste durch den Zusatz von Triethylamin jedoch ausgeschlossen werden.

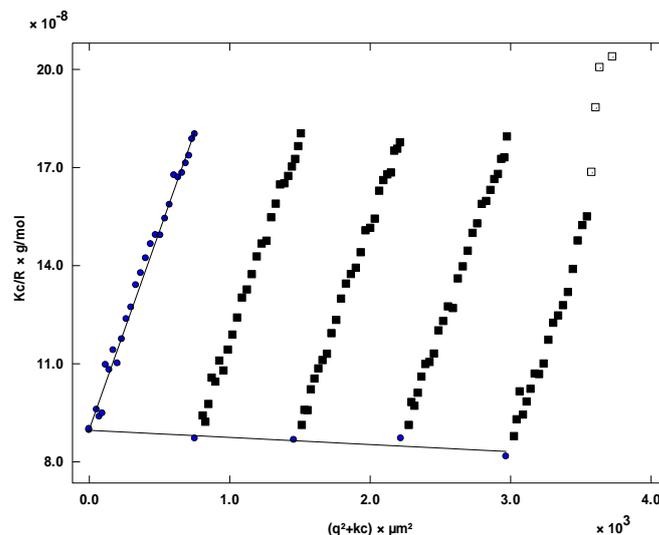


Abbildung B-8: Zimm-Plot der geschützten PLL-Bürste in DMF / LiBr ($c_1 = 0,058$ g/L; $c_2 = 0,043$ g/L; $c_3 = 0,028$ g/L; $c_4 = 0,015$ g/L)

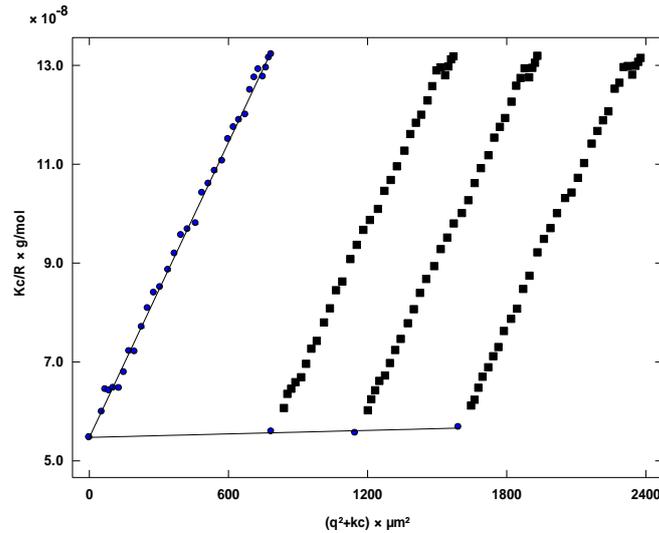


Abbildung B-9: Zimm-Plot der geschützten PLL-Bürste in DMF / LiBr / Et₃N ($c(\text{Et}_3\text{N}) = 1,52 \text{ mol/L}$) ($c_1 = 0,046 \text{ g/L}$; $c_2 = 0,033 \text{ g/L}$; $c_3 = 0,023 \text{ g/L}$)

Tabelle B-8: Ergebnisse der dynamischen und der statischen Lichtstreuung an der geschützten PLL-Bürste in DMF / LiBr mit und ohne Triethylamin

Lösungsmittel	M_w / (g/mol)	R_g / nm	R_h / nm	A_2 / mol*mL/g ²
DMF / LiBr	1,1E7	63,5	44,9	-5,6E-5
DMF / LiBr / Et ₃ N	1,8E7	73,8	50,9	2,0E-5

C Konzentrationen und Zimm-Plots aus Kapitel 4.2

In Kapitel 4.2 wurde PMMPSS-C₁₂ in verschiedenen Lösungsmitteln charakterisiert. Dabei wurde auch das Verhalten des Tensidkomplexes mit verschiedenen Salzen durch Titration von verschiedenen Salzlösungen zur Komplexlösung untersucht. In Anhang C befinden sich die nach den Titrationsschritten resultierenden Polymerkonzentrationen sowie die zugehörigen Lichtstreudaten.

Titrationen in Methanol

In den folgenden Tabellen befinden sich die Daten zu der Titration von MeOH / LiBr, MeOH / tBu₄NBr und MeOH / Me₄NBr zu einer PMMPSS-C₁₂ / MeOH-Lösung.

Tabelle C-9: Titration von MeOH / LiBr zu MeOH / PMMPSS-C₁₂

c_p / (g/l)	c_s / (mmol/l)	M_w / (g/mol)	R_g / nm	R_h / nm
0,026	1,1	1,64E7	55,4	34,2
0,025	2,2	1,57E7	54,3	34,4
0,025	3,3	1,56E7	54,5	33,7
0,024	3,9	1,54E7	54,3	33,6
0,024	4,9	1,50E7	54,0	34,1
0,023	6,8	1,54E7	54,4	33,9
0,022	8,6	1,52E7	54,7	34,0
0,044	8,3	1,59E7	56,4	34,4
0,043	15,9	1,56E7	56,0	34,1
0,042	26,1	1,54E7	56,0	34,5
0,040	40,5	1,51E7	54,4	34,5
0,038	52,9	1,52E7	55,2	34,6
0,037	64,7	1,50E7	54,9	34,6
0,034	86,1	1,50E7	54,6	34,6

Tabelle C-10: Titration von MeOH / tMe₄NBr zu MeOH / PMMPSS-C₁₂

c_p / (g/L)	c_s / (mmol/L)	M_w / (g/mol)	R_g / nm	R_h / nm
0,043	1,9	1,89E7	54,8	33,4
0,042	5,2	1,83E7	53,8	32,8
0,041	8,3	1,81E7	53,3	32,7
0,039	14,9	1,76E7	53,5	32,3
0,037	20,6	1,71E7	52,5	32,7
0,036	26,0	1,70E7	52,5	32,5
0,033	35,7	1,66E7	51,8	31,9

Tabelle C-11: Titration von MeOH / tBu₄NBr zu MeOH / PMMPSS-C₁₂

c_p / (g/L)	c_s / (mmol/L)	M_w / 10 ⁷ (g/mol)	R_g / nm	R_h / nm
0,037	0	2,60E7	51,3	35,8
0,036	1,1	3,37E7	56,2	35,5
0,035	2,0	3,46E7	55,2	35,2
0,034	2,9	3,61E7	56,0	34,8
0,032	4,6	3,65E7	55,6	35,4
0,031	6,1	3,73E7	56,0	34,8
0,030	7,7	3,79E7	57,3	35,4
0,027	10,6	3,82E7	56,7	34,4

Titrationen in DMF

In den folgenden Tabellen befinden sich die Daten zu der Titration von DMF / LiBr und DMF / tBu₄NBr zu einer PMMPSS-C₁₂ / DMF-Lösung.

Tabelle C-12: Titration von DMF / LiBr zu DMF / PMMPSS-C₁₂

c_p / (g/L)	c_s / (mmol/L)	$M_{w,app}$ / (g/mol)	$R_{g,app}$ / nm	$R_{h,app}$ / nm
0,098	9,1	8,09E6	58,0	34,9
0,094	9,8	8,10E6	57,1	34,8
0,092	11,3	8,02E6	56,0	34,6
0,090	12,9	8,02E6	56,1	34,5
0,087	14,3	8,11E6	57,3	35,0
0,083	17,0	8,02E6	56,3	34,5
0,071	11,4	8,09E6	56,2	33,3
0,068	13,9	8,02E6	56,0	33,4
0,063	17,5	8,10E6	56,6	33,3
0,058	21,7	7,98E6	55,4	33,4
0,054	25,4	7,97E6	55,8	33,7

Tabelle C-13: Titration von DMF / $t\text{Bu}_4\text{NBr}$ zu DMF / PMMPSS- C_{12}

c_p / (g/L)	c_s / (mmol/L)	$M_{w,app}$ / (g/mol)	$R_{g,app}$ / nm	$R_{h,app}$ / nm
0,10	0,2	1,08E7	59,3	36,9
0,099	1,2	1,15E7	60,1	37,2
0,097	2,1	1,17E7	60,1	36,9
0,094	3,0	1,18E7	60,5	37,3
0,092	3,8	1,18E7	60,0	37,2
0,088	5,4	1,19E7	60,9	37,0
0,069	6,1	1,21E7	61,3	36,8
0,066	8,0	1,23E7	61,6	36,9
0,061	10,5	1,22E7	61,5	37,1
0,055	13,4	1,22E7	61,9	37,1
0,051	15,8	1,21E7	61,2	37,2

Titrationen in NMF

In den folgenden Tabellen befinden sich die Daten zu der Titration von NMF / LiBr und NMF / $t\text{Bu}_4\text{NBr}$ zu einer PMMPSS- C_{12} – NMF-Lösung.

Tabelle C-14: Titration von NMF / LiBr zu NMF / PMMPSS- C_{12}

c_p / (g/L)	c_s / (mmol/L)	$M_{w,app}$ / (g/mol)	$R_{g,app}$ / nm	$R_{h,app}$ / nm
0,058	0	6,70E6	52,1	42,4
0,057	1,4	6,29E6	55,8	39,3
0,056	3,2	6,15E6	56,0	40,9
0,055	5,9	5,98E6	54,9	39,1
0,052	9,5	6,08E6	57,1	38,5
0,050	13,8	5,90E6	55,5	37,9

Tabelle C-15: Titration von NMF / tBu₄NBr zu NMF / PMMPSS-C₁₂

c_p / (g/L)	c_s / (mmol/L)	$M_{w,app}$ / (g/mol)	$R_{g,app}$ / nm	$R_{h,app}$ / nm
0,062	0	6,67E6	52,2	41,1
0,061	0,4	7,18E6	55,1	42,4
0,060	0,8	7,29E6	54,5	41,7
0,059	1,5	7,72E6	56,0	40,9
0,056	2,5	7,95E6	56,3	41,3
0,053	3,7	8,14E6	57,6	40,7

Neben den Titrationsen mit verschiedenen Salzen wurden in Kapitel 4.2 auch die Ergebnisse von Zimm-Plots von PMMPSS-C₁₂ in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedenen Salzen diskutiert. Abbildung C-10 bis Abbildung C-14 stellen die gemessenen Zimm-Plots graphisch dar. Der Zimm-Plot in DMF / LiBr befindet sich in Kapitel 4.1.

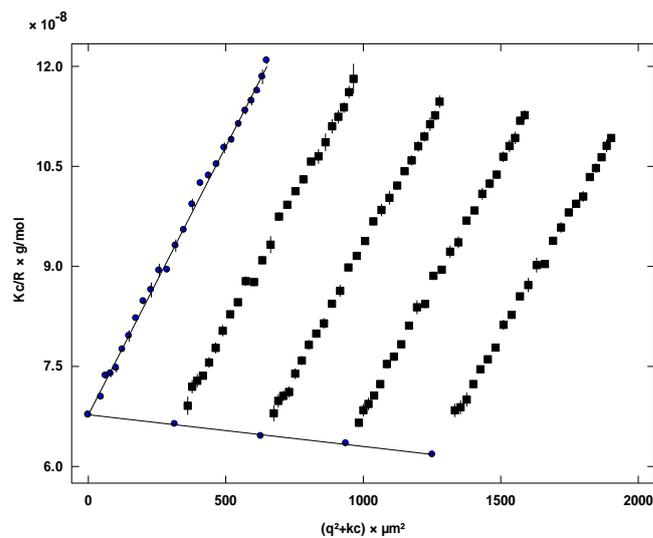


Abbildung C-10: Zimm-Plot von PMMPSS-C₁₂ in MeOH / LiBr (2 mmol/L) ($c_1 = 0,093$ g/L; $c_2 = 0,070$ g/L; $c_3 = 0,047$ g/L; $c_4 = 0,023$ g/L)

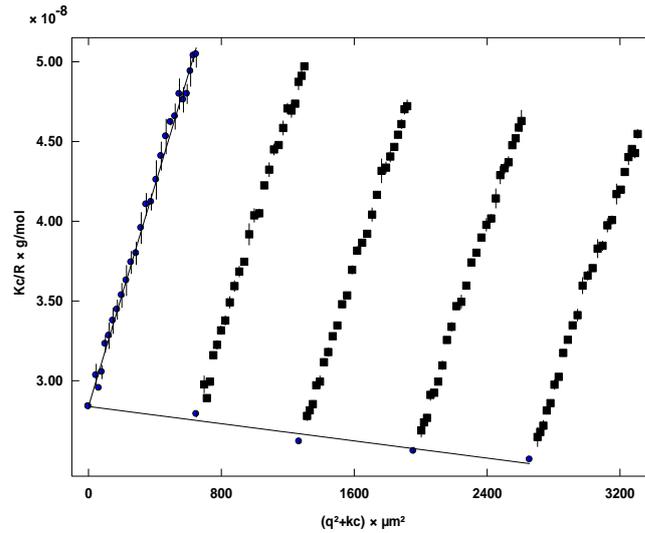


Abbildung C-11: Zimm-Plot von PMMPSS- C_{12} in MeOH / $t\text{Bu}_4\text{NBr}$ (2 mmol/L) ($c_1 = 0,024$ g/L; $c_2 = 0,018$ g/L; $c_3 = 0,012$ g/L; $c_4 = 0,0059$ g/L)

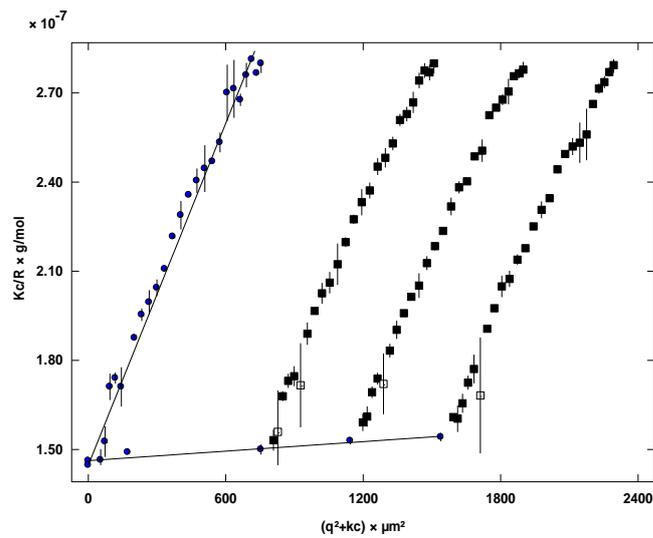


Abbildung C-12: Zimm-Plot von PMMPSS- C_{12} in NMF / LiBr (2 mmol/L) ($c_1 = 0,080$ g/L; $c_2 = 0,060$ g/L; $c_3 = 0,039$ g/L)

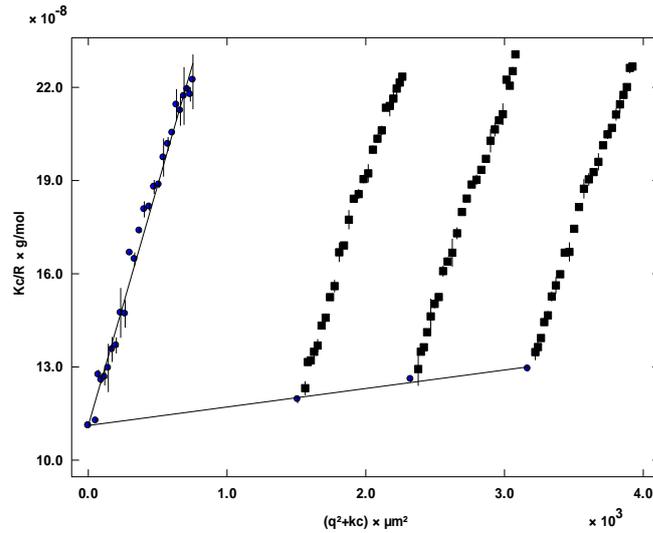


Abbildung C-13: Zimm-Plot von PMMPSS- C_{12} in NMF / tBu_4NBr (2 mmol/L) ($c_1 = 0,102$ g/L; $c_2 = 0,075$ g/L; $c_3 = 0,049$ g/L)

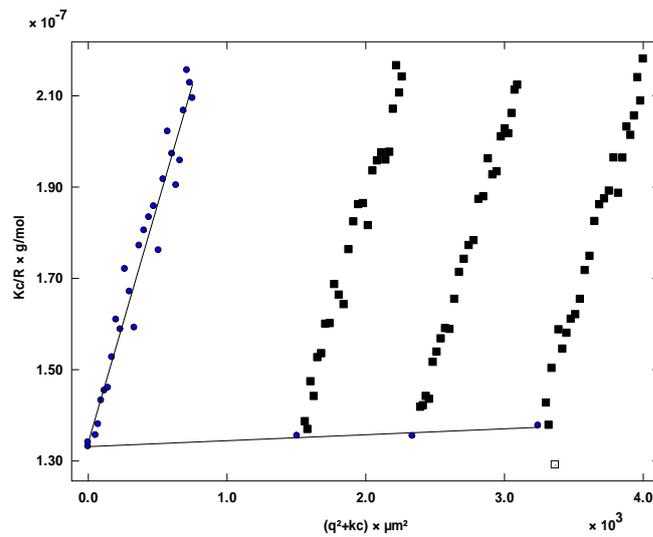


Abbildung C-14: Zimm-Plot von PMMPSS- C_{12} in DMF / tBu_4NBrBr (2 mmol/L) ($c_1 = 0,107$ g/L; $c_2 = 0,077$ g/L; $c_3 = 0,050$ g/L)

D Konzentrationen bei der Interpolyelektrolytkomplexbildung

Die in Kapitel 0 beschriebenen Interpolyelektrolytkomplexe wurden entweder durch Titration der Ausgangskomponenten direkt in den Lichtstreuöküvetten hergestellt oder sie wurden für jede Zusammensetzung in einer einzelnen Lichtstreuöküvette synthetisiert. Im Anhang D befinden sich die Gesamtpolymerkonzentrationen, bei denen die Komplexe hergestellt wurden, sofern sie nicht im Ergebnisteil dieser Arbeit angegeben wurden.

In Kapitel 5.1.1 wird die Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit PVP47Q diskutiert. In Tabelle D-16 befinden sich die Gesamtpolymerkonzentrationen, bei denen die Komplexbildung durchgeführt wurde.

Tabelle D-16: Komplexbildung von PVP47Q mit PMMPSS-C₁₂ in DMF / LiBr (2 mmol/L)

w(PMMPSSC ₁₂)	c _{p,ges} / (g/L)	w(PMMPSSC ₁₂)	c _{p,ges} / (g/L)
0	6,47E-3	0,73	9,64E-3
0,11	6,82E-3	0,79	9,62E-3
0,20	7,12E-3	0,85	9,59E-3
0,28	7,39E-3	0,92	9,55E-3
0,34	7,63E-3	1	9,51E-3

In Tabelle D-17 und Tabelle D-18 sind die Polymerkonzentrationen zur Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in NMF / LiBr (2 mmol/L) sowie in NMF / LiBr (2 mmol/L) mit Trifluoressigsäure (Kapitel 5.2.2 und Kapitel 5.2.3) zusammengefasst.

Tabelle D-17: Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in NMF / LiBr (2 mmol/L)

w(PMMPSSC ₁₂)	c _{p,ges} / (g/L)	w(PMMPSSC ₁₂)	c _{p,ges} / (g/L)
0	2	0,56	0,058
0,099	0,136	0,64	0,072
0,22	0,073	0,73	0,090
0,33	0,075	1	0,067
0,46	0,098		

Tabelle D-18: Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in NMF / LiBr (2mmol/L) mit Trifluoressigsäure

w(PMMPSS-C ₁₂)	c _{p,ges} / (g/L)	w(PMMPSSC ₁₂)	c _{p,ges} / (g/L)
0	2	0,72	0,071
0,15	0,048	0,79	0,065
0,26	0,054	0,89	0,059
0,35	0,061	1	0,053

In Kapitel 5.2.4 wurde die Komplexbildung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in Methanol mit Triethylamin durchgeführt. Die Konzentrationen während der Komplexbildung sind in Tabelle D-19 dargestellt.

Tabelle D-19: Komplexierung von PMMPSS-C₁₂ mit G5-PAMAM in Methanol / LiBr (2 mmol/L) mit Triethylamin (Et₃N)

w(PMMPSS-C ₁₂)	c _{p,ges} / (g/L)	w(PMMPSSC ₁₂)	c _{p,ges} / (g/L)
0	2	0,57	0,019
0,14	0,019	0,72	0,018
0,26	0,017	0,88	0,019
0,45	0,012	1	0,017

Die Konzentrationen während der Komplexbildung von PMMPSS mit G5-PAMAM in Wasser mit Dimethylaminoethanol befinden sich in Tabelle D-20 bis Tabelle D-23.

Tabelle D-20: Komplexierung von PMMPSS mit G5-PAMAM in H₂O / NaBr (2 mmol/L) mit Dimethylaminoethanol (DMAE) (c(DMAE) = 2,34 mol/L)

w(PMMPSS)	c _{p,ges} / (g/L)	w(PMMPSS)	c _{p,ges} / (g/L)
0	2	0,68	0,051
0,21	0,028	0,76	0,046
0,36	0,034	1	0,036
0,37	0,034		

Tabelle D-21: Komplexierung von PMMPSS mit G5-PAMAM in H₂O / NaBr (2 mmol/L) mit Dimethylaminoethanol (DMAE) (c(DMAE) = 1,46 mol/L)

w(PMMPSS)	c _{p,ges} / (g/L)	w(PMMPSS)	c _{p,ges} / (g/L)
0	2	0,47	0,052
0,16	0,043	0,59	0,048
0,27	0,048	0,78	0,043
0,36	0,052	1	0,039

Tabelle D-22: Komplexierung von PMMPSS mit G5-PAMAM in H₂O / NaBr (2 mmol/L) mit Dimethylaminoethanol (DMAE) c(DMAE) = 1,03 mol/L)

w(PMMPSS)	c _{p,ges} / (g/L)	w(PMMPSS)	c _{p,ges} / (g/L)
0	2	0,57	0,065
0,085	0,041	0,66	0,058
0,19	0,045	0,81	0,048
0,35	0,055	0,91	0,043
0,45	0,064	1	0,039

Tabelle D-23: Komplexierung von PMMPSS mit G5-PAMAM in H₂O / NaBr (2 mmol/L) mit Dimethylaminoethanol (DMAE) $c(\text{DMAE}) = 0,96 \text{ mol/L}$

$w(\text{PMMPSS})$	$c_{p,ges} / (\text{g/L})$	$w(\text{PMMPSS})$	$c_{p,ges} / (\text{g/L})$
0	2	0,41	0,061
0,26	0,034	0,56	0,046
0,40	0,041	0,70	0,037
0,53	0,051	1	0,027

In Kapitel 5.3 wird die Komplexbildung einer geschützten Polyisinbürste (PLL) mit PMMPSS-C₁₂ in DMF beschrieben. Die Gesamtpolymerkonzentrationen sind in Tabelle D-24 aufgeführt.

Tabelle D-24: Komplexierung PLL mit PMMPSS-C₁₂ in DMF / LiBr (2 mmol/L)

$w(\text{PMMPSSC}_{12})$	$c_{p,ges} / (\text{g/L})$	$w(\text{PMMPSSC}_{12})$	$c_{p,ges} / (\text{g/L})$
0	0,032	0,59	0,036
0,13	0,037	0,65	0,033
0,23	0,041	0,74	0,030
0,49	0,043	0,86	0,026
0,54	0,039	1	0,022

Anschließend wurde die Komplexierung von PLL mit PMMPSS-C₁₂ in DMF mit verschiedenen Triethylamin-Konzentrationen durchgeführt. Die zugehörigen Konzentrationen befinden sich in Tabelle D-25 bis Tabelle D-27.

Tabelle D-25: Komplexierung PLL mit PMMPSS-C₁₂ in DMF / LiBr (2 mmol/L) mit Triethylamin ($c(\text{Et}_3\text{N}) = 0,076 \text{ mol/L}$)

$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$c_{p,ges} / (\text{g/L})$	$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$c_{p,ges} / (\text{g/L})$
0	0,014	0,74	0,023
0,17	0,017	0,79	0,022
0,30	0,019	0,85	0,021
0,39	0,022	0,93	0,019
0,46	0,025	1	0,018
0,65	0,026		

Tabelle D-26: Komplexierung PLL mit PMMPSS-C₁₂ in DMF / LiBr (2 mmol/L) mit Triethylamin ($c(\text{Et}_3\text{N}) = 0,76 \text{ mol/L}$)

$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$c_{p,ges} / (\text{g/L})$	$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$c_{p,ges} / (\text{g/L})$
0	0,013	0,59	0,028
0,14	0,014	0,56	0,028
0,26	0,016	0,63	0,025
0,35	0,018	0,72	0,022
0,41	0,020	0,77	0,021
0,47	0,022	0,83	0,020
0,52	0,024	0,91	0,018
0,55	0,026	1	0,017

Tabelle D-27: Komplexierung PLL mit PMMPSS-C₁₂ in DMF / LiBr (2 mmol/L) mit Triethylamin ($c(\text{Et}_3\text{N}) = 1,52 \text{ mol/L}$)

$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$c_{p,ges} / (\text{g/L})$	$w(\text{PMMPSS-C}_{12})$	$c_{p,ges} / (\text{g/L})$
0	0,0060	0,50	0,013
0,13	0,0080	0,61	0,011
0,42	0,0098	0,73	0,0094
0,52	0,012	0,90	0,0078
0,59	0,013	1	0,0071

E Probenpräparation

Lichtstreuung

Alle Lichtstreu-Lösungen wurden in einer staubfreien Flow-Box in Quarzglas-Küvetten mit einem Außendurchmesser von 2 cm und einer Glasdicke von 0,1 cm von der Firma Hellma, Müllheim, filtriert. Vor der Filtration wurden die Küvetten mit heißem Aceton mindestens 30 Minuten gespült, um sie staubfrei zu machen.

Die Filtration erfolgte mit Millex-LG Filtern (Porengröße 0,20 μm , Membran: hydrophilisiertes Teflon, $d = 13$ bzw. 25 nm) der Firma Millipore, Schwalbach. Typischerweise wurden die Lösungen bei einer Konzentration von 0,5 bis 1 g/L filtriert. In niedrigen Konzentrationen wurden die Filter durch mehrmaliges Filtrieren von 5 - 10 mL Probenlösung konditioniert. Wenn nicht anders angegeben, wurde ein (dn/dc) -Wert von 0,1 mL/g angenommen. Die Konzentrationen, die für die Messungen verwendet wurden, lagen meist zwischen 0,2 und 0,0025 g/L.

AFM

Die Probenpräparation erfolgte durch Schleuderbeschichtung mit einer Geschwindigkeit von 4000-5000 Umdrehungen pro Minute und einer Dauer von etwa einer Minute. Die Proben wurden auf frisch gespaltenen Mica-Substraten adsorbiert. Die Konzentration betrug 0,03-0,07 g/l. Die Proben, die aus DMF bzw. NMF aufgetragen wurden, mussten zusätzlich noch zwei Stunden im Trockenschrank bei 50°C oder für einige Minuten auf der Heizplatte getrocknet werden.

F Geräte und Materialien

Statische Lichtstreuung

Alle Lichtstreu-Experimente wurden bei 20°C durchgeführt. Die statischen Messungen wurden an einer Anlage durchgeführt, die mit einem Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm betrieben wird. Die Detektionseinheit besteht aus einem Goniometer ALV-SP-86, einem ALV/High QEAPD Avalanche-Photodioden / Faseroptikdetektionssystem und dem Digital Korrelator / Strukturator ALV-3000, von der Firma ALV, Langen.

Dynamische Lichtstreuung

Die dynamischen Messungen erfolgten an einer Lichtstreuanlage mit einem Argon-Ionen-Laser (Beam Lok 2080, $\lambda = 514,5$ nm und 500 mW) der Firma Spectra Physics, einem Goniometer SP-125-5/N-39 von ALV mit einem Single-Photon-Detector SO-SIPD (vv), einem Thermostat C25P von Haake und einem ALV-5000/EPP/60X0 Multiple-Tau Realtime Digital Korrelator. Die Auswertung wurde mit Hilfe der Fit-Programme Simplex bzw. HDRC durchgeführt.

AFM

Für die AFM-Aufnahmen wurde ein Nanoscope IIIa (Multi-Mode) AFM-Mikroskop verwendet. Die Bilder wurden im Tapping-Mode mit Silicium-Spitzen mit einer Resonanzfrequenz von ca. 300 kHz aufgenommen.

Zeta-Potential-Messungen

Zur Bestimmung der Zetapotential wurde ein Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern verwendet.

Bestimmung des Brechungsindex-Inkrementes (dn/dc)

Die Bestimmung des Brechungsindexinkrementes erfolgte mit Hilfe eines Michelson Interferometers. Für die Messungen wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 632,8nm verwendet.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden beim mikroanalytischen Labor Pascher (Remagen-Bandorf, Deutschland) in Auftrag gegeben. Die Proben wurden vor der Analyse im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Chemikalien

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien von den Herstellern Sigma-Aldrich, Fluka oder Fischer Scientific in der Qualität „zur Analyse“ oder „reinst“ bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

N-Methylformamid wurde von Sigma-Aldrich bezogen, vor dem Gebrauch über einem Molekularsieb getrocknet und anschließend im Vakuum destilliert.

Das Milli-Q-Wasser wurde aus Leitungswasser mit Hilfe eines Wasseraufbereitungssystems gewonnen, an das ein auf dem Umkehr-Osmose-Prinzip arbeitendes Elix 10 Milli-Q Filtersystem (ausgestattet mit vier Patronen: eine Super-C Aktivkohlepatrone, zwei Ion-Ex Patronen und eine Organex-Q Patrone) angeschlossen ist (von der Firma Millipore).

Abkürzungen und Symbole

(dn/dc) :	Brechungsindexinkrement nach der Konzentration
μ :	Chemisches Potential
AFM:	Rasterkraftmikroskopie
c_p :	Polymerkonzentration
c_s :	Salzkonzentration
D_{app} :	Apparenter Diffusionskoeffizient
DMAE:	Dimethylaminoethanol
DMF:	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
$dn/d\rho$:	Brechungsindexinkrement nach der Dichte
DNA:	Desoxyribonukleinsäure
DTAB:	Dodecyltrimethylammoniumbromid
e :	Elementarladung
<i>Et</i> :	Ethyl
Et_3N :	Triethylamin
G5-PAMAM:	Polyamidoamin-Dendrimer der 5. Generation
I :	Ionenstärke
k :	Boltzmann-Konstante
K :	Optische Konstante
l_b :	Bjerrum-Länge
Me_4NBr :	Tetrabutylammoniumbromid
MeOH:	Methanol
M_p :	Masse des Polymers
M_w :	Gewichtsmittel der Molmasse
n, n_0 :	Brechungsindex, Brechungsindex des Lösungsmittels
NCA	<i>N</i> -Carboxyanhydrid
N_i :	Loschmidtsche Zahl
NMF:	<i>N</i> -Methylformamid
$P(q)$:	Formfaktor
PD :	Polydispersität
PLL:	Geschütztes Poly-L-Lysin
PMMPs:	Polystyrol-Bürste
PMMPSS:	Polystyrolsulfonat-Bürste
PMMPSS- C_{12} :	Polystyrolsulfonat-Tensidkomplex
P_n :	Polymerisationsgrad

PVP:	Polyvinylpyridin
PVPQ:	Quarternisiertes Polyvinylpyridin
PVPQ-PMMA:	Statistische Kopolymerbürste aus quarternisiertem PVP und PMMA
q :	Betrag des Streuvektors
$R(\theta)$:	Rayleigh-Verhältnis
R :	Gaskonstante
R_g :	Trägheitsradius
R_h :	Hydrodynamischer Radius
$S(q)$:	Statischer Strukturfaktor
$S(q,t)$:	Dynamischer Strukturfaktor
SDS:	Natriumdodecylsulfat
T :	Temperatur
tBu ₄ NBr:	Tetrabutylammoniumbromid
TFA:	Trifluoressigsäure
w(PMMPSS-C ₁₂):	Gewichtsbruch von PMMPSS-C ₁₂
Z :	Anzahl der Ladungen pro Polyelektrolyt-Molekül
β :	Isotherme Kompressibilität
ε :	Dielektrizitätskonstante
ε_0 :	Elektrische Feldkonstante
ϑ :	Manning-Parameter
κ :	Debye-Hückel-Parameter
λ :	Wellenlänge
ξ :	Zeta-potential
π :	Osmotischer Druck
ρ, ρ_0 :	Dichte, Dichte des Lösungsmittels
ψ :	Oberflächenpotential

Lebenslauf

Korinna Krohne
Dipl. Chem.
Geburtsdatum 11.03.1983
Geburtsort Mainz

Dissertation

10 / 2007 - heute Dissertation am Institut für Physikalische Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz in der Arbeitsgruppe von PD Dr. M. Maskos

Thema: *Topologisch kontrollierte Interpolyelektrolytkomplexe aus kettensteifen Polyelektrolyten – Einfluss von Polykation, Lösungsmittel und Protonierungsgleichgewicht*

Abgabe: voraussichtlich Anfang April 2011

10 / 2009 – 10 / 2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin

Hochschulausbildung

07 / 2007 Hauptdiplom in Chemie (Note: sehr gut)

10 / 2006 – 07 / 2007 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität zu Mainz in der Arbeitsgruppe von PD Dr. M. Maskos

Thema: *Synthese und Charakterisierung von Polyelektrolyt-Bürsten-Tensidkomplexen*

08 / 2006 Diplom-Hauptprüfungen (Note: sehr gut)

04 / 2004 Vordiplom in Chemie (Note: gut)

04 / 2002 – 07 / 2007 Grund- und Hauptstudium der Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität zu Mainz

Schulbildung

1993 – 2002	Besuch des staatlichen Gymnasiums an der Stadtmauer in Bad Kreuznach (Abiturnote: 1,9)
1989 – 1993	Besuch der Grundschule Langenlonsheim

Stipendien, Auslandsaufenthalte und Erfahrungen

02 / 2008 - heute	POLYMAT-Kollegiat
05 / 2010 – 06 / 2010	Auslandsstipendium von POLYMAT für einen Forschungsaufenthalt am „Australien Institut for Bioengineering and Nanotechnology“ (AIBN) an der „University of Queensland“, in Brisbane, Australien in der Arbeitsgruppe von Prof. M. Monteiro <i>Thema: Synthesis and characterization of mikroarm-polymers with ionic side chains and their behavior concerning interpolyelectrolyte complex formation</i>
08 / 2005 – 03 / 2006	Auslandsstipendium des DAAD für ein Auslandssemester an der University of Toronto in Toronto, Canada in der Arbeitsgruppe von Prof. I. Manners <i>Thema: Block selective Macromolecular Substitution of Polyferrocenylsilane Diblock Copolymers via Hydrosilylation</i>
10 / 2007 - heute	Betreuungstätigkeit in den Praktika und Übungen der Physikalischen und Makromolekularen Chemie am Institut für Physikalische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Fort- und Weiterbildungen

2008	Schulung: Thermodynamics of Polmer Containing Mixtures, Cadzand-Bad, Niederlande
2008	Schulung: Magnetic Resonance (NMR & EPR), Köln, Deutschland
2008	Soft-Skill-Kurs: Scientific writing and poster preparation
2008	Soft-Skill-Kurs: Oral presentation

2009 Schulung: Nanoparticles, Titisee-Neustadt, Deutschland

2009 Schulung: Physics of Biopolymers, Istanbul, Türkei

Publikationen und Posterbeiträge

- 2010 Krohne, K.; Duschner, S.; Störkle, D.; Schmidt, M.; Maskos, M.
Topologically controlled interpolyelectrolyte complexes between molecular bottlebrushes and dendrimers
Macromolecules **2010**, *43*, 8645-8650
- 2010 Utech, S.; Scherer, C.; Krohne, K.; Carella, L.; Rentschler, E.; Gasi, T.; Ksenofontov, V.; Felser, C.; Maskos, M.
Magnetic polyorganosiloxane core-shell nanoparticles – synthesis and magnetic fractionation
J. Magn. Magn. Mater. **2010**, *322*, 3519
- 2010 Scherer, C.; Noskov, S.; Utech, S.; Bantz, C.; Müller, W.; Krohne, K.; Maskos, M.
Characterization of polymer nanoparticles by asymmetrical flow field-flow fractionation (AF-FFF)
J. Nanosci. Nanotech. **2010**, *10*, 6834
- 2010 Vortrag: *Topologically controlled Interpolyelectrolyte complexes*
239th American Chemical Society National Meeting, San Francisco, USA
- 2009 Posterbeitrag: *Topologically controlled interpolyelectrolyte complexes*
Frontiers of Polymer Science Conference, Mainz
- 2008 Posterbeitrag: *Topologically controlled interpolyelectrolyte complexes*
Tagung des Material-Wissenschaftlichen-Forschungszentrums

(MWFZ) Mainz

Zusatzqualifikationen

Sprachen: Englisch (verhandlungssicher)
 Französisch (Grundkenntnisse)

EDV-Kenntnisse: MS-Office, Origin

Literatur

- ¹ Ou, Z.; Muthukumar, M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 154902
- ² Dauzenberg, H. *Macromol. Symp.* **2000**, *162*, 1-22
- ³ Decher, G. *Science* **1997**, *277*, 1232-1237
- ⁴ Donath, E.; Sukhorukov, G. B.; Caruso, F.; Davis, S. A.; Möhwald, H. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 221-225
- ⁵ Antonietti, M.; Förster, S. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1323-1333
- ⁶ Teng, X.; Shchukin, D. G.; Möhwald, H. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1273-1278
- ⁷ Kabanov A. V.; Kabanov, V. A. *Advanced Drug Delivery Reviews* **1998**, *30*, 49-60
- ⁸ Kabanov, A. V.; Astafyeva, I. V.; Chikindas, M. L.; Rosenblat, G. F.; Kiselev, V. I.; Severin, E. S.; Kabanov, A. V. *Biopolymers* **1991**, *31*, 1437-1443
- ⁹ Kabanov, A. V.; Kabanov, V. A. *Bioconjugate Chem.* **1995**, *6*, 7-20
- ¹⁰ El-Aneed, A. *J. Controlled Release* **2004**, *94*, 1-14
- ¹¹ Haag, R.; Kratz, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1198-1215
- ¹² Pack, D. W.; Hoffman, A. S.; Pun, S.; Stayton, P. S. *Nat. Rev. Drug Discovery* **2005**, *4*, 581-593
- ¹³ Bennis, J. M.; Choi, J.-S.; Mahato, R. I.; Park, J.-S.; Kim, S. W. *Bioconjugate Chem.* **2000**, *11*, 637-645
- ¹⁴ Mulligan, R. C. *Science* **1993**, *260*, 926-932
- ¹⁵ Lysenko, E. A.; Chelushkin, P. S.; Bronish, T. K.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12352-12359
- ¹⁶ Chelushkin, P. S.; Lysenko, E. A.; Bronich, T. K.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8419-8425
- ¹⁷ Sergeev, V. G.; Pyshkina, O. A.; Lezov, A. V.; Mel'nikov, A. B.; Ryumtsev, A. B.; Zezin, A. B.; Kabanov, V. A. *Langmuir* **1999**, *15*, 4434-4440

-
- ¹⁸ Komolov, A. S.; Mel'nikov, A. B.; Schaumburg, K.; Ryumtsev, E. I.; Lezov, A. V. *Colloid J.* **2002**, *64* (2), 155-159
- ¹⁹ Sergeyev, V. G.; Mikhailenko, S. V.; Pyshkina, O. A.; Yaminsky, I. V.; Yoshikawa, I. *J. of Am. Chem. Soc.* **1999**, *15*, 4434-4440
- ²⁰ Dasgupta, A.; Das, P. K.; Dias, R. S.; Miguel, M. G.; Lindmann, B.; Jadhav, V. M.; Gnanamani, M.; Maiti, S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8502-9508
- ²¹ Nandy, B.; Maiti, K. *J. Phys. Chem B* **2011**, *115*, 217-230
- ²² Voet, D.; Voet, J. G.; Pratt, C. W. *Lehrbuch der Biochemie* **2002** Kapitel 23
- ²³ Tang, M. X.; Redemann, C. T.; Szoka, F. C. *Bioconjugate Chem.* **1996**, *7*, 703-714
- ²⁴ Haensler, J.; Szoka, F. C. *Bioconjugate Chem.* **1993**, *4*, 372-379
- ²⁵ Wu, G. Y.; Wu, C. H. *J. Biol. Chem.* **1987**, *262*, 4429-4432
- ²⁶ Devarakonda, B.; Otto, D. P.; Judefeind, A.; Hill, R. A.; de Villiers, M. M. *Int. J. Pharmaceutics* **2007**, *345*, 142-153
- ²⁷ Kukowska-Latallo, J. F.; Bielinska, A. U.; Johnson, J.; Spindler, R.; Tomalia, D. A.; Baker-Jr.; J. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 4897-4902
- ²⁸ Li, X.; Reed, W. F. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4568
- ²⁹ Krause, R.; Maier, E.; Deggelmann, M.; Hagenbüchle, M.; Schulz, S.; Weber, R. *Physica A* **1989**, *160*, 135
- ³⁰ Förster, S.; Schmidt, M.; Antonietti, M. *Polymer*, **1990**, *31*, 792
- ³¹ Förster, S.; Schmidt, M. *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *120*, 53
- ³² Manning, G. S. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 924-933
- ³³ Manning, G. S. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 443-449
- ³⁴ Manning, G.S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1972**, *23*, 117
- ³⁵ Manning, G. S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8554-8559
- ³⁶ Deffieux, A.; Schappacher, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7371

-
- ³⁷ Börner, H. G.; Beers, K.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S. S.; Möller, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4375-4383
- ³⁸ Neugebauer, D.; Zhang, Y.; Pakula, T.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1843
- ³⁹ Zhang, M.; Breiner, T.; Mori, H.; Müller, A. H. E. *Polymer* **2003**, *44*, 1449
- ⁴⁰ Wintermantel, M.; Schmidt, M.; Tsukahara, Y.; Kajiwara, K.; Kohjiya, S. *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 279
- ⁴¹ Wintermantel, M.; Gerle, M.; Fischer, K.; Schmidt, M.; Wataoka, I.; Urakawa, H.; Kajiwara, K.; Tsukahara, Y. *Macromolecules* **1996**, *29*, 978
- ⁴² Gerle, M.; Fischer, K.; Roos, S.; Müller, A. H. E.; Schmidt, M.; Sheiko, S. S.; Prokhorova, S.; Möller, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2629-2637
- ⁴³ Wintermantel, M.; Fischer, K.; Gerle, M.; Ries, R.; Schmidt, M.; Kajiwara, K.; Urakawa, H.; Wataoka, I. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1472-1474
- ⁴⁴ Zhang, B.; Fischer, K.; Schmidt, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 157-162
- ⁴⁵ Myer, J. P. *Macromolecules* **1969**, *2*, 624 - 628
- ⁴⁶ Deming, T. J. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 299
- ⁴⁷ Deming, T. J. *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* **2000**, *38*, 3011
- ⁴⁸ Kricheldorf, H. R. *Alpha-Aminoacid-N-Carboxyanhydrides and Related Heterocycles*, Springer, Berlin, New York **1987**
- ⁴⁹ Block, H. *Poly(g-benzyl-L-glutamate) and other Glutamic Acid Containing Polymers*, Gordon and Breach, London **1983**
- ⁵⁰ Thünemann, A. F. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1473-1572
- ⁵¹ Goddard, E. D. *Colloids Surf.* **1986**, *19*, 301
- ⁵² Macknight, W. J.; Pomomarenko, E. A.; Tirrell, D. A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 781
- ⁵³ Kogej, K. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *158*, 68-83
- ⁵⁴ Antonietti, M.; Conrad, J.; Thünemann, A. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 6007-6011

-
- ⁵⁵ Antonietti, M.; Conrad, J. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1927-1929
- ⁵⁶ Duschner, S.; Gröhn, F.; Maskos, M. *Polymer* **2006**, *47*, 7391-7396
- ⁵⁷ Thünemann, A. F.; Müller, M.; Dautzenberg, H.; Goanny, J.-F.; Löwen, H. *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *166*, 113-171
- ⁵⁸ Dautzenberg, H.; Jaeger, W. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2095-2102
- ⁵⁹ Tsuchida, E. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **1994**, *31*, 1 - 15
- ⁶⁰ Störkle, D.; Duschner, S.; Heimann, N.; Maskos, M.; Schmidt, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7998-8006
- ⁶¹ Gössel, I.; Shu, L.; Schlüter, A. D.; Rabe, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6860-6865
- ⁶² Voet, D.; Voet, J. G.; Pratt, C. W. *Lehrbuch der Biochemie* **2002** S.797-799 Wiley-VCH
- ⁶³ Lodish, Berk, Matsudaira, Kaiser, Krieger, Scott, Zipursky, Darnell *Molecular Cell Biology* 5th edition
- ⁶⁴ Penott-Chang, E. K.; Pergushov, E. K.; Zezin, D. V.; Müller, A. H. E. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 7813-7818
- ⁶⁵ Schrage, S.; Sigel, R.; Schlaad, H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1417-1420
- ⁶⁶ Lokshin, N. A.; Sergeyev, V. G.; Zezin, A. B.; Golubev, V. B.; Levon, K.; Kabanov, V. A. *Langmuir* **2003**, *19*, 7564-7568
- ⁶⁷ Krohne, K.; Duschner, S.; Störkle, D.; Schmitt, M.; Maskos, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8645-8650
- ⁶⁸ Duschner, S.; Störkle, D.; Schmidt, M.; Maskos, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9067-9071
- ⁶⁹ Bosman, A. W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665-1688
- ⁷⁰ Buhleier, E.; Wehner, W.; Vöglte, F. *Synthesis* **1978**, 155-158
- ⁷¹ Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Ryder, J.; Smith, P. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2466-2468
- ⁷² Esfand, R.; Tomalia, D. A. *Drug Discovery Today*, **2001**, *6*, 427-436

-
- ⁷³ Haag, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 278-282
- ⁷⁴ Singh, P. *Bioconjugate Chem.* **1998**, *9*, 54-63
- ⁷⁵ Kukowska-Latallo, J.; Bielinska, A. U.; Johnson, J.; Spindler, R.; Tomalia, D. A.; Baker, Jr., J. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1996**, *93*, 4897-4902
- ⁷⁶ Svenson, S., Tomalia, D. A., *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2106-2129
- ⁷⁷ Shukla, S., Wu, G., Chatterjee, M., Yang, W. *et al.*, *Bioconj. Chem.* **2003**, *14*, 158-167
- ⁷⁸ Diallo, M. S.; Christie, S.; Swaminathan, P.; Balogh, L.; Shi, X.; Um, W.; Papelis, C.; Goddard, W.; Johnson, J. H. *Langmuir* **2004**, *20*, 2460-2451
- ⁷⁹ P. Kubat, K. Lang, P. Janda, P. Anzenbacher *Langmuir* **2005**, *21*, 9714-9720
- ⁸⁰ Liu, Y.; Bryantsev, V. S.; Diallo, M. S.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2798-2799
- ⁸¹ Niu, Y.; Sun, L.; Crooks, R. M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5725-5731
- ⁸² Maiti, P. K.; Çağın, T.; Lin, S. – T.; Goddard, W. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 979-991
- ⁸³ Carter, B.; Desai, A.; Sharma, A. *Elektrophoresis* **2007**, *28*, 335-340
- ⁸⁴ Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 138-175
- ⁸⁵ Kratochvil, P. *Classical Light Scattering from Polymer Solutions* Elsevier: Amsterdam, **1987**
- ⁸⁶ Benoît, H.; Froelich, D.; M. B. Huglin (Ed.) *Light Scattering from Polymer Solutions* Academic Press: London, **1972**
- ⁸⁷ Beer, M. *Dissertation*, Universität Bayreuth **1996**
- ⁸⁸ Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.*, **1948**, *16*, 1099
- ⁸⁹ Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*, Plenum Press: New York, **1985**
- ⁹⁰ Schärftl, W. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, Springer Laboratory
- ⁹¹ Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40* (2), 178-180

-
- ⁹² Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57-61
- ⁹³ Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-934
- ⁹⁴ Jahnshoff, A.; Neitzert, M.; Oberdörfer, Y.; Fuchs, H. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3346-3374
- ⁹⁵ Nimmrich, M.; Kittelmann, M. *Skript: Fortgeschrittenenpraktikum Rasterkraftmikroskopie der Johannes Gutenberg Universität Mainz* **2010**
- ⁹⁶ Delgado, A. V.; González-Caballero, F.; Hunter, R. J.; Koopal, L. K.; Lyklema, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *309*, 194-224
- ⁹⁷ www.malvern.com
- ⁹⁸ Strack, A. Dissertation Mainz **2000**
- ⁹⁹ Geerissen, H.; Roos, J.; Wolf, B. A. *Macromol. Chem.* **1985**, *186*, 735
- ¹⁰⁰ Dietrich, W.; Basch, A. *Angew. Makromol. Chem.* **1974**, *40*, 159-172
- ¹⁰¹ Duschner, S. Dissertation Mainz **2008**
- ¹⁰² Pearson, R. G. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 93-98
- ¹⁰³ Ladam, G.; Schaad, P.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G.; Cuisinier, F. *Langmuir* **2000**, *16*, 1249-1255
- ¹⁰⁴ Ruths, J.; Essler, F.; Decher, G.; Riegler, H. *Langmuir* **2000**, *16*, 8871-8878
- ¹⁰⁵ Böhme, U.; Scheler, U. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *309*, 231-235
- ¹⁰⁶ Brown, H. C.; Mihm, X. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77* (7), 1723-1726
- ¹⁰⁷ Campton, M. R.; Robatham, I. R. *J. Chem. Res. (S)* **1997**, *1*, 22-23
- ¹⁰⁸ Rived, F.; Rosès, M.; Bosch, E. *Anal. Chim. Acta* **1998**, *374*, 309-324
- ¹⁰⁹ Brückner, R. *Reaktionsmechanismen*, **2004**, 3. Auflage, S. 613, Spektrum Akademischer Verlag
- ¹¹⁰ Latscha, Linti, Klein *Analytische Chemie Chemie Basiswissen* 3, 4. vollständig überarbeitete Auflage, Springer Verlag

-
- ¹¹¹ Liu, Y.; Porcar, L.; Hong, K.; Shew, C. - Y.; Li, X.; Liu, E.; Butler, P. D.; Herwig, K. W.; Smith, G. S.; Chen, W. R. *Journal of chem. Phys.* **2010**, *132*, 124901
- ¹¹² Beer, M.; Schmidt, M.; Muthukumar, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8375-8385
- ¹¹³ Krohne, K.; Duschner, S.; Störkle, D.; Schmidt, M.; Maskos, M. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 8645-8650
- ¹¹⁴ Dippy, J. F. J.; Hughes, S. R. C.; Rozanski, A. *J. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2881
- ¹¹⁵ Brückner, R. *Reaktionsmechanismen*, **2004**, 3. Auflage, S. 523, Spektrum Akademischer Verlag
- ¹¹⁶ Arrhenius, S. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1887**, 287
- ¹¹⁷ Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334-338
- ¹¹⁸ http://www.chemicaldictionary.org/dic/2/2-Dimethylaminoethanol_4633.html
- ¹¹⁹ Henry, N. P.; N. M. Senozan *J. Chem. Educ.*, **2001**, *78* (11), 1499
- ¹²⁰ Tsuchida, E.; Osada, Y. *Macromol. Chem.* **1977**, *175*, 593-601
- ¹²¹ Tsuchida, E.; Osada, Y.; Ohno, H. *J. Macromol. Sci. – Phys.* **1980**, *B17*, 683-714
- ¹²² Brückner, R. *Reaktionsmechanismen* **2004**, 3. Auflage, S. 61, Spektrum Akademischer Verlag
- ¹²³ Chen, W.-R.; Porcar, L.; Liu, Y.; Butler, P. D.; Magid, L. J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5887-5898
- ¹²⁴ Giupponi, G.; Martin, D.; Buzza, A.; Adolf, D. B. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5959-5965
- ¹²⁵ Schlaad, H.; Meyer, M. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2007**, *97*, 183
- ¹²⁶ Sinn, C. G.; Dimova, R.; Antonietti, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3444-3450
- ¹²⁷ Sinn, C. G.; Dimova, R.; Huin, C.; Sel, Ö.; Antonietti, M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6310-6312
- ¹²⁸ Bharadwaj, S.; Montazeri, R.; Haynie, D. T. *Langmuir* **2006**, *22*, 6093-6101
- ¹²⁹ Bucur, C. B.; Sui, Z.; Schlenoff, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13690-13691

- ¹³⁰ Cottet, H.; Simó, C.; Vayaboury, W.; Cifuentes, A. J. *Chromatogr. A* **2005**, *1068*, 59-73
- ¹³¹ Shi, X.; Majoros, I. J.; Baker, Jr., J. R. *Mol. Pharm.* **2005** VOL. 2, NO. 4, 278-294
- ¹³² Desai, A.; Shi, X.; Baker Jr., J. R. *Electrophoresis* **2008**, *29*, 510-515
- ¹³³ Lalwani, S.; Venditto, V. J.; Chouai, A.; Rivera, G. E.; Shaunak, S.; Simanek, E. E. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3152-3161
- ¹³⁴ Böhme, U.; Scheler, U. *Macromol. Symp.* **2004**, *211*, 87-92
- ¹³⁵ Böhme, U.; Vogel, C.; Meier-Haack, J.; Scheler, U. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8344-8347
- ¹³⁶ Böhme, U.; Scheler, U. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *158*, 63-67
- ¹³⁷ Stephan, T. Dissertation Mainz, **2002**
- ¹³⁸ Radke, W.; Müller, A. H. E. *Makromol. Chem. Macromol. Sym.* **1992**, *54 / 55*, 583-594
- ¹³⁹ Störkle, D. Dissertation Mainz **2008**
- ¹⁴⁰ Saal, M. Dissertation Mainz **2011**