

ASSOZIATION ZYLINDRISCHER POLYELEKTROLYT-BÜRSTEN MIT ORGANISCHEN GEGENIONEN

Diplomarbeit
zur Erlangung des Grades

„Diplom - Chemiker“

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

vorgelegt von

Christian Ruthard

geboren in Mainz

Mainz 2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von August 2006 bis März 2007
unter Betreuung von Prof. Dr. M. Schmidt
am Institut für Physikalische Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
und am Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz
(Arbeitskreis Dr. F. Gröhn / Prof. Dr. G. Wegner) angefertigt.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	ZIELSETZUNG	3
3	METHODISCHER HINTERGRUND	4
3.1	Lichtstreuung	4
3.1.1	Statische Lichtstreuung.....	4
3.1.2	Dynamische Lichtstreuung.....	9
3.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	14
3.3	Charakterisierung von Polyelektrolyten.....	15
3.3.1	Allgemeine Eigenschaften.	15
3.3.2	Statische Lichtstreuung.....	16
3.3.3	Dynamische Lichtstreuung.....	17
3.4	Polyelektrolyt-Bürsten	18
3.4.1	Synthese	19
3.4.2	Eigenschaften	20
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	21
4.1	Charakterisierung der Polyelektrolyt-Bürsten	21
4.1.1	Statische und Dynamische Lichtstreuung	21
4.1.2	Rasterkraftmikroskopie	30

4.2	Komplexierungsversuche mit organischen Gegenionen.....	32
4.2.1	Allgemeines.....	32
4.2.2	Trimethylphenylammoniumchlorid.....	34
4.2.3	p-Phenylenbis-(trimethylammoniumtosylat)	36
4.2.4	TAPP	39
4.2.4.1	Porphyrine	40
4.2.4.2	Absorptionsspektroskopie.....	42
4.2.4.3	Lichtstreuung	46
4.2.4.4	Rasterkraftmikroskopie	56
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	60
6	EXPERIMENTELLER TEIL	62
6.1	Charakterisierungsmethoden	62
6.1.1	Lichtstreuung.....	62
6.1.2	Rasterkraftmikroskopie.....	63
6.1.3	UV-VIS Absorptionsspektroskopie	63
6.1.4	¹ H-NMR-Spektroskopie	63
6.2	Gegenion-Synthese	64
6.3	Verwendete Materialien.....	66
	LITERATURVERZEICHNIS	68
	LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN	70

1 Einleitung

Strukturelle Ordnung über viele Längenskalen durch Selbstorganisation ist für viele biologische Prozesse eine Grundvoraussetzung. Hierbei zeigt die Natur eine bei synthetischen Materialien bisher unerreichte Komplexität und Eleganz. Beispiele sind die Faltung von Proteinen und deren Selbstorganisation zu funktionellen Einheiten, sowie der Aufbau der DNA Doppelhelix-Struktur und die Bildung von Lipiddoppelschichten.

Das Verständnis strukturdirigierender Effekte ist entscheidend für die synthetische Nutzung und die Entwicklung neuer definierter Materialien zur Anwendung etwa in der Medizin oder Elektrotechnik. Zur Strukturbildung tragen im wesentlichen Aufbau, Größe und Architektur der sich organisierenden Elemente und die Kombination unterschiedlicher inter- und intramolekularer Wechselwirkungen bei. Hierbei eignen sich als „Bausteine“ vor allem die aus vielen kovalent verknüpften Untereinheiten bestehenden Polymermoleküle, die durch ihre molekulare Struktur und die Funktionalität ihrer Monomere häufig die Form der Überstruktur vorgeben. Die auftretenden nichtkovalenten Wechselwirkungen sind vor allem hydrophobe und amphiphile Effekte, Wasserstoffbrückenbindungen, van der Waals Kräfte und elektrostatische Wechselwirkungen. Das Zusammenspiel verschiedener Wechselwirkungen sowie konformativer Effekte des Polymers erschwert den wissenschaftlichen Zugang zum Verständnis der Selbstorganisation, und es werden deshalb einfachere Modellsysteme untersucht. Hierzu wird die Anzahl verschiedener molekularer Wechselwirkungstypen möglichst klein gehalten oder es werden kettensteife Polymere verwendet um Konformationseffekte zu vermeiden.

Polyelektrolyte sind Makromoleküle, deren funktionelle Einheiten in ionische Gruppen dissoziieren können. Durch die Ladungen sind sie wasserlöslich und daher findet man auch in der Natur primär geladene Polymere. Beispiele sind DNA, RNA, Polysaccharide und Proteine. In der Technik finden sie z.B. als Flockungsmittel oder Fließverbesserer Einsatz. Interessanterweise ergeben sich die Lösungseigenschaften von Polyelektrolyten nicht aus einer einfachen additiven Zusammensetzung aus Polymer- und Elektrolytverhalten und sind trotz intensiver Forschung bis heute nicht vollständig verstanden [1].

Die Assoziation von Polyelektrolyten mit entgegengesetzt geladenen Molekülen zu definierten Strukturen fällt thematisch in das Gebiet der elektrostatischen Selbstorganisation, doch natürlich ist auch hier zu beachten, dass ein Zusammenspiel an Wechselwirkungen vorliegt, die meist nicht nur elektrostatischer Natur sind [2].

Bei Polyelektrolyt-Komplexen sind prinzipiell Assoziate zweier entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte die sog. Symplexe [3] und Komplexe zwischen Polyelektrolyten und niedermolekularen Gegenionen von Interesse.

Ein klassisches Beispiel für eine Assoziation von Polyelektrolyten mit niedermolekularen Gegenionen ist die Bildung von Komplexen zwischen Polyelektrolyten und entgegengesetzt geladenen Tensiden, bei denen die hydrophoben Tensid-Tensid-Wechselwirkungen einen entscheidenden Beitrag zur Bildung und Struktur des Komplexes leisten [4,5]. Diese Assoziate besitzen oft eine mizellenartige Struktur, die die Tensidmoleküle in ähnlicher Form auch in Abwesenheit des Polyelektrolyten – allerdings erst bei höheren Konzentrationen – bilden. Die Entstehung der Komplexe wird hierbei durch ein kooperatives Bindungsverhalten der Tensidmoleküle an den Polyelektrolyten begünstigt.

Werden anstelle von Tensidmolekülen mehrwertige anorganische Gegenionen als Komplexbildner verwendet, so erhält man auch Aggregate, deren Struktur aber im Allgemeinen eher undefiniert ist [6,7]. Hier fehlen offensichtlich strukturdirigierende Elemente.

Ein weiterer Ansatz zur Bildung definierter Strukturen aus Polyelektrolyten und Gegenionen ist die Verwendung von geladenen organischen Molekülen mit unflexiblen aromatischen Grundgerüsten. Für entsprechende Farbstoffe wird wie für die Tensidmoleküle ein kooperativer Bindungsprozess beobachtet [8,9]. Diese Kooperativität wird hier durch π - π -Wechselwirkungen hervorgerufen. Im Gegensatz zu den Polyelektrolyt-Tensid Komplexen sind die Strukturen, die durch Assoziate von Polyelektrolyten mit steifen organischen Gegenionen erhalten werden, meist noch nicht hinreichend untersucht.

2 Zielsetzung

In dieser Arbeit soll die Strukturbildung von negativ geladenen zylindrischen NaPSS-Bürstenpolymeren mit steifen organischen Gegenionen in wässriger Lösung untersucht werden.

Polyelektrolyt-Bürsten besitzen eine semiflexible Stäbchenstruktur und eignen sich daher gut als vereinfachtes Modellsystem für die elektrostatische Selbstorganisation, da ihre Konformation im Gegensatz zu linearen Polyelektrolyten weitgehend unabhängig von äußeren Einflüssen wie Temperatur und Salzgehalt ist [10]. Auch wird von den Stabmolekülen erwartet, dass ihre Form einen Einfluss auf die Struktur möglicher Aggregate ausübt. Dabei ist die bürstenförmige Architektur keine Erfindung des Menschen, sondern findet sich auch in der Natur. So ist etwa das bürstenförmige Aggrecan (ein Proteoglycan) neben Kollagenen verantwortlich für die mechanischen Eigenschaften von Knorpelgewebe [11]. Neben der Anwendung als Modellsystem ist also auch das Verständnis der Wechselwirkungen von geladenen Bürstenpolymeren von biologischer Bedeutung.

Es sollen steife organische Gegenionen mit unterschiedlicher Zahl an Ladungen verwendet werden, um eine Abhängigkeit der Strukturbildung von der Ladungszahl zu untersuchen. Hierbei wird insbesondere auch darauf geachtet, ob mögliche Strukturen kinetisch kontrolliert und irreversibel gebildet werden, oder aber der Komplex sich umorganisieren kann.

Eine Untersuchung der Aggregatbildung der Bürstenpolymere mit organischen Gegenionen soll sich dabei vor allem auf die Bildung von Komplexen in Lösung beschränken und weniger auf feste Aggregate. Die Komplexbildung in Lösung ist hier von größerem wissenschaftlichem Interesse als der Zustand nach dem Ausfällen, dem die Assoziation in Lösung vorangeht.

3 Methodischer Hintergrund

3.1 Lichtstreuung

Lichtstreuung ist eine absolute Methode zur Charakterisierung von Makromolekülen, die wegen ihrer Fähigkeit, Informationen über statische und dynamische Eigenschaften von Polymeren zu erhalten, weite Verbreitung findet [12]. Insbesondere eignet sich die Lichtstreuung zur Charakterisierung der Lösungseigenschaften von Makromolekülen, da im Gegensatz zu anderen Methoden z.B. der Rasterkraftmikroskopie (AFM) hier bei der Probenpräparation im Allgemeinen keine größeren Eigenschaftsveränderungen auftreten. Es ist jedoch zu beachten, dass es durch das Herausfiltern von störenden Staubpartikeln zu Substanzverlusten kommen kann.

In der statischen Lichtstreuung (SLS) wird über einen gewählten Zeitraum die gemittelte Streuintensität einer Polymerlösung abzüglich der Intensität des Lösungsmittels winkelabhängig gemessen (Exzess-Streuung). Hieraus lassen sich das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w , der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks A_2 , sowie das z-Mittel des quadratischen Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle_z$ bestimmen.

Die dynamische Lichtstreuung hingegen misst zeitliche Fluktuationen der Streuintensität und man erhält das z-Mittel des translatorischen Diffusionskoeffizienten D_z . Hieraus kann mit der Stokes-Einstein Beziehung unter der Annahme einer kugelähnlichen Gestalt das inverse z-Mittel des hydrodynamischen Radius $\langle 1/R_h \rangle_z^{-1}$ bestimmt werden.

3.1.1 Statische Lichtstreuung

Trifft das oszillierende elektromagnetische Feld eines Lichtstrahls auf ein Molekül in Lösung, so induziert das Licht einen oszillierenden Dipol in der Elektronenhülle des Moleküls. Dieser Dipol sendet wiederum elektromagnetische Streustrahlung in alle Richtungen aus, auf deren Winkelabhängigkeit weiter unten eingegangen werden soll. Entspricht die Frequenz der Streustrahlung der des eingestrahlt Lichts, so spricht man von elastischer Streuung, ist dies nicht der Fall liegt inelastische Streuung vor.

Die grundlegende theoretische Beschreibung von elastischer Lichtstreuung an verdünnten Gasen wurde zuerst von Lord Rayleigh entwickelt [13]. Mit der sog. Fluktuationstheorie erweiterten Smoluchowski [14] und Einstein [15] die Theorie auf Flüssigkeiten und Lösungen. Die Lichtstreuung von kondensierter Materie weicht deutlich von der verdünnter Gase ab: Eine Beschreibung nach Lord Rayleighs Vorhersage gelingt nicht, da die

Verteilung von Teilchen in flüssiger Phase nicht der zufälligen Anordnung in verdünnten Gasen entspricht.

Die Streuung von Licht wird durch Fluktuationen des Brechungsindex bzw. der Polarisierbarkeit hervorgerufen. In Lösung werden die zur Streuung benötigten Inhomogenitäten durch Schwankungen von Dichte und Konzentration verursacht.

Für den als Rayleigh-Verhältnis $R(\theta)$ bezeichneten Quotienten aus der winkelabhängigen Streuintensität $I(\theta)$ und der Streuintensität des Primärstrahls I_0 ergibt sich für unendlich verdünnte Lösungen kleiner Partikel ($2R < \lambda/20$), vertikal polarisiertem Licht und dem Ausschluss von räumlicher Korrelation der Teilchen der folgende Ausdruck:

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)r^2}{I_0} = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_L} \left[\rho n_0^2 \left(\frac{dn}{d\rho} \right)^2 RT\beta + n_0^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{RTM_0 c}{\rho_0 \left(-\frac{d\Delta\mu}{dc} \right)} \right] \quad (3.1)$$

- mit:
- r: Abstand vom Streuvolumen zum Detektor
 - λ_0 : Wellenlänge des einfallenden Lichts im Vakuum
 - N_L : Loschmidtsche Konstante
 - ρ, ρ_0 : Dichte der Lösung und des Lösungsmittels
 - n, n_0 : Brechungsindex der Lösung und des Lösungsmittels
 - R: Allgemeine Gaskonstante
 - T: Absolute Temperatur
 - β : Isotherme Kompressibilität
 - M_0 : Molmasse des Lösungsmittels
 - c: Konzentration des gelösten Polymers
 - $\Delta\mu$: Differenz des chemischen Potentials zwischen Lösung und Lösungsmittel

Drückt man die Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration durch die Abhängigkeit des osmotischen Drucks Π von der Konzentration aus, so erhält man:

$$-\left(\frac{d\Delta\mu}{dc} \right) = \frac{M_0}{\rho_0} \left(\frac{d\Pi}{dc} \right) \quad (3.2)$$

Für verdünnte Lösungen sind die Dichteschwankungen von Lösung und Lösungsmittel näherungsweise gleich und für das Rayleigh-Verhältnis des gelösten Stoffes wird unter Berücksichtigung von (3.2) erhalten:

$$R(\theta) = R(\theta)_{\text{Lösung,abs}} - R(\theta)_{\text{Lösungsmittel,abs}} = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_L} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{RTc}{\left(\frac{d\Pi}{dc} \right)} \quad (3.3)$$

Da die genaue Bestimmung von I_0 und r schwierig ist, wird die Apparatur mit der bekannten absoluten Streuintensität eines Standards (z.B. Toluol) kalibriert und man erhält das Rayleigh-Verhältnis durch:

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)_{\text{Lösung}} - I(\theta)_{\text{Lösungsmittel}}}{I(\theta)_{\text{Standard}}} I(\theta)_{\text{Standard,abs}} \quad (3.4)$$

Weil Polymerlösungen oft auch im verdünnten Zustand keine idealen Lösungseigenschaften zeigen, wird der osmotische Druck Π durch einen Virialansatz angenähert:

$$\Pi = RT \left(\frac{c}{M} + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots \right) \quad (3.5)$$

mit: M: Molmasse des gelösten Polymers

A_2, A_3 : Zweiter und dritter Virialkoeffizient des osmotischen Druckes

Für die meisten Fälle ist es möglich, die Virialreihe nach dem zweiten Glied abubrechen. Der zweite Virialkoeffizient A_2 ist hierbei ein Maß für die Lösungsqualität. Ist A_2 positiv, so sind Polymer↔Lösungsmittel gegenüber Polymer↔Polymer Wechselwirkungen begünstigt und man spricht von einem „guten“ Lösungsmittel. Bei einem „schlechten“ Lösungsmittel ist A_2 negativ und im pseudo-idealen θ -Zustand wird $A_2 = 0$.

Durch Ersetzen der Molmasse M für polydisperse Systeme durch deren Gewichtsmittel M_w und Einsetzen von (3.5) in (3.3) unter Einführung des optischen Kontrastfaktors K erhält man:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c \quad (3.6)$$

und
$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_L} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (3.7)$$

Debye [16] erweiterte diese Theorie für Polymere, deren Ausmaß nicht mehr gegenüber der Wellenlänge des eingestrahlenen Lichts zu vernachlässigen ist ($2R > \lambda/20$). Durch das größere Verhältnis von Polymerdimension zu Wellenlänge verliert die Annahme eines Punktstreuers

ihre Gültigkeit und es tritt intramolekulare Interferenz der Streustrahlung auf. Diese Interferenz führt zu einer winkelabhängigen Reduktion der Streuintensität, die mit Hilfe des Formfaktors $P(\theta)$ beschrieben wird:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c \quad (3.8)$$

und
$$P(\theta) = \frac{I(\theta)}{I(0)} \quad (3.9)$$

mit: $I(0)$: Streuintensität extrapoliert für $\theta \rightarrow 0$

Es ist üblich, anstelle des Streuwinkels θ den Streuvektor \mathbf{q} als Differenz der Wellenvektoren der gestreuten und einfallenden Welle \mathbf{k} und \mathbf{k}_0 einzuführen:

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.10)$$

Der Streuvektor \mathbf{q} hat die Einheit einer inversen Länge und definiert nicht nur den Streuwinkel, sondern auch die Größenordnung des jeweiligen Streuexperimentes. Bei der Streuung mit Licht ist für nicht allzu große Polymere $1/q$ größer als die Dimension (R_g) des Makromoleküls ($qR_g < 1$). In den Experimenten der vorliegenden Arbeit liegt $1/q$ beispielsweise winkelabhängig zwischen 40-150 nm. Ist $qR_g < 1$ erhält man Informationen über das Polymer als ganze Einheit also z.B. das Molekulargewicht, den Trägheitsradius oder den translatorischen Diffusionskoeffizienten. Aus der Kleinwinkelstreuung mit Röntgenstrahlung (SAXS) oder Neutronen (SANS) ist es möglich Aussagen über die innere Struktur auch kleinerer Objekte zu treffen. Hier ist q durch die im Gegensatz zu Licht kleineren Wellenlängen größer. Der Streuvektor q wird daher auch als „inverses Vergrößerungsglas“ bezeichnet.

Nach Debye gilt für den Formfaktor eines linearen idealen Polymerknäuels:

$$P(q) = \frac{2}{(q^2 \langle R_g^2 \rangle)^2} \left[\exp(-q^2 \langle R_g^2 \rangle) - 1 + q^2 \langle R_g^2 \rangle \right] \quad (3.11)$$

Entwickelt man für $qR_g \ll 1$ den Exponentialterm in eine Reihe und bricht nach dem zweiten Glied ab, so erhält man:

$$P(q) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle \quad (3.12)$$

Das gleiche Ergebnis wird aus dem allgemeinen Formfaktor für isotrope Teilchen (3.13) und Reihenentwicklung im Limit $qR_g \ll 1$ abgeleitet.

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \exp(iqr_{ij}) \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \left\langle \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right\rangle \quad (3.13)$$

und

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N \langle r_i^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle r_{ij}^2 \rangle \quad (3.14)$$

mit: N: Zahl der Streuelemente pro Molekül
 r_i : Abstandsvektor des Streuzentrums i vom Schwerpunkt des Moleküls
 $r_{ij} = r_i - r_j$

Polydispersität beeinflusst den Formfaktor und man erhält das z-Mittel des Formfaktors und damit auch des Trägheitsradienquadrats $\langle R_g^2 \rangle_z$. Einsetzen von (3.12) in (3.8) ergibt nach Debye:

$$\frac{Kc}{R(q)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle_z q^2 \right) + 2A_2c \quad (3.15)$$

Die Auftragung von $Kc/R(q)$ vs. $q^2 + kc$ heißt Zimm-Plot [17]. Dieser liefert durch Extrapolation für $c \rightarrow 0$ und $q \rightarrow 0$ das Gewichtsmittel der Molmasse M_w , das z-Mittel des Trägheitsradius $\langle R_g \rangle_z$ und den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes A_2 . Hierbei ist k eine zu wählende Skalierungskonstante. Zu beachten ist, dass hierfür noch das Brechungsindexinkrement bezogen auf die Konzentration (dn/dc) durch eine externe Messung bestimmt werden muss [18].

Neben der oben beschriebenen Abweichung der Streuintensität großer Teilchen gegenüber Punktstreuern durch intramolekulare Interferenz tritt für örtlich korrelierte Teilchensysteme ein weiterer Faktor auf. Hier ist durch intermolekulare Interferenz die Gesamtstreuintensität nicht mehr einfach durch die Summe der Intensitäten der einzelnen Moleküle gegeben. Das

Rayleigh-Verhältnis wird winkelabhängig durch den sog. intermolekularen Strukturfaktor $S_{\text{inter}}(q)$ reduziert. Allgemein gilt mit dem statischen Strukturfaktor der Lösung $S(q)$ im idealen Fall ($A_2=0$) – vergleiche mit (3.6):

$$R(q) = KcM_w S(q) \quad (3.16)$$

und

$$S(q) = \sum_i^x \sum_j^x \langle \exp(iqr_{ij}) \rangle \quad (3.17)$$

mit x : Anzahl aller Streuzentren in der Lösung

Der Strukturfaktor beschreibt also allgemein Interferenzeffekte durch Phasenunterschiede zwischen und innerhalb streuender Teilchen. Für kugelförmige Partikel kann der Strukturfaktor der Polymerlösung $S(q)$ einfach als Produkt aus intermolekularem Strukturfaktor $S_{\text{inter}}(q)$ und Formfaktor $P(q)$ beschrieben werden:

$$R(q) = KcM_w S(q) = KcM_w S_{\text{inter}}(q)P(q) \quad (3.18)$$

Bei anderen Molekülformen wie lange Zylinder ist eine solche Separation oft deutlich schwieriger. Die Beteiligung von interpartikulären Struktureffekten an der Streuintensität zeigt sich oft in einer Krümmung der inversen Streukurven im Zimm-Plot oder gar in der Anwesenheit einer Extremstelle. Allgemein erhält man durch weitreichende Strukturbildung in Lösung ein Maximum bei q_{max} in der Streukurve (Auftragung von $S(q)$ vs. q), dass die Bragg-Bedingung erfüllt:

$$q_{\text{max}} = \frac{2\pi}{d} \quad (3.19)$$

mit: d : Mittlerer Abstand benachbarter Partikel

3.1.2 Dynamische Lichtstreuung [19,20]

Bei der Beschreibung der statischen Lichtstreuung in Kap. 3.1.1 wurde davon ausgegangen, dass die Streustrahlung dieselbe Frequenz wie das einfallende Licht aufweist (elastische Streustrahlung). Der elastischen Rayleighstreuung, bei der das durch ein Photon angeregte Molekül nach der Abregung in den energetischen Ausgangszustand zurückkehrt, steht die

inelastische Ramanstreuung gegenüber. Durch einen Energieübertrag treten hier im Frequenzspektrum links und rechts vom Rayleigh-Hauptpeak die sog. Stokes und Anti-Stokes Linien auf. Für die Streuung an Lösungen wird nun aber kein Linienspektrum erhalten, sondern eine deutliche Frequenzverbreiterung. Hierbei ändert sich allerdings der Mittelwert der Rayleigh Streuung nicht und die Zusammenhänge in Kap. 3.1.1 behalten ihre Gültigkeit. Man bezeichnet diesen Streuprozess als quasielastisch. Die Linienverbreiterung liegt in der thermischen sog. Brownschen Bewegung gelöster Partikel begründet. Vereinfacht lässt sich dieses Phänomen durch einen Dopplereffekt verstehen. Eine experimentelle Analyse der Frequenzverschiebung $\Delta\omega$ ermöglicht die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der gelösten Teilchen. Dies ist prinzipiell durch eine direkte interferometrische Bestimmung der Verbreiterung möglich. Dennoch sind hierfür die Frequenzverbreiterungen der Spektren gelöster Makromoleküle zu gering, da deren Diffusionsprozesse sehr langsam sind. Leichter ist es mit der dynamischen Lichtstreuung die fouriertransformierte Größe von $\Delta\omega$, die Zeitverschiebung Δt zu bestimmen. Nach dem Wiener-Khintchine Theorem [21,22] ist die zeitliche Autokorrelationsfunktion der Streuintensität $g_2(t)$ im Zeitraum die Fouriertransformierte des Intensitätsspektrums im Frequenzraum. Sie beschreibt die zeitliche Fluktuation des Streulichts und damit die Teilchenbewegung. Man erhält $g_2(t)$ durch Korrelation der gemessenen Streuintensität zu verschiedenen Zeiten:

$$g_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle \quad (3.20)$$

Hierbei fällt $g_2(t)$ von $\langle I^2 \rangle$ auf $\langle I \rangle^2$ ab. Mit der Siegert-Beziehung lässt sich aus der gemessenen Funktion $g_2(t)$ die Autokorrelationsfunktion des gestreuten elektrischen Feldes $g_1(t)$, die als Quotient aus dem dynamischen und dem statischen Strukturfaktor definiert ist, berechnen:

$$g_1(t) = \frac{S(q,t)}{S(q)} = \sqrt{\frac{g_2(t) - A}{A}} \quad (3.21)$$

mit $S(q,t)$: Dynamischer Strukturfaktor

A: Experimentell bestimmte Basislinie von $g_2(t)$

Wie bei der statischen Lichtstreuung spielt auch hier das Verhältnis von Teilchendimension zu Streuvektor eine entscheidende Rolle dafür, welche dynamischen Eigenschaften des Makromoleküls experimentell ermittelt werden. Ist $qR_g < 1$ so beschreibt $g_1(t)$ die Schwerpunktsbewegung des Polymers und man erhält für monodisperse Teilchen einen monoexponentiellen Abfall von $g_1(t)$:

$$g_1(t) = B \exp(-q^2 D t) \quad (3.22)$$

und

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = q^2 D \quad (3.23)$$

mit D: Translatorischer Diffusionskoeffizient
 B: Signal zu Rausch Verhältnis
 Γ, τ : Relaxationsrate, - zeit

Durch einen exponentiellen Fit oder eine Auftragung von $\ln(g_1(t))$ vs. t für kleine t lässt sich in diesem Fall also leicht der Diffusionskoeffizient D ermitteln. Im Allgemeinen treten aber durch Polydispersität Abweichungen vom einfach exponentiellen Abfall auf. Es wird ein z-Mittel von Exponentialfunktionen gemessen. Gelingt hierbei eine Auswertung für $g_1(t)$, bestimmt man also auch das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten D_z . Für polydisperse Proben weicht hierbei die Anfangssteigung der $\ln(g_1(t))$ vs. t Auftragung vom linearen Verlauf ab. Beim weitverbreiteten sog. Kumulantenfit wird daher die Steigung für kleine t durch ein Polynom zweiten oder dritten Grades gefittet und das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten D_z aus dem linearen Koeffizienten - dem sog. ersten Kumulanten Γ - mit Gleichung (3.23) erhalten [23]. Durch Reihenentwicklung ergibt sich:

$$\ln(g_1(t)) = -\Gamma t + \frac{\mu_2}{2} \Gamma^2 t^2 - \frac{\mu_3}{6} \Gamma^3 t^3 + \dots \quad (3.24)$$

mit: Γ, μ_2, μ_3 : Erster, zweiter und dritter Kumulant

Der Kumulantenfit gilt nur für nicht allzu weite Verteilungen, hierbei sind μ_2 und μ_3 ein Maß für die vorliegende Polydispersität.

Bei größeren Polymeren wie z.B. DNA tritt für große Winkel leicht der Fall $qR_g > 1$ ein. In diesem Limit wird die Verteilung der Diffusionskoeffizienten durch innere Bewegungen, den sog. inneren Moden, beeinflusst [19]. Eine Beschreibung erfolgt mit Hilfe von Rouse-Zimm-Moden. Ist man allerdings nur an der Schwerpunktsbewegung des Moleküls interessiert, so kann oft ein Kumulantenfit der nun breiteren Verteilung verwendet werden bzw. je nach der Größe von qR_g eine Auswertung nur für kleine Winkel erfolgen.

In den meisten Fällen zeigen Experimente, dass der ermittelte Diffusionskoeffizient D konzentrations- und winkelabhängig ist. Es wird also ein apparater Diffusionskoeffizient D_{app}

gemessen und man erhält durch Extrapolation von $c \rightarrow 0$ und $q \rightarrow 0$ den Diffusionskoeffizienten $D_{z,0}$, aus dem mit Hilfe der Stokes-Einstein Beziehung der kugeläquivalente hydrodynamische Radius R_h bestimmt werden kann:

$$R_h = \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} = \frac{k_B T}{f_{0,k}} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_{z,0}} \quad (3.25)$$

mit: $f_{0,k}$: Translatorischer Reibungskoeffizient für Kugeln bei unendlicher Verdünnung
 η : Viskosität des Lösungsmittels

Für den apparenten Diffusionskoeffizienten $D_{app}(q,c)$ gilt:

$$D_{app}(q,c) = D_{z,0} \left(1 + C \langle R_g^2 \rangle q^2\right) (1 + k_D c) \quad (3.26)$$

Hierbei ist C abhängig von Molekülgeometrie und Polydispersität [24]. Für monodisperse harte Kugeln wird $C = 0$, die Werte für C sind hierbei für flexible Polymere im Allgemeinen größer als für stäbchenförmige und für ein Polymerknäuel erhält man aus der Theorie $C = 13/75 = 0,17$.

Eine Auswertung von (3.26) erfolgt analog zu (3.15) und heißt dynamischer Zimm-Plot. Die Konstante k_D stellt einen Zusammenhang zwischen dynamischer und statischer Lichtstreuung her, es gilt [24]:

$$k_D = 2A_2 M_w - k_f \quad (3.27)$$

Die Theorie zeigt, dass sich k_f mit dem hydrodynamischen Volumen V_h ausdrücken lässt als:

$$k_f = k_{f0} \frac{V_h N_L}{M_w} \quad (3.28)$$

mit

$$V_h = \frac{4}{3} \pi R_h^3 \quad (3.29)$$

Die Konstante k_{f0} in Gleichung (3.28) ist für harte nicht von Lösungsmittel penetrierbare Kugeln größer ($k_{f0} = 7,8 - 8$) als für flexible Polymere ($k_{f0} = 2,23$ im θ – Zustand) [24].

Aus dem Verhältnis $\rho = R_g / R_h$ können Aussagen über die Molekülarchitektur getroffen werden. Für harte Kugeln erhält man theoretisch den Wert 0,775. Flexiblere Strukturen, in die Lösungsmittel penetrieren kann, zeigen größere Werte. Der Wert für Polymerknäuel liegt etwa bei $\rho = 1,3 - 1,5$ und für Stäbchen gilt theoretisch:

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{3}} \ln\left(\frac{L}{D} - 0.5\right) \quad (3.30)$$

mit: L, D: Länge und Durchmesser des Stäbchens.

Allerdings ist das Verhältnis ρ stark abhängig von der Polydispersität der Probe. Dies erschwert oft eine Aussage über die Molekülform.

Mit den drei Parametern C, k_{f0} und ρ können also Aussagen über die Molekülstruktur nur einer Probe getroffen werden, wobei diese Ergebnisse sonst oft nur durch die Abhängigkeit von R_g und R_h vom Molekulargewicht erhalten werden, hier werden also unterschiedliche Proben benötigt.

Liegen im untersuchten System mehrere Relaxationsraten vor, so ergibt sich die Korrelationsfunktion $g_1(t)$ aus der gewichteten Summe der Einzelbeiträge mit dem Wichtungsfaktor w_i [20]:

$$g_1(t) = \sum_i w_i \exp(-\Gamma_i t) \quad (3.31)$$

Für viele Prozesse kann die Summe in (3.30) durch ein Integral ersetzt werden:

$$g_1(t) = \int w(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma \quad (3.32)$$

Hier ist $w(\Gamma)$ eine kontinuierliche Verteilung von Zerfallsraten. In Gleichung (3.32) ist der Zusammenhang zwischen $g_1(t)$ und $w(\Gamma)$ durch eine Laplace Transformation gegeben.

Da reale Messungen von $g_1(t)$ immer mehr oder weniger durch Rauschen beeinflusst werden, erhält man mittels inverser Laplace Transformation innerhalb dieses experimentellen Rauschens mehrere mögliche Lösungen für $w(\Gamma)$. Zusätzlich führen kleine Unterschiede in $g_1(t)$ zu größeren Veränderungen in der Verteilung. Man bezeichnet dies in der Mathematik als „schlecht gestelltes Problem“ [20].

Eine weit verbreitete Lösungsvariante ist die Regularisierungsmethode CONTIN von Provencher [25]. Bei dieser Methode werden verschiedene Lösungen mit unterschiedlichem „Glättungsgrad“ berechnet, die alle die experimentellen Daten innerhalb des Fehlers beschreiben. Die Auswahl einer bestimmten nichtnegativen Lösung der Verteilung erfolgt hier über das Prinzip der „Sparsamkeit“ (engl. parsimony). Es wird die einfachste mögliche Lösung als richtig angesehen, da mit dieser Lösung die Daten noch richtig ausgewertet werden, jedoch eventuelle Artefakte durch die Mitauswertung von Rauschen in den experimentellen Daten am unwahrscheinlichsten sind.

Allerdings beinhaltet eine solche Lösung womöglich nicht alle Details der wahren Verteilung. Zum Beispiel kann es vorkommen, dass je nach Glättung durch CONTIN für die Verteilung ein einziger breiter Relaxationsprozess angenommen wird, obwohl in Wirklichkeit zwei nahe beieinander liegende Prozesse vorliegen.

3.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) ist eine weitverbreitete Methode zur Abbildung von Oberflächen [26]. Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie (STM) kann man mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie auch nicht leitende Oberflächen charakterisieren. Durch die Einführung des sog. Tapping-Modes gelingt die Abbildung auch von „weichen“ Proben, so dass AFM für biologische und polymere Proben gut geeignet ist.

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Spitze eines Federbalkens über die zu untersuchende Oberfläche geführt und durch das Messen der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche ein topographisches Bild der Probe erstellt. Die Messung der Auslenkung des Federbalkens erfolgt über einen Laserstrahl und eine Viersegment-Diode (Abb. 3.1).

Die zwei häufigsten Betriebsarten der Rasterkraftmikroskopie sind der Contact-Mode und der Tapping Mode. Im Contact-Mode wird der Abstand von Spitze zur Probe mittels Regulierung durch Piezoelemente konstant gehalten. Hierdurch wird zwar eine atomare Auflösung ermöglicht, jedoch werden deformierbare Proben leicht zerstört und daher wird dieser Modus vor allem für metallische Oberflächen gewählt.

Im Gegensatz zum Contact-Mode wird im Tapping-Mode der Federbalken durch ein Piezoelement zu einer Oszillation nahe seiner Resonanzfrequenz gebracht, so dass die Spitze nicht mehr im Dauerkontakt mit der Probe steht, sondern diese immer nur bei der

Abwärtsbewegung berührt. Durch Wechselwirkungen der Spitze mit der Oberfläche der Probe ändern sich sowohl Amplitude als auch Phase der Oszillation. Hierdurch erhält man sowohl topographische Informationen aus der Amplitudenänderung analog zum Contact-Mode, als auch Informationen über die Materialeigenschaften aus der Phasenverschiebung.

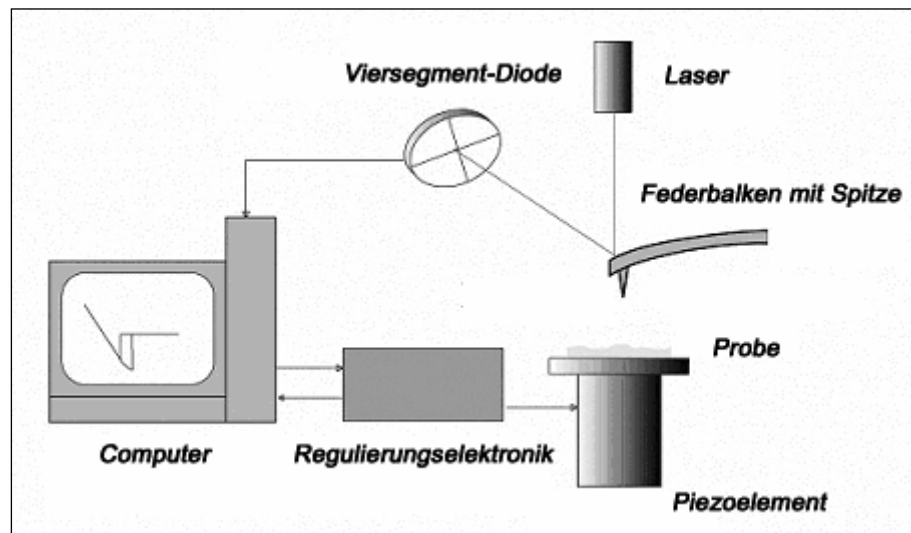


Abb. 3.1: Schematische Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops

3.3 Charakterisierung von Polyelektrolyten

3.3.1 Allgemeine Eigenschaften

Polyelektrolyte sind Polymere, die in polaren Lösungsmitteln in Polyionen und Gegenionen dissoziieren können. Damit vereinen sie die Eigenschaften von Polymeren und Elektrolyten, jedoch ergeben sich ihre Eigenschaften nicht einfach aus der Summe ihrer Charakteristika sondern aus einem komplexen Wechselspiel. Das führt dazu, dass bis heute nicht alle Eigenschaften der Polyelektrolyte vollständig erklärt sind.

Abweichungen der Ergebnisse für Polyelektrolyte von dem Verhalten neutraler Polymere bezeichnet man oft als Polyelektrolyt-Effekt [1]. So beobachtet man z.B. für Polyelektrolyte das unerwartete Phänomen, dass die reduzierte Viskosität mit fallender Konzentration zunimmt, um dann bei sehr geringen Konzentrationen wieder abzufallen. Außerdem treten Polyelektrolyt-Effekte bei der statischen und dynamischen Lichtstreuung auf, wie in Kap. 3.3.1 und 3.3.2 beschrieben.

Allgemein lassen sich alle Polyelektrolyt-Effekte durch Salzzugabe weitestgehend unterdrücken, da die zugefügten Ladungen zu einer Abschirmung der Polyionladungen führen und deren Verhalten an das Verhalten neutraler Polymerer annähern.

Allerdings liegen Polyelektrolyte im Gegensatz zu niedermolekularen Elektrolyten nie vollständig dissoziiert vor. Ein Teil der im Festkörper undissoziierten Gegenionen ist in Lösung an das Polyion kondensiert. Die Gegenionen bleiben beweglich, diffundieren dabei aber gekoppelt mit dem Makroion.

Im Manning-Modell werden Polyelektrolyte als unendlich lange Stäbe beschrieben, auf denen Ladungen gleichmäßig mit dem Abstand d verteilt sind [27]. Zum Ladungsausgleich liegt die gleiche Zahl an punktförmigen Gegenionen in der Umgebung des Makroions vor. Die Bjerrum-Länge l_B gibt den Abstand zweier Ladungen an, bei dem sich die thermische Energie der Ladungen und deren elektrostatische Wechselwirkung gerade ausgleichen und legt damit den minimalen kritischen Ladungsabstand fest:

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (3.32)$$

Nach Manning kondensieren bei $d < l_B$ Gegenionen an das Polyion bis der effektive Ladungsabstand wieder der Bjerrum-Länge entspricht. Ist f der Anteil an kondensierten Gegenionen, so ergibt sich für den Dissoziationsgrad $(1-f)$:

$$1 - f = \frac{d}{l_B} \quad (3.33)$$

Für Wasser ($\epsilon_r = 80$) bei 25°C ist die Bjerrum-Länge $l_B = 7,1 \text{ \AA}$. Nimmt man für eine Monomereinheit des Polyions beispielsweise $d = 2,5 \text{ \AA}$ an, erhält man einen Dissoziationsgrad von 35%.

3.3.2 Statische Lichtstreuung

Die Moleküle einer verdünnten Lösung neutraler Polymere unterhalb der Überlapp-Konzentration liegen im Allgemeinen stochastisch und ohne Orientierung zueinander vor. In diesem Fall erhält man für den Strukturfaktor keinen Bragg-Peak und es gilt $S_{\text{inter}}(q) = 1$.

Allerdings haben zahlreiche Experimente [1] gezeigt, dass für verdünnte wässrige und salzfreie Lösungen von Polyelektrolyten Maxima in der Streukurve zu beobachten sind. Es

ist also davon auszugehen, dass sich durch die weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen eine gitterähnliche Struktur der Makroionen zueinander ausbildet. Dabei koexistieren in der Lösung meist diese strukturierten Bereiche mit höherer Polyelektrolytkonzentration mit anderen Bereichen geringerer Konzentration, d.h. es liegt keine homogene Verteilung der Polyionen in der Lösung vor. Durch die Zugabe von Salz kann durch die von den zugefügten Ladungen ausgehende Abschirmung der Wechselwirkungen zwischen den Polyelektrolyten eine Gitterorientierung unterdrückt werden. Statische Lichtstreuexperimente an Polyelektrolyten sollten also mit Fremdsalzzugabe erfolgen, so dass man nach (3.15) die gewollten molekularen Kenngrößen erhält.

3.3.3 Dynamische Lichtstreuung

Bei ausreichend hoher Salzkonzentration verhalten sich flexible Polyelektrolyte in der dynamischen Lichtstreuung wie ungeladene Polymere. Monodisperse Makroionen zeigen einen monoexponentiellen Abfall und es lässt sich zeigen, dass der hieraus erhaltene Diffusionskoeffizient D nur diffusiven Charakter hat und mit der Stokes-Einstein Beziehung der hydrodynamische Radius analog zu ungeladenen Polymeren ermittelt werden kann.

Der Grund hierfür ist, dass durch den großen Überschuss an Salzladungen die Ladungen des Polyelektrolyten stark abgeschirmt werden. Bei geringerer Salzkonzentration werden die Ladungen nicht mehr vollständig abgeschirmt und es treten Ladungseffekte auf. Ab einem Ladungsverhältnis von etwa $\lambda = c_p / c_s = 1$ mit c_p und c_s der Ladungskonzentrationen von Polyelektrolyt und Fremdsalz, also bei einem Unterschuss der Salzladungen tritt neben dem Diffusionssignal D ein Signal mit deutlich kleinerem Diffusionskoeffizienten D_s der sog. Slow-Mode auf (Abb 3.2) [28]. Außerdem wird D deutlich schneller, man bezeichnet den schnelleren Prozess als Fast-Mode D_f .

In salzfreier Lösung führt die Kopplung der Bewegung der schnellen Gegenionen mit der des langsamen Polyelektrolyten zu einer Beschleunigung des Polyelektrolyten. Der gemessene Diffusionskoeffizient D_f beinhaltet hier neben dem diffusiven Teil eine beschleunigende Komponente des elektrischen Feldes, welches durch den Polyelektrolyten selbst und deren Gegenionen aufgebaut wird. Es ist deshalb nicht möglich unter diesen Bedingungen den rein diffusiven Diffusionskoeffizienten direkt zu messen und einen hydrodynamischen Radius zu bestimmen. Aus diesem Grund und dem Auftreten des Slow-Modus erfolgt eine Polyelektrolytcharakterisierung im Allgemeinen bei hoher Salzkonzentration.

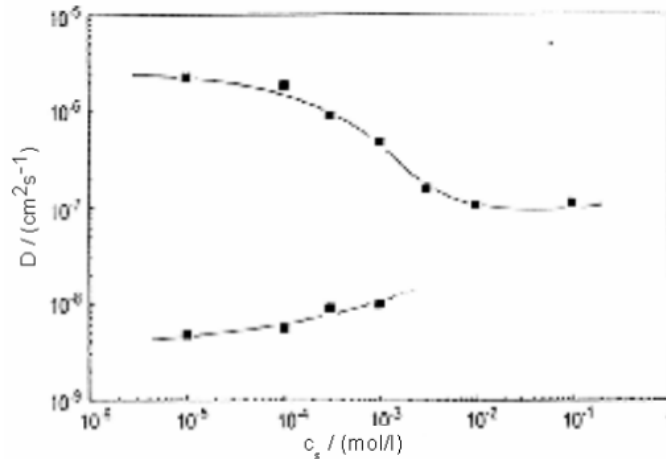


Abb. 3.2: Diffusionskoeffizienten von quaternisiertem Poly(2-vinylpyridin) in Abhängigkeit von der Fremdsalzkonzentration, aus [28]

Die Ursache für das Auftreten des Slow-Modes ist bis heute nicht vollständig verstanden, vermutlich sind aber intermolekulare Wechselwirkungen der Polyelektrolyte für die Bildung größerer diffusiver Domänen verantwortlich.

3.4 Polyelektrolyt-Bürsten

Anstelle der Erforschung linearer flexibler Polymerketten stehen heute im Fokus des Interesses immer häufiger Moleküle mit verzweigter Architektur. Beispiele hierfür sind sternförmige Polymere, Dendrimere, Dendrons [29], die an eine flexible Hauptkette gebunden sind, oder auch bürstenförmige Polymere [30,31].

Bei den bürstenartigen Anordnungen treten hierbei in der Forschung unter dem gleichen Namen „Bürstenpolymer“ sehr unterschiedliche Strukturen auf. So werden oft zweidimensionale Bürstenstrukturen untersucht, bei denen Polymerketten dicht auf eine flache Oberfläche gepackt werden [10]. Unter Polymerbürsten versteht man auch den ähnlichen Fall, dass die Seitenketten an kugelförmige Kolloidteilchen angebracht werden und man so ein dreidimensionales Objekt mit Bürstenstruktur an der Oberfläche erhält [32].

Die in dieser Arbeit ausschließlich vorkommende Bürstenstruktur besteht hingegen aus einem zylindrischem Molekül, an dessen polymerer Hauptkette dicht gepackt Seitenketten gebunden sind, so dass eine der Flaschenbürste ähnliche Struktur erhalten wird (Abb. 3.3). Der Begriff Bürstenpolymer soll in dieser Arbeit ausschließlich für den letztgenannten Fall der zylindrischen Bürstenstruktur verwendet werden.

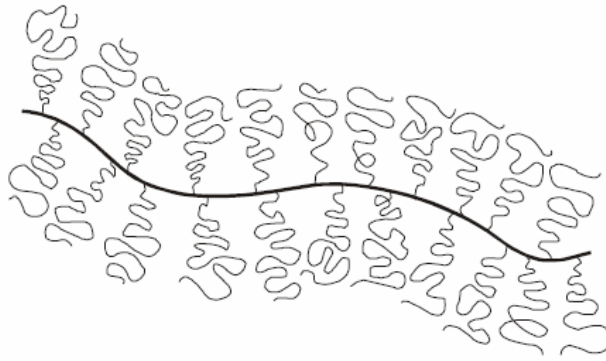


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau eines zylindrischen Bürstenpolymers, aus [34]

3.4.1 Synthese

Generell werden zur Synthese von Polyelektrolyt-Bürsten zunächst die entsprechenden ungeladenen Polymerbürsten dargestellt und anschließend mit Ladungen versehen. Zur Synthese dieser kammförmigen Polymere stehen prinzipiell drei mögliche Wege zur Auswahl.

Zwei der Methoden haben gemein, dass zuerst die Hauptkette synthetisiert wird und danach die Seitenketten gebildet werden.

Bei der „grafting from“ Variante wird die Hauptkette mit funktionellen Einheiten versehen und hiervon werden dann z.B. per ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) Seitenketten von dem Rückgrat wachsen gelassen.

Bei der „grafting onto“ Methode hingegen stellt man zunächst die Seitenketten isoliert von der Hauptkette her und propft diese danach an die Hauptkette.

Für beide Methoden erhält man eine leicht kontrollierbare Größe des Polymerrückgrats, jedoch ist die Kontrolle der Ppropfdichte der Seitenketten schwierig.

Die in dieser Arbeit verwendeten Bürstenpolymere wurden mit der „grafting through“ bzw. Makromonomermethode hergestellt [33]. Bei dieser Variante werden zunächst die Seitenketten dargestellt, mit einer vinylischen Funktionseinheit versehen und anschließend die Makromonomere zu dem Bürstenpolymer polymerisiert. Man erhält hierdurch eine Ppropfdichte von 100% und eine gleichförmige Seitenkettenlänge. Allerdings ist es zur Synthese von größeren Hauptkettenlängen nötig, die Polymerisation der Makromonomere in hoch konzentrierter Lösung frei radikalisch durchzuführen. Deshalb wird eine relativ breite Verteilung für die Hauptkettenlänge erhalten und es ist oft eine anschließende Fraktionierung nötig.

Für die hier verwendeten NaPSS-Bürstenpolymere werden zunächst mit anionischer Polymerisation Polystyrol Seitenketten hergestellt, mit einer weiteren Styroleinheit funktionalisiert und anschließend diese Makromonomere frei radikalisch homopolymerisiert. Anschließend an eine Fraktionierung der Bürstenpolymere nach ihrer Hauptkettenlänge, werden diese sulfoniert und als Natriumsalz der Sulfonsäure isoliert.

Die hier beschriebene Synthese wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Schmidt, Universität Mainz, durchgeführt und das Produkt freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

3.4.2 Eigenschaften

Im Vergleich zu linearen Polyelektrolyten zeigen zylindrische Polyelektrolyt-Bürsten eine deutlich geringere effektive Ladungsdichte [10] und damit einen höheren Anteil an kondensierten Gegenionen. Diese Eigenschaft zeigt sich auch in der Lichtstreuung salzfreier Lösungen. In der statischen Lichtstreuung wird auch in salzfreier verdünnter Lösung oft kein Strukturpeak beobachtet und in der dynamischen Lichtstreuung erfolgt das Auftreten des Slow-Modes erst bei deutlich höheren Ladungsverhältnissen von Polyelektrolyt zu eingesetztem Salz [10, 34, 35].

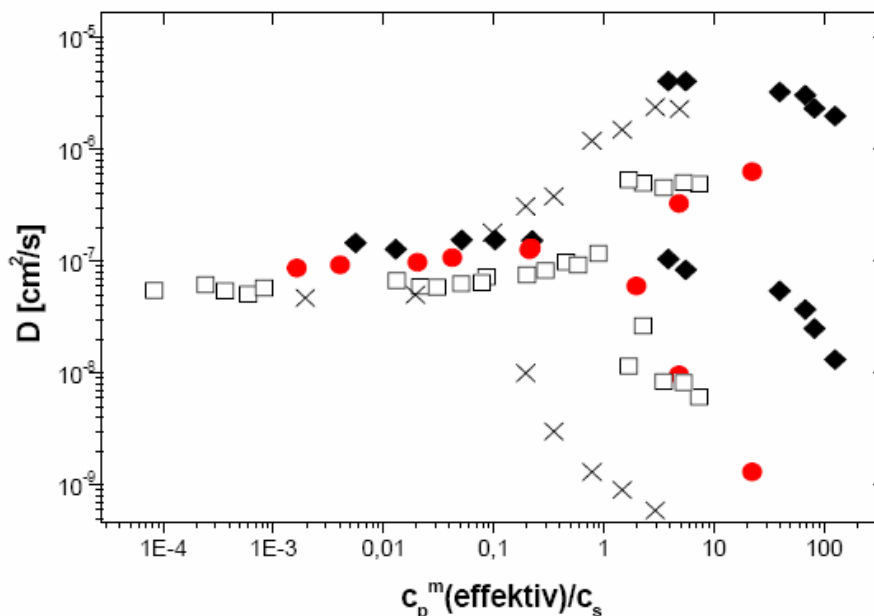


Abb. 3.4: Diffusionskoeffizient D , bzw. D_f und D_s in Abhängigkeit der effektiven Ladungskonzentration des Polyelektrolyten zur Salzkonzentration; Kreuze: linearer Polyelektrolyt; andere Symbole: quaternisierte Poly(vinylpyridin)-Bürsten, aus [34]

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Polyelektrolyt-Bürsten

Vor der Untersuchung ihres Assoziationsverhaltens mit organischen Gegenionen sollen die verwendeten Polyelektrolyt-Bürsten mittels Lichtstreuung und Rasterkraftmikroskopie untersucht werden, so dass mögliche Änderungen der molekularen Eigenschaften bei Gegenionzugabe beobachtet werden können.

4.1.1 Statische und Dynamische Lichtstreuung

In der dynamischen Lichtstreuung ist in den Relaxationsverteilungen einer salzfreien Lösung des NaPSS-Bürstenpolymers bei kleinen Winkeln nur ein Diffusionssignal zu beobachten (Abb. 4.1). Bei höheren Winkeln tritt neben diesem Signal ein kleineres Rotationsdiffusionssignal auf, worauf weiter unten eingegangen wird. Auch zeigen die gemessenen Korrelationsfunktionen keine Stufen. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass hier kein Slow-Mode (Kap. 3.3.3) auftritt. Dieses lässt sich im stark verdünnten Konzentrationsbereich (0,01 – 0,05 g/l) durch die im Vergleich zu linearen Polyelektrolyten deutlich kleinere effektive Ladungsdichte der Polyelektrolyt-Bürsten erklären. Hier tritt der Slow-Mode und die Anhebung des Fast-Modus in der Regel erst bei höheren Ladungsverhältnissen $\lambda = c_p / c_s$ auf (Kap. 3.4). Daher gelingt eine Charakterisierung auch in „salzfreier“ Lösung (Die Salzkonzentration beträgt für vollentionisiertes Reinstwasser etwa 10^{-5} mol/l [28]).

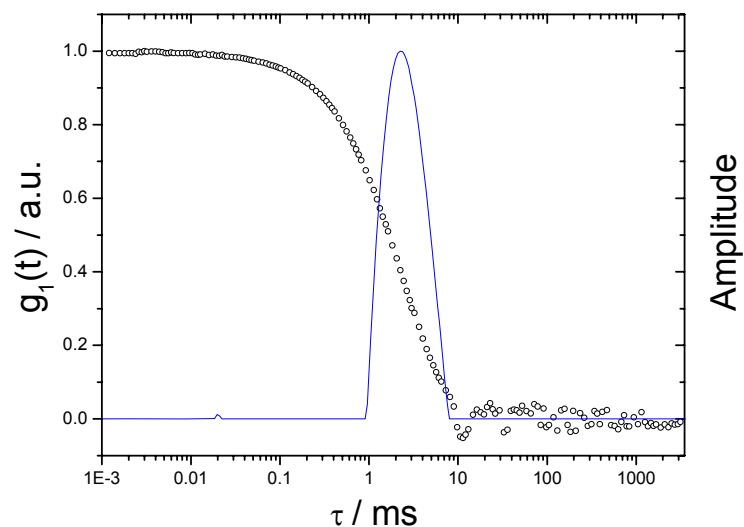


Abb. 4.1: Feldautokorrelationsfunktion $g_1(t)$ und Relaxationsratenverteilung aus CONTIN-Analyse von $g_1(t)$; NaPSS-Bürstenpolymer, $c = 0.01$ g/l in salzfreiem Wasser, Streuwinkel $\theta = 40^\circ$

Dennoch wurde eine 0,01 molare NaCl-Lösung als Lösungsmittel gewählt. Hierdurch wird sichergestellt, dass der erhaltene Diffusionskoeffizient rein diffusiven Charakter hat und im Hinblick auf die statische Lichtstreuung intermolekulare Strukturbildung vermieden wird. Die Ladungskonzentration des Polymers beträgt bei der höchsten gewählten Konzentration unter Annahme vollständiger Sulfonierung und Dissoziation der Ladungen $2,4 \times 10^{-4}$ mol/l, sie liegt also deutlich unter der gewählten Salzkonzentration.

Man erhält gegen den Trend in Abb. 3.2 bei einer Polymerkonzentration von 0,01 g/l für eine salzfreie Lösung einen kleineren Diffusionskoeffizienten ($D = 5,36 \times 10^{-8}$ cm²/s) als für eine 0,01 mol/l NaCl-Lösung ($D = 5,85 \times 10^{-8}$ cm²/s). Dieses Ergebnis würde zwar die intuitive Erwartung erfüllen, dass ein Polyelektrolyt bei Salzzugabe wegen der Abschirmung kleiner wird, widerspricht aber der Theorie der beschleunigten Diffusion bei kleinerem Salzgehalt (Kap. 3.3.3).

Alle Proben wurden zur Entfernung von Staub mehrfach filtriert. Absorptionsspektren zeigen, dass hierbei kein Substanzverlust auftritt.

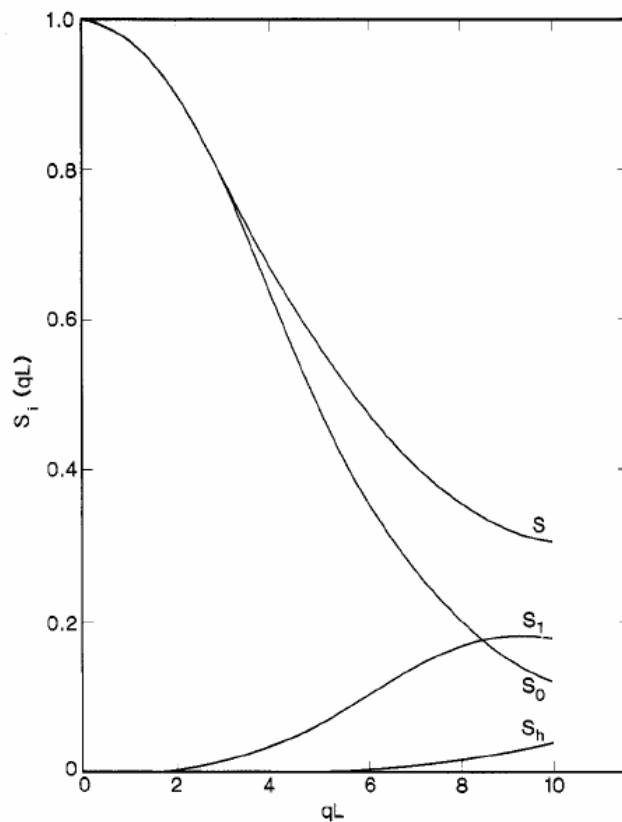


Abb. 4.2: Beiträge der dynamischen Struktur Faktoren $S_i(qL)$ zur Gesamtstreuintensität S ; S_0 ist die Intensität des translatorischen Parts, S_1 die Intensität der Rotationsdiffusion und S_h die Summe der Intensitäten der übrigen Komponenten, aus [19]

Nach Pecora tritt in der Streuintensität optisch anisotroper rigider Stäbchen bei $qL \geq 2$ neben der Translationsdiffusion ein Beitrag des Rotationsdiffusionskoeffizienten auf (siehe Abb. 4.2) [19]. Der Beitrag beträgt bei $qL = 5,2$ etwa 12% und bei $qL = 10$ etwa 58%.

Im Gegensatz zu Gleichung (3.22) erhält man für monodisperse Stäbchen:

$$g_1(t) = S(q, t) = S_0(qL) \exp(-q^2 D t) + S_1(qL) \exp[-(q^2 D + 6\theta_D)t] + \dots \quad (4.1)$$

mit L: Länge des Stäbchen

$S_i(qL)$: Beitrag der Translation ($i=0$) und Rotation ($i=1$)

θ_D : Rotationsdiffusionskoeffizient ($[s^{-1}]$)

Für polydisperse steife Stäbchen unter Annahme einer Schulz-Flory Verteilung gilt:

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{(m+3)(m+2)}{(m+1)^2} \frac{L_w^2}{12} \quad (4.2)$$

mit

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{m} \quad (4.3)$$

Der Trägheitsradius $\langle R_g \rangle_z$ der verwendeten Polyelektrolyt-Bürsten ist in 0,01 molarer NaCl-Lösung 60,1 nm (siehe unten) und die Polydispersität, bestimmt durch GPC-Messungen des ungeladenen Vorgängers der NaPSS-Bürste, $M_w/M_n = 1,5$. Mit Gleichungen (4.2) und (4.3) erhält man hiermit eine Konturlänge von $L = 140$ nm. Daher liegt für die hier durchgeführten Experimente qL zwischen 0,9 bei einem Streuwinkel von 30° und 3,5 bei 150° .

Analog zur theoretischen Erwartung wird in den mit einer CONTIN-Analyse erhaltenen Relaxationszeitenverteilungen neben dem Translationssignal ab einem Winkel von etwa 60° ($qL = 1,8$) ein zweites Signal der Rotationsdiffusion mit geringerem Gewicht und kleinerer Relaxationszeit ermittelt (siehe Abb. 4.3).

Wegen der hohen Salzkonzentration ist es sicher auszuschließen, dass es sich hierbei um einen Polyelektrolyt-Effekt handelt. Auch die Gewichtsanteile der Signale in der Verteilung ähneln den oben genannten Erwartungen. Bei einem Streuwinkel von 150° ($qL = 3,5$) ist der gemessene Beitrag der Rotationsdiffusion an der Verteilung 14,3%.

In Abb. 4.4 sind die Relaxationsraten Γ für den rotatorischen und translatorischen Teil der Diffusion gegen das Quadrat des Streuvektors q aufgetragen. Es wird deutlich, dass es aus diesen Daten nicht möglich ist, den Rotationsdiffusionskoeffizienten θ_D durch die Extrapolation von Γ für $q \rightarrow 0$ sicher zu ermitteln ($\Gamma_{\text{rot}}(q \rightarrow 0) = 6\theta_D$).

Zu beachten ist hierbei auch, dass für die ersten fünf Datenpunkte ($\theta = 60-100^\circ$) von Γ_{rot} das Gewicht des Rotationssignals an der Verteilung unter 3% beträgt und damit die hieraus erhaltenen Werte nicht sehr zuverlässig sind. Das Abfallen von Γ_{rot} mit ansteigendem Streuwinkel ist allerdings nicht zu verstehen. Für innere Moden der Diffusion ist allgemein eine q^3 Abhängigkeit zu erwarten und für das Rotationssignal von Stäbchen auch experimentell nachgewiesen [36].

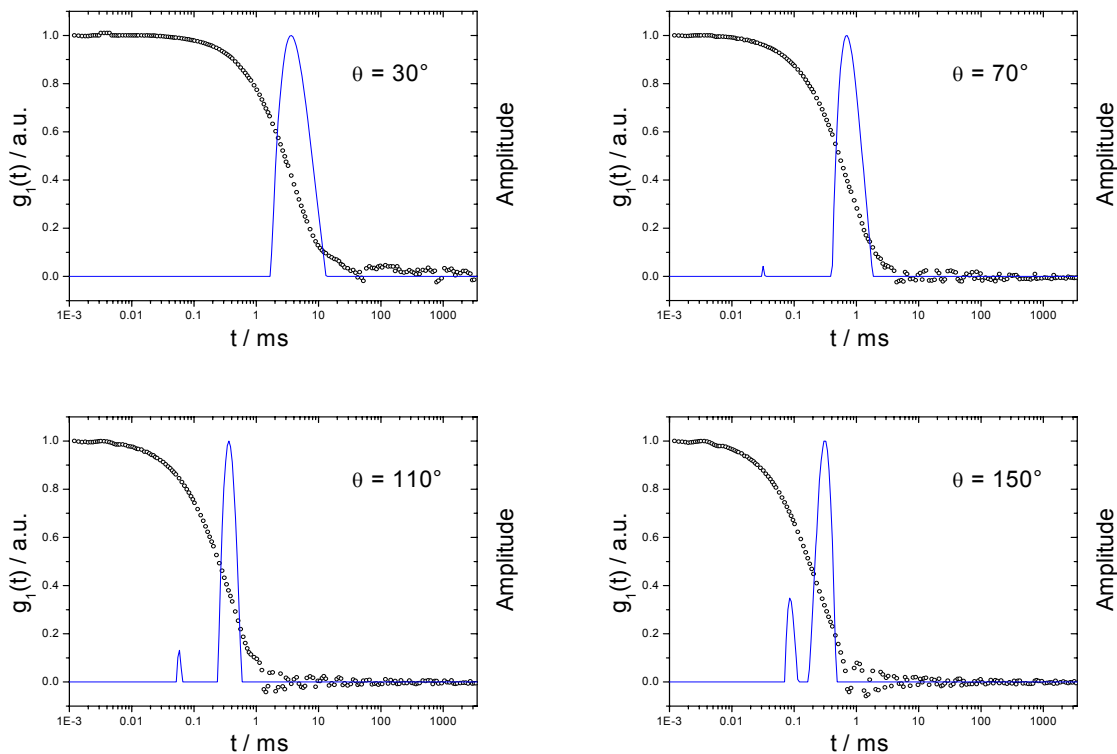


Abb. 4.3: Feldautokorrelationsfunktionen und Relaxationsratenverteilungen bei unterschiedlichen Streuwinkeln, NaPSS-Bürstenpolymere, $c = 0,05$ g/L in 0,01 molarer wässriger NaCl-Lösung

Durch die lineare Extrapolation von Γ_{rot} unter Verwendung der Ergebnisse der Streuwinkel $\theta = 110-150^\circ$ erhält man für $\Gamma_{\text{rot}}(q \rightarrow 0)$ etwa $6\theta_D = 20000$ s $^{-1}$ und damit eine Relaxationszeit von $(6\theta_D)^{-1} = 50$ μ s. Pecora [37] ermittelt für eine superhelikale Plasmid-DNA mit 2311 Basenpaaren einen Wert von 84 μ s bei einer Konzentration von 0,103 g/L. Die untersuchte DNA hat hierbei eine Länge von 230 nm und einen Diffusionskoeffizienten der Translation

von $5,9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ und ist damit in der Molekülgröße dem in dieser Arbeit verwendeten NaPSS-Bürstenpolymeren ähnlich.

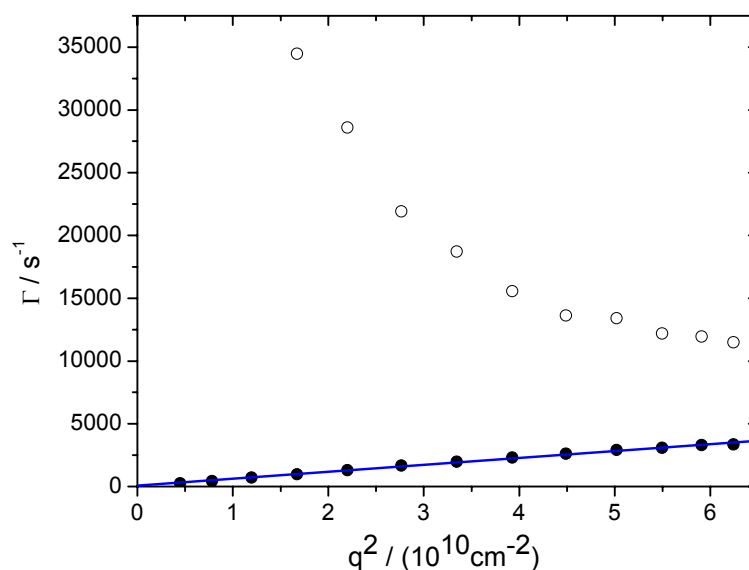


Abb 4.4: Relaxationsraten aus CONTIN-Analyse; offener Kreis: Rotation, geschlossener Kreis: Translation, NaPSS-Bürstenpolymere, $c = 0,05 \text{ g/L}$ in $0,01$ molarer wässriger NaCl-Lösung

Für das hier untersuchte System ist allerdings der translatorische Diffusionskoeffizient entscheidend. Bei hohen Winkeln zeigt das aus der CONTIN-Analyse erhaltene Translationssignal für große Winkel kleinere Werte als aus der Γ gegen q^2 Auftragung zu erwarten wäre (Abb. 4.5). Die Anwesenheit des Rotationssignals verschlechtert also die Auflösung des Translationssignals. Es handelt sich hierbei höchstwahrscheinlich um ein Artefakt des CONTIN-Fits, da es für ein solches Abknicken physikalisch keine Erklärung gibt. Eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten gelingt aber dennoch aus der Steigung für kleine Winkel.

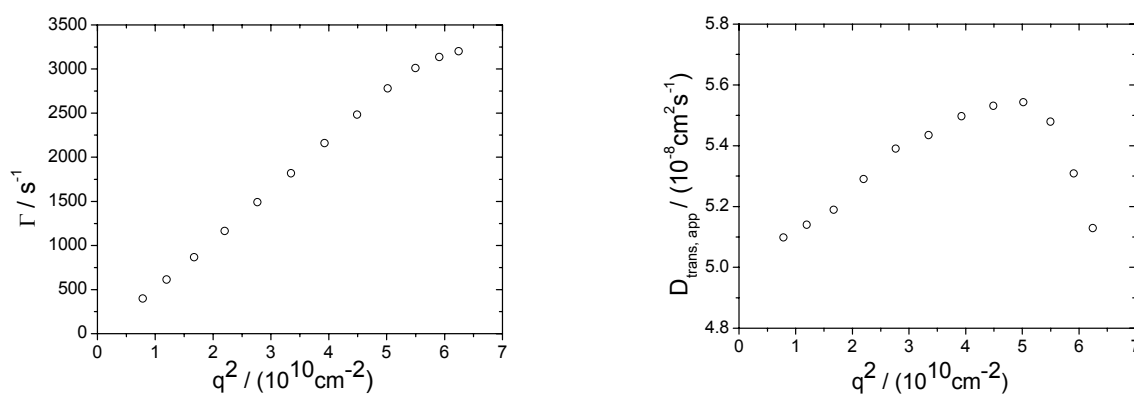


Abb. 4.5: CONTIN-Auswertung: Relaxationsrate und Diffusionskoeffizient des Translationssignals, NaPSS-Bürstenpolymere, $c = 0,01 \text{ g/L}$ in salzfreier Lösung

Da die CONTIN-Analyse wegen des auftretenden Rotationssignals nicht über alle Winkel konsistente Ergebnisse für den Diffusionskoeffizienten liefert, wurde außerdem eine Auswertung nach der Kumulantenmethode [23] und ein biexponentieller Fit durchgeführt.

Auch der Kumulantenfit bestätigt indirekt die Aussage, dass bei hohen Winkeln ein weiteres Signal in den Autokorrelationsfunktionen anwesend ist. Der Fit mit einem Polynom zweiten Grades zeigt bei hohen Winkeln eine stärkere Abweichung vom linearen Verlauf (Abb. 4.6).

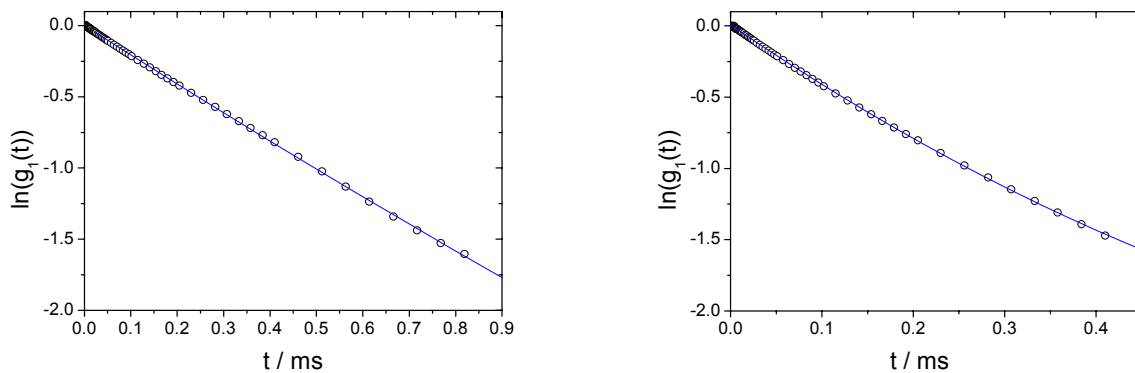


Abb. 4.6: Kumulantenfit zweiten Grades von $g_1(t)$, NaPSS-Bürstenpolymere, $c = 0,05$ g/L in 0,01 molarer wässriger NaCl-Lösung, Streuwinkel links $\theta = 90^\circ$, rechts $\theta = 150^\circ$

Im Gegensatz zur CONTIN-Auswertung erhält man durch den Kumulantenfit über alle Winkel hinweg einen linearen Verlauf der Winkelabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (Abb. 4.8). Wählt man für die Kumulantenanalyse die maximale Anzahl an Kanälen der Korrelationsfunktion, so erhält man für den auf den Winkel null extrapolierten Diffusionskoeffizienten konsistente Werte mit der CONTIN-Analyse kleiner Winkel.

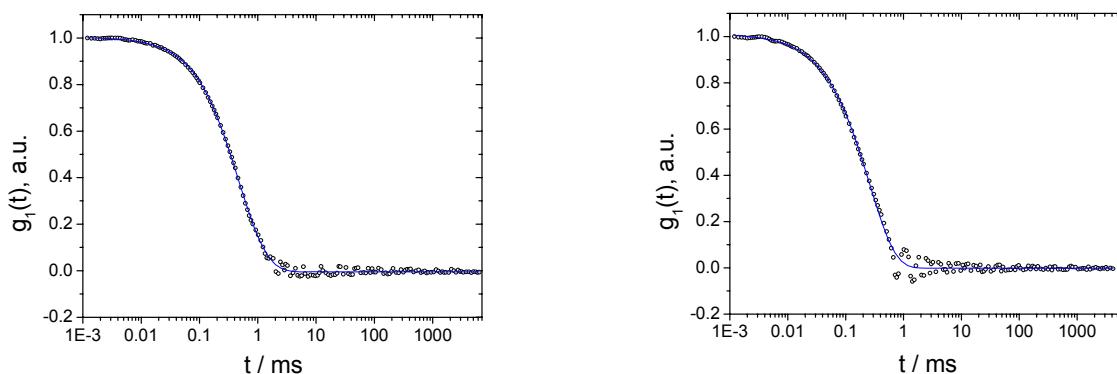


Abb. 4.7: Biexponentieller Fit von $g_1(t)$, NaPSS-Bürstenpolymere, $c = 0,05$ g/L in 0,01 molarer wässriger NaCl-Lösung, Streuwinkel links $\theta = 90^\circ$, rechts $\theta = 150^\circ$

Zusätzlich zur CONTIN-Auswertung und dem Kumulantenfit wurden die Korrelationsfunktionen biexponentiell angenähert (Abb. 4.7). Hierbei ist zu beachten, dass Polydispersitätseffekte bei dieser Fitprozedur nicht berücksichtigt werden. Der biexponentielle Fit ist generell vor allem für monodisperse Prozesse geeignet, wird hier aber trotzdem versucht, da die Polydispersität der verwendeten Bürstenpolymere relativ gering ist. Wie in Abb. 4.7 gezeigt, lassen sich die gemessenen Korrelationsfunktionen gut biexponentiell annähern. Dies gilt auch für größere Winkel, bei denen das Rotationssignal anwesend ist.

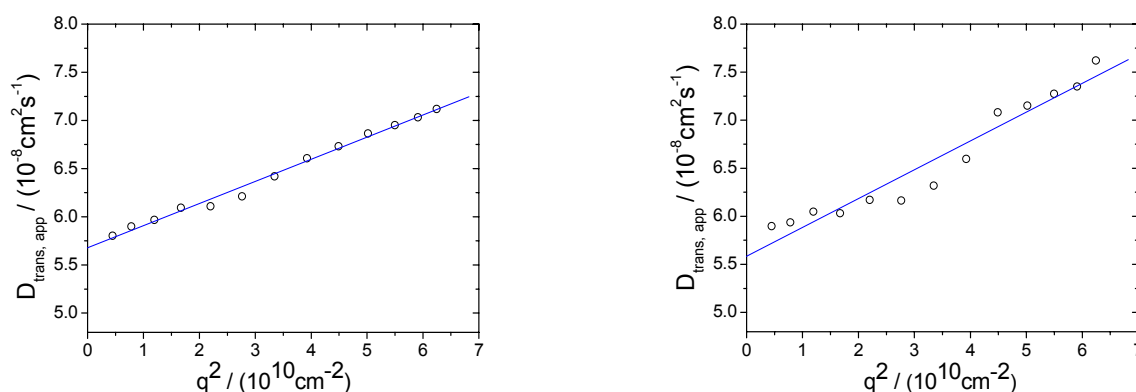


Abb. 4.8: Winkelabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, links: Kumulantenauswertung, rechts: Biexponentieller Fit, gleicher Datensatz, NaPSS-Bürstenpolymere, $c = 0,05$ g/L in 0,01 molarer wässriger NaCl-Lösung

Die Auftragung des apparenten Diffusionskoeffizienten gegen q^2 zeigt für denselben Datensatz etwas größere Abweichungen vom linearen Verlauf als der Kumulantenfit, führt aber zum gleichen Ergebnis der Extrapolation auf Winkel null (Abb. 4.8).

Aufgrund dieser Ergebnisse wird im Laufe dieser Arbeit für die weitere Charakterisierung mit Dynamischer Lichtstreuung hauptsächlich der Kumulantenfit als Auswertemethode verwendet.

In Abb. 4.9 und Abb. 4.10 ist die Konzentrationsabhängigkeit von dynamischer und statischer Lichtstreuung der untersuchten NaPSS-Bürstenpolymere gezeigt. Die entsprechenden Ergebnisse finden sich in Tab. 4.1.

Aus dem statischen Zimm-Plot erhält man einen relativ kleinen aber positiven zweiten Virialkoeffizienten A_2 , wohingegen die Konzentrationsabhängigkeit der apparenten Diffusionskoeffizienten eine deutlich negative Steigung aufweist. Wird aus den ermittelten

Daten mit Hilfe der Gleichungen (3.27) bis (3.29) der Parameter k_{f0} berechnet, so erhält man mit $k_{f0} = 146$ einen zu hohen, physikalisch unsinnigen Wert.

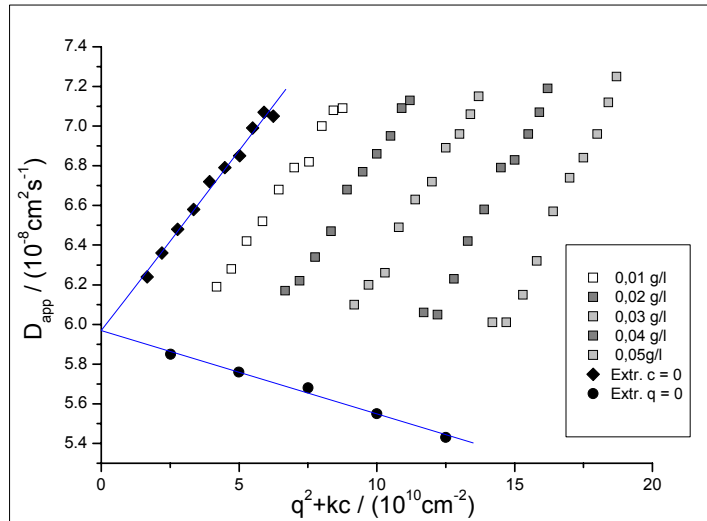


Abb. 4.9: Dynamischer Zimm-Plot, Kumulantenanalyse, NaPSS-Bürstenpolymere, $c = 0,01$ g/L - $c = 0,05$ g/L in 0,01 molarer wässriger NaCl-Lösung

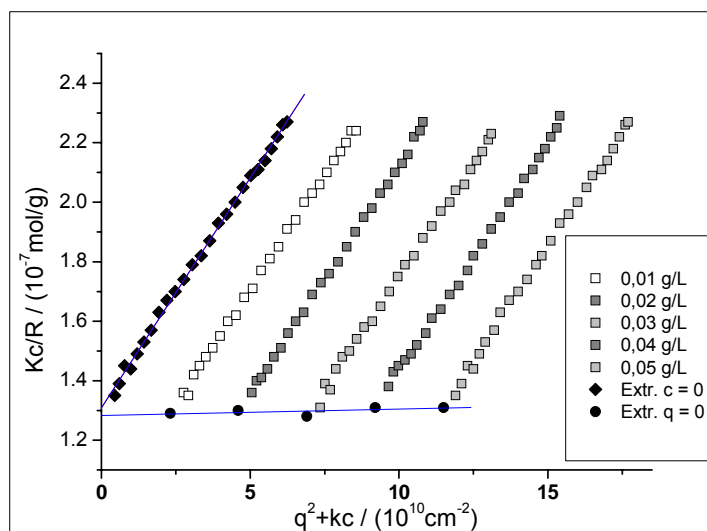


Abb. 4.10: Statischer Zimm-Plot, NaPSS-Bürstenpolymer, $c = 0,01$ g/L - $c = 0,05$ g/L in 0,01 molarer wässriger NaCl-Lösung

Polymerkonz.	Salzkonz.	$D_{app} / (\text{cm}^2/\text{s})$	R_g / nm	R_h / nm	$\rho = R_g / R_h$	$M_w / (\text{g/mol})$
0,01 g/l	-	$5,36 \times 10^{-8}$	-	40,0	-	-
0,05 g/l	0,01 mol/l	$5,43 \times 10^{-8}$	59,5	39,5	1,51	-
0,01 g/l	0,01 mol/l	$5,85 \times 10^{-8}$	60,1	36,7	1,64	-
Extr. $c = 0$	0,01 mol/l	$5,97 \times 10^{-8}$	60,1	35,9	1,67	$7,81 \times 10^6$

Tab 4.1: Ergebnisse der dynamischen und statischen Lichtstreuung, NaPSS-Bürstenpolymere, $dn/dc = 0,168 \text{ cm}^3/\text{g}$ (siehe Kap. 6.1) in 0,01 molarer NaCl-Lösung

Der Zusammenhang der Konzentrationsabhängigkeit von statischer und dynamischer Lichtstreuung ist also nicht eindeutig. In Abb. 4.11 sind Trägheitsradius und hydrodynamischer Radius als Funktion der Konzentration aufgetragen. Hierbei zeigt der Trägheitsradius R_g keinen eindeutigen Verlauf, die Abweichung ist aber kleiner 2%. Im Gegensatz hierzu zeigt R_h in diesem Konzentrationsbereich einen deutlichen Anstieg mit wachsender Konzentration von etwa 10%.

Anhand der Ergebnisse der statischen Lichtstreuung ist es wahrscheinlich, dass die Molekülgröße im gewählten Konzentrationsbereich weitgehend unabhängig von der Konzentration ist. Für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gibt es dabei aber keine Erklärung. Es ist möglich, dass die gegenüber der statischen Streuung schlechter aufgelöste Winkelabhängigkeit zu einer fehleranfälligen Extrapolation auf den Winkel null führt.

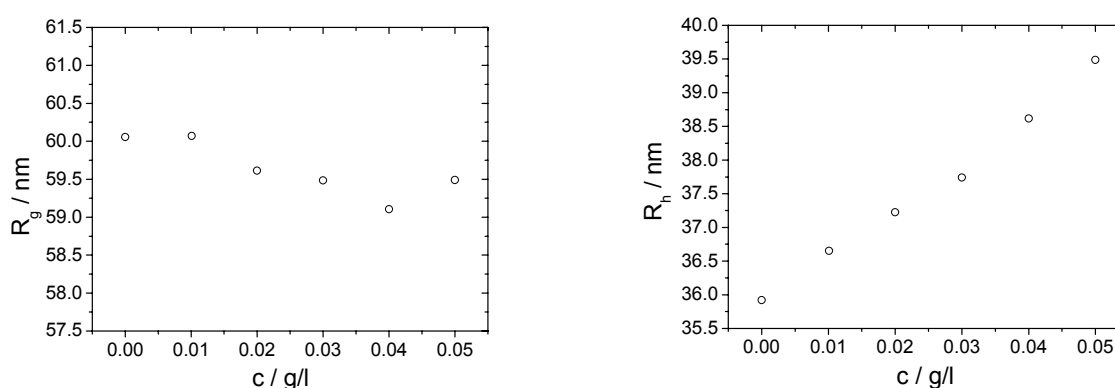


Abb. 4.11: Konzentrationsabhängigkeit von R_g und R_h , NaPSS-Bürstenpolymer in 0,01 mol/l NaCl

Im Gegensatz zur Konzentrationsabhängigkeit erhält man aus der Winkelabhängigkeit der dynamischen Lichtstreuung ein physikalisch vernünftiges Ergebnis für den Parameter $C = 0,08$. Aufgrund der kompakten und unflexiblen Struktur der Polyelektrolytbürste ist ein Wert für C zwischen 0, dem Wert harter Kugeln, und 0,17, dem Wert für flexible Ketten, sinnvoll.

Aus dem Verhältnis $\rho = R_g / R_h = 1,67$ kann man mit einer Konturlänge von etwa $L = 140$ nm und Gleichung (3.30) einen ungefähren Durchmesser des Bürstenpolymers von $D = 7,6$ nm bestimmen. Allerdings gilt Gleichung (3.30) nur für monodisperse Stabmoleküle.

$A_2 / (\text{mol cm}^3/\text{g}^2)$	C	$k_D / (\text{cm}^3/\text{g})$	k_{f0}
$2,78 \times 10^{-5}$	0,08	-1760	146

Tab 4.2: Weitere Parameter aus der dynamischen und statischen Lichtstreuung

4.1.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Wie schon aus vorangehenden Arbeiten [35] bekannt, gelingt die Abbildung einzelner Moleküle von zylindrischen Polyelektrolytbürsten durch Rasterkraftmikroskopie im getrockneten Zustand auf Glimmer (engl. mica). Der semiflexible Charakter der Polyelektrolytbürsten ist gut daran zu erkennen, dass die Moleküle mehr oder weniger gebogen auf der Glimmeroberfläche vorliegen (Abb. 4.12).

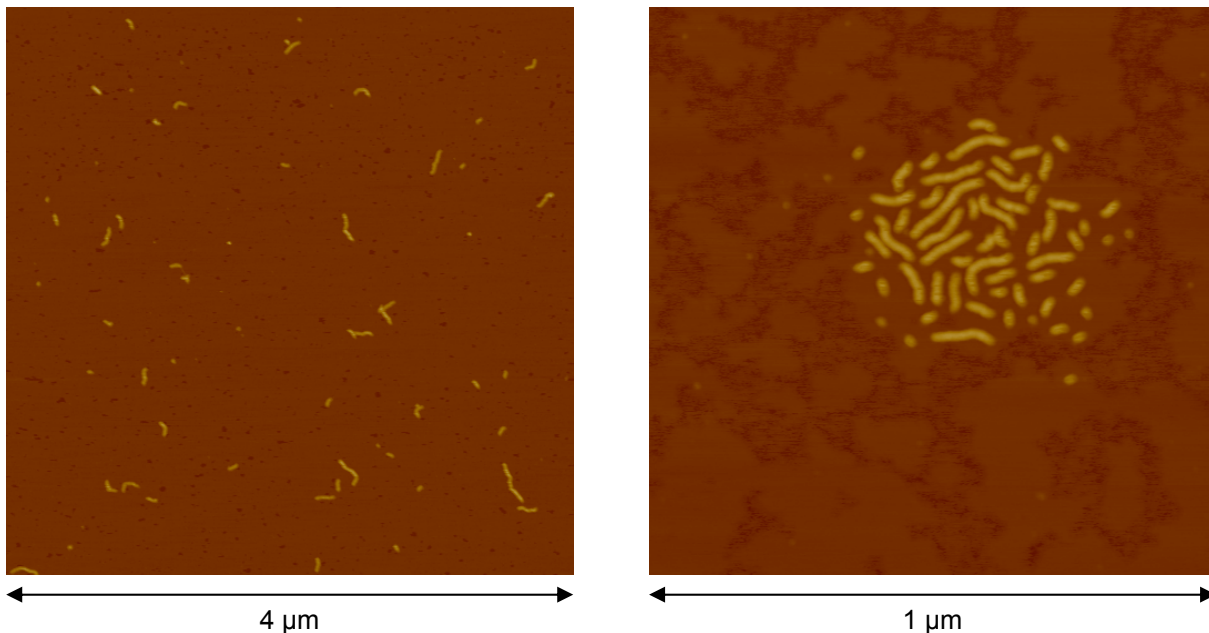


Abb. 4.12: Rasterkraftmikroskopie: Höhenbilder von NaPSS-Bürstenpolymeren, Tapping-Mode, Schleuderbeschichtung, $c = 0,01$ g/l

Während neutrale Polymerbürsten auf Glimmer Filme bilden, führt die Ladungsabstoßung zwischen den Polyelektrolytbürsten dazu, dass die Moleküle verstreut und bevorzugt getrennt voneinander auf der Oberfläche vorhanden sind.

In der rechten Abbildung ist gut zu erkennen, dass die geladenen Bürstenpolymere nicht dazu neigen, sich zu überlappen, sondern sich vor allem parallel und senkrecht zueinander anordnen. Diese Orientierungen sind für zwei geladene Stäbchen energetisch begünstigt. Vereinzelt auftretende Überlappungen der Polyelektrolyte können durch die Schleuderbeschichtung erklärt werden, da es aufgrund der Lichtstreuerggebnisse keine Hinweise gibt, dass in Lösung Aggregate vorliegen.

Die Auswertung der AFM-Bilder (Tab. 4.3) zeigt, dass die NaPSS-Bürsten auf der Glimmeroberfläche deutlich breiter als hoch sind. Dieses Ergebnis lässt sich durch die attraktive Wechselwirkung zwischen Polyelektrolyt und geladener Glimmeroberfläche erklären.

Höhe / nm	Breite / nm	L_w / nm	L_n / nm	L_w / L_n
3,5	29	119	83	1,43

Tab. 4.3: Auswertung von AFM-Höhenbildern, 116 einzelne Moleküle, L_w und L_n bezeichnen das Gewichts- und Zahlenmittel der Länge der Moleküle entlang der Hauptkette

Entsprechend ihrer Synthese durch die Makromonomer-Methode (siehe Kap. 3.4) erhält man für die Ergebnisse von Höhe und Breite der NaPSS-Bürsten eine relativ enge Verteilung, die Größe der Bürstenpolymere ist also entlang der Hauptkette relativ gleichförmig. Im Gegensatz hierzu liegt eine breitere Verteilung der Längen der Moleküle vor, die ebenfalls synthesebedingt ist. Die freie radikalische Polymerisation der Makromomere führt zu einer weiten Verteilung der Hauptkettenlängen und auch durch anschließende Fraktionierungen wird verständlicherweise nicht die geringe Polydispersität von Biopolymeren oder anionisch polymerisierten Makromolekülen erreicht.

Die aus den AFM-Abbildungen erhaltene Konturlänge ist etwas kleiner als der oben aus dem Trägheitsradius abgeschätzte Wert von $L_w = 140$ nm. Eine Erklärung hierfür wäre eine Längenkontraktion durch die Wechselwirkung mit der Glimmeroberfläche oder die Unzulässigkeit von Gleichung (4.2), da die Bürstenmoleküle semiflexibel sind.

4.2 Komplexierungsversuche mit organischen Gegenionen

4.2.1 Allgemeines

Das Komplexierungsverhalten der NaPSS-Bürstenpolymere in wässriger Lösung mit drei organischen Gegenionen wird mit UV-VIS Spektroskopie, Lichtstreuung und Rasterkraftmikroskopie untersucht. Allgemein sollen bei diesen Untersuchungen die Eigenschaftsänderung von Polyelektrolyt und Gegenion durch das Zusammengeben beider ermittelt werden, um damit Rückschlüsse auf die Bildung von Komplexen oder Aggregaten zu ziehen. Hierbei ist der wichtigste zu untersuchende Parameter das Ladungsverhältnis von Polyelektrolyt zu Gegenion $\lambda = c_p / c_s$ mit c_p der molaren Ladungsträgerkonzentration der NaPSS-Bürste unter Annahme von vollständiger Sulfonierung und Dissoziation und c_s der Ladungskonzentration des zugesetzten Gegenions.

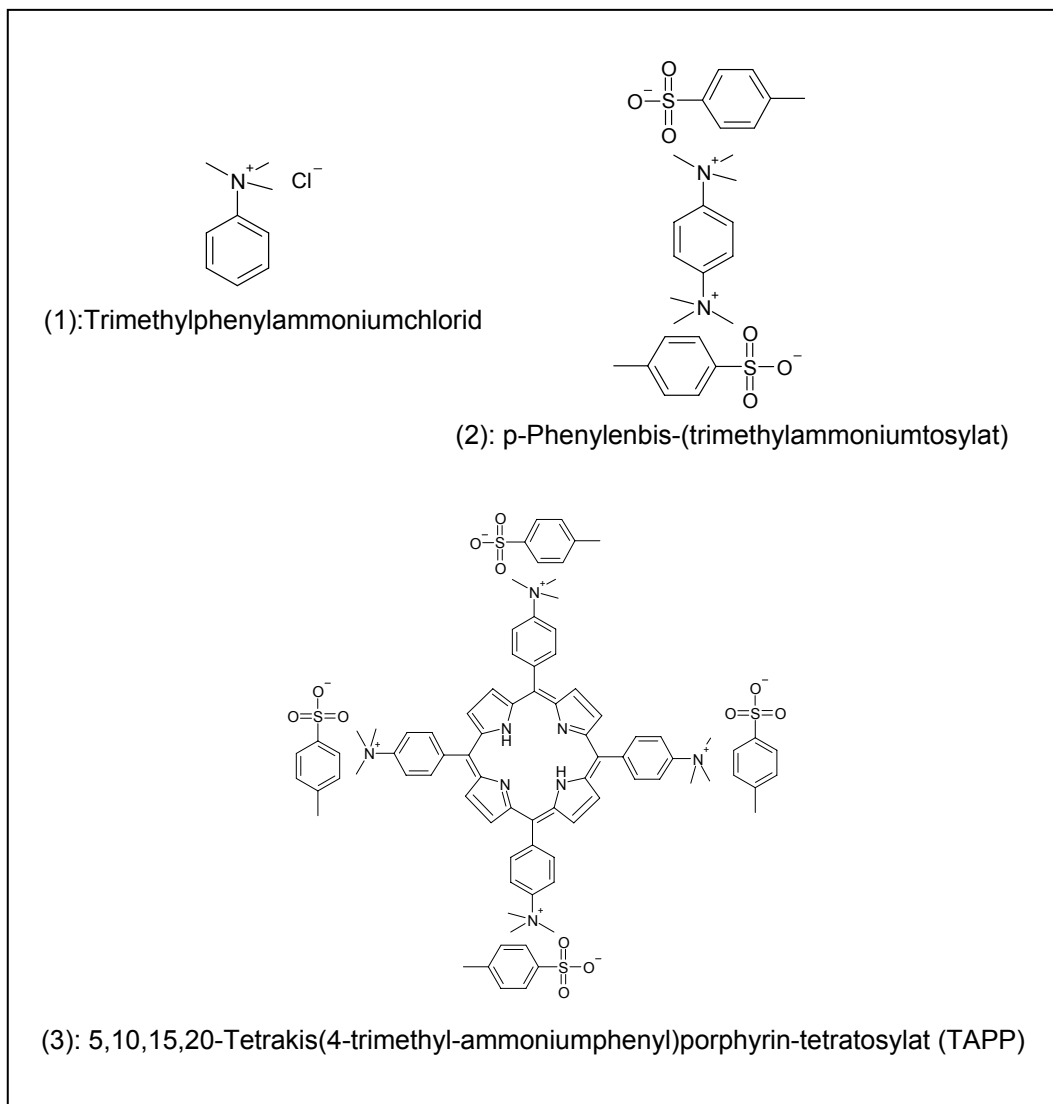


Abb. 4.13: In dieser Arbeit verwendete Gegenionen

Im folgenden Text soll der Begriff Gegenion im Allgemeinen für die zugesetzten organischen Gegenionen stehen und nicht für die Natriumionen, die als Gegenionen der NaPSS Moleküle weiterhin in der Lösung vorliegen.

Die Gegenionen wurden so ausgewählt, dass sie möglichst unflexibel sind und tragen daher bevorzugt aromatische Grundgerüste (Abb. 4.13).

Alle drei Gegenionen haben gemein, dass sie positive quaternisierte Methylammoniumgruppen in direkter Nachbarschaft eines aromatischen Systems besitzen. Daher sind die Ladungen sowohl chemisch stabil, da die Moleküle keine Hofmann-Eliminierung eingehen können, als auch unabhängig vom vorliegenden pH-Wert.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Ergebnisse von der Zahl der Ladungen wurden einfach, zweifach und vierfach geladene Gegenionen gewählt. Da das zweifach geladene Gegenion kommerziell nicht erhältlich ist, wurde es im Laufe dieser Arbeit synthetisiert (siehe Kap. 6.2).

Während die ersten beiden Verbindungen farblos sind, ist das vierfach geladene Porphyrin TAPP ein roter Farbstoff und daher eignet sich hier neben der Lichtstreuung und AFM auch die Absorptionsspektroskopie zur Untersuchung der Wechselwirkung des Gegenions mit dem Polyelektrolyten. Allerdings limitieren Absorption und Fluoreszenz des Farbstoffs die Anwendung der Lichtstreuung für dieses System (siehe Kap. 4.2.4).

Für alle drei Gegenionen treten bei den Komplexierungsexperimenten Filtrationsverluste bei der Probenpräparation für die Lichtstreuung auf. Hier werden die Proben durch Zusammengabe von Stammlösungen beider Komponenten in 0,01 molarer NaCl-Lösung präpariert und anschließend mehrfach filtriert. Neben den durch UV-VIS Spektroskopie messbaren Substanzverlusten werden die Filtrationsprobleme in ungewöhnlichen Konzentrationsabhängigkeiten der statischen Streuintensität sichtbar, wenn die gewählten Polymerkonzentrationen getrennt angesetzt und filtriert werden. Die Tatsache, dass bei Anwesenheit der Gegenionen während der Filtration Substanzverluste eintreten, obwohl dieses Problem bei den reinen Polyelektrolyt-Lösungen nicht auftritt, kann beispielsweise durch eine Aggregatbildung bzw. eine Verschlechterung der Löslichkeit in Wasser durch partielle Neutralisation des Polyelektrolyten erklärt werden.

Zur Lösung dieses Problems werden für alle drei Gegenionen die Stammlösungen der Komponenten getrennt filtriert und zusammengegeben. Absorptionsspektren zeigen, dass hierbei weder für die NaPSS-Bürsten noch für die Gegenionen Filtrationsverluste vorliegen. mit dieser Methode ist es auch möglich eventuell entstehende größere Aggregate zu beobachten, die bei einer Filtration verloren gehen würden.

In den folgenden Untersuchungen mit statischer Lichtstreuung wurde auf die Bestimmung des Brechungsindexinkrements dn/dc für das System NaPSS und zugesetztes Gegenion verzichtet. Alle Werte für die optische Konstante wurden mit dem dn/dc Wert für den Polyelektrolyten berechnet und haben keinen absoluten Wert. Eine Bestimmung des Molekulargewichts kann deshalb nicht erfolgen, wohl aber der Trägheitsradius ermittelt werden, der zunächst von größerem Interesse ist.

Bevor das Verhalten der NaPSS-Bürsten in Anwesenheit der Gegenionen untersucht werden kann, muss sichergestellt werden, dass nicht schon Lösungen der Gegenionen Aggregate zeigen. Deshalb werden im für folgende Versuche verwendeten Konzentrationsbereich Proben der Gegenionen in 0,01 molaren NaCl-Lösungen mit der dynamischen Lichtstreuung vermessen. Für alle drei Gegenionen sind im Winkelbereich von 30° - 150° keine Korrelationsfunktionen messbar. Es ist also davon auszugehen, dass die Gegenionen für sich unter diesen Bedingungen nicht aggregieren.

4.2.2 Trimethylphenylammoniumchlorid

Das einfach geladene Trimethylphenylammoniumchlorid (1) wird zunächst im Ladungsverhältnis 1:1 ($\lambda = 1$) dem Polyelektrolyten zugesetzt.

In der dynamischen Lichtstreuung erhält man hierbei sehr ähnliche Autokorrelationsfunktionen und Relaxationsverteilungen für den Polyelektrolyten allein und mit dem Gegenion im Verhältnis $\lambda = 1$ (Abb. 4.14).

Auch die Auswertung der Winkelabhängigkeit von dynamischer und statischer Lichtstreuung führt zu sehr ähnlichen Ergebnissen für den hydrodynamischen Radius und den Trägheitsradius (Tab. 4.4).

Polymerkonz.	Salzkonz.	$\lambda = c_p / c_s$	$D_{app} / (cm^2/s)$	R_g / nm	R_h / nm	$\rho = R_g / R_h$
0,05 g/l	0,01 mol/l	1,03	$5,45 \times 10^{-8}$	61,3	39,3	1,56

Tab. 4.4: Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung, NaPSS-Bürstenpolymere und Trimethylphenylammoniumchlorid

Diese Ergebnisse legen nahe, dass Trimethylphenylammoniumchlorid die molekularen Eigenschaften des Bürstenpolymeren nicht entscheidend verändert. Wie unten beschrieben treten Änderungen der Größe des Polyelektrolyten für die beiden anderen Gegenionen schon bei einem höherem Ladungsverhältnis als $\lambda = c_p / c_s = 1$, also bei geringerer Zugabe des Gegenions auf.

Es wird deshalb vermutet, dass Trimethylphenylammoniumchlorid auch bei einem größeren Ladungsüberschuss neben dem möglichen Salzeffekt keine Änderung der Molekülgröße bewirkt.

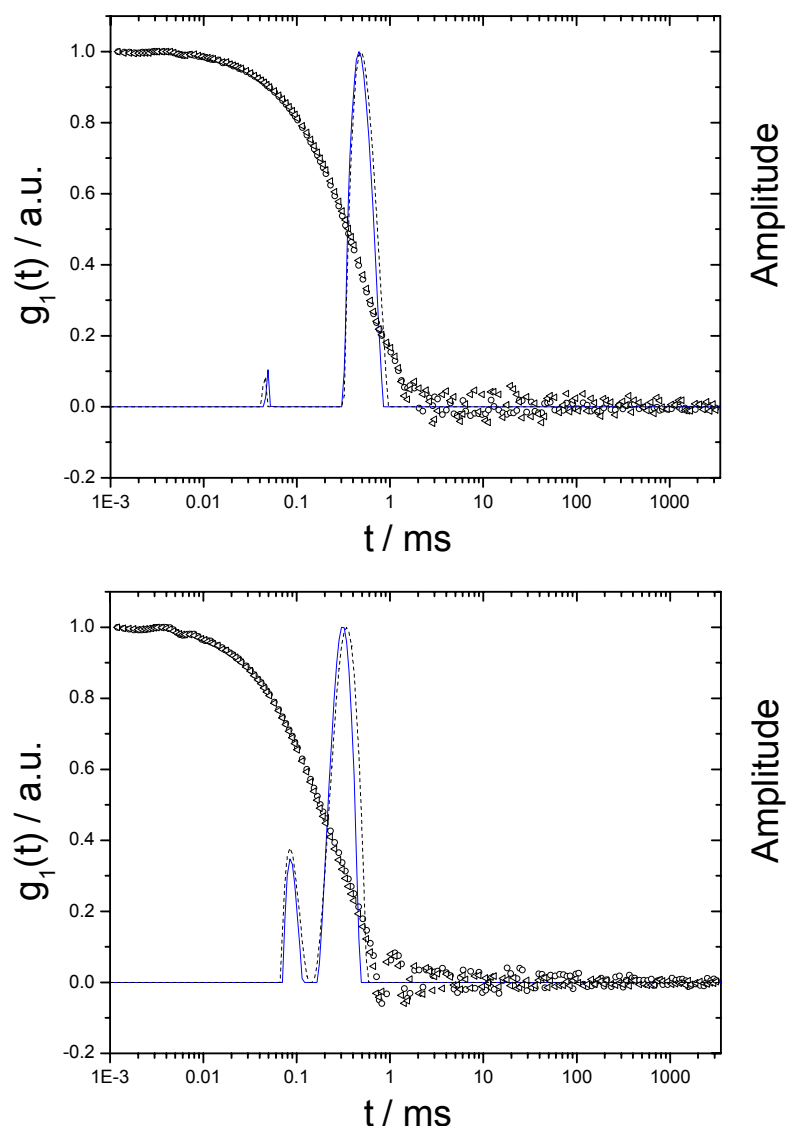


Abb. 4.14: Korrelationsfunktion und Ratenverteilung von NaPSS $c = 0,05$ g/l und NaPSS $c = 0,05$ g/l plus Gegenion (1) $\lambda = 1$ in 0,01 mol/l NaCl; Kreis bzw. blau durchgezogen: NaPSS; Dreieck bzw. schwarz gestrichelt: NaPSS plus Gegenion oben: $\theta = 90^\circ$, unten: $\theta = 150^\circ$

Unter Salzeffekt soll hier verstanden werden, dass natürlich durch Zugabe des Gegenions bei konstanter NaCl Konzentration die Gesamtsalzkonzentration etwas erhöht wird und deshalb durch die zusätzliche Abschirmung die Größe des Polyelektrolyten in Lösung beeinflusst werden kann. Zu beachten ist hierbei, dass der hydrodynamische Radius der NaPSS-Bürste bei $c = 0,01$ g/l von 40 nm in annähernd salzfreier Umgebung auf 36,7 nm in 0,01 molarer NaCl-Lösung fällt, also eine Veränderung von etwa 10% eintritt. In dem hier beschriebenen Experiment ($\lambda = 1$) ist die Konzentration des einfach geladenen Gegenions $2,4 \times 10^{-4}$ mol/l.

Die Salzkonzentration wird bei Zugabe des Gegenions also um etwa 2% erhöht. Es ist verständlich, dass diese kleine Änderung der Abschirmung die Größe des Polyelektrolyten unter den ohnehin schon hohen Salzbedingungen kaum verändert.

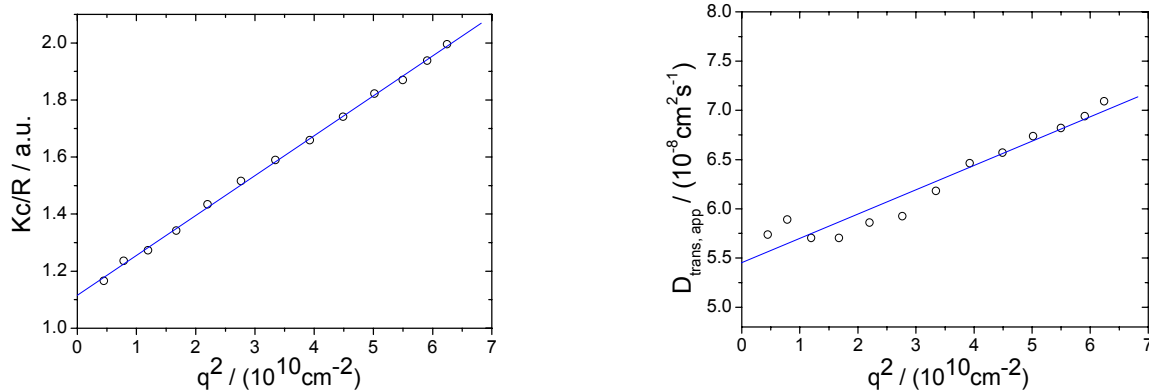


Abb. 4.15: Winkelabhängigkeit der Lichtstreuendaten, Auswertung durch Kumulantenfit, NaPSS-Bürstenpolymer $c = 0,05 \text{ g/l}$, Trimethylphenylammoniumchlorid $\lambda = 1$ in $0,01 \text{ mol/l NaCl}$

Außerdem wird aus diesem Ergebnis deutlich, dass das Gegenion Trimethylphenylammoniumchlorid neben dem nicht auftretenden Salzeffekt auch keine weiteren Effekte auf die Molekülgröße des Bürstenpolymeren wie z.B. intermolekulare oder intramolekulare Verbrückungen ausübt. Während eine Ladungsverknüpfung von dem einfach geladenen Molekülen sicher nicht zu erwarten ist, könnte man sich dennoch vorstellen, dass durch eventuelle hydrophobe Effekte oder π - π -stacking von aromatischen Systemen die Zugabe dieses Gegenions die Größe der Polymerbürste ändert, dieses ist aber zumindest im Rahmen der Messgenauigkeit nicht der Fall.

4.2.3 p-Phenylbis-(trimethylammoniumtosylat)

Im Gegensatz zu Trimethylphenylammoniumchlorid weist das Gegenion p-Phenylbis-(trimethylammoniumtosylat) zwei Ladungen in para-Stellung eines aromatischen Systems auf und es wird deshalb erwartet, dass das Gegenion zur Ladungsverbrückung befähigt ist.

Für das Ladungsverhältnis 1:1 ($\lambda = 1$) wird bei einer Polymerkonzentration von $0,05 \text{ g/l}$ ein deutlich kleinerer Trägheitsradius von $R_g = 50 \text{ nm}$ und ein hydrodynamischer Radius von $R_h = 34 \text{ nm}$ gemessen. Die Probenpräparation erfolgt hierbei in der Lichtstreuöküvette unter verschiedener Reihenfolge der Komponentenzugabe. Zuerst wird eine kleine Menge filtrierte Lösungsmittel vorgelegt und dann nacheinander entweder zuerst die Polymerstammösung oder die Gegenionstammösung zugegeben. Hiermit soll abgeschätzt

werden, ob die auftretende Veränderung eventuell durch irreversible Prozesse hervorgerufen wird. Wie in Tab. 4.5 gezeigt, erhält man für beide beschriebenen Abfolgen nahezu identische Ergebnisse und es kann daher gefolgert werden, dass die Größenänderung nicht irreversibel z.B. bei Zugabe des ersten Tropfens erfolgt.

Abfolge der Zugabe	$\lambda = c_p / c_s$	$D_{app} / (\text{cm}^2/\text{s})$	R_g / nm	R_h / nm	$\rho = R_g / R_h$
Polymer \rightarrow Gegenion	1,06	$6,37 \times 10^{-8}$	49,8	33,6	1,48
Gegenion \rightarrow Polymer	0,88	$6,36 \times 10^{-8}$	49,5	33,7	1,47

Tab. 4.5: Ergebnisse der Lichtstreuung von NaPSS $c = 0,05 \text{ g/l}$ und Gegenion (2) in $0,01 \text{ mol/l NaCl}$

Es handelt sich hier also um eine deutliche Verkleinerung des Radius der NaPSS-Bürstenpolymere, die sich wegen der geringen Konzentrationsabhängigkeit des Trägheitsradius der NaPSS Moleküle unter den Salzbedingungen nicht auf einen Konzentrationseffekt zurückführen lässt. Die Ergebnisse für das einfach geladene Gegenion (1) zeigen außerdem, dass die Zugabe von Ladungen entsprechend dem Ladungsverhältnis $\lambda = 1$ keinen nennenswerten Abschirmungseffekt und damit Größeneffekt bewirkt.

Hier muss also ein Mechanismus eintreten, durch den die Gegenionen das Schrumpfen der Polyelektrolyt-Bürsten hervorrufen. Denkbar ist es, dass die zweiwertigen organischen Ionen das Bürstenpolymer intramolekular verknüpfen und damit deren Größe reduzieren. Beim Austausch von kondensierten Natriumionen gegen Gegenion (2) könnte das Gegenion Seitenketten des Bürstenpolymers elektrostatisch miteinander verbinden, so dass das gesamte Molekül etwas zusammenschrumpft. Die beobachtete Größenänderung beträgt etwa 16,5%. Auch nach einigen Tagen erhält man für die gemessenen Radien in etwa die gleichen Werte. Die gemessene Größe scheint also nicht zeitabhängig zu sein.

Anschließend soll nun die Abhängigkeit der Größenordnung vom Ladungsverhältnis λ untersucht werden. Entgegen den Erwartungen tritt die relativ starke Größenänderung von 16,5% nur bei etwa $\lambda = 1$ auf. Sowohl für größere Werte von λ , also für einen Unterschuss an Gegenionen, als auch für einen Überschuss erhält man wiederum Radien, die in etwa der Größe der Polyelektrolyt-Bürste ohne zugesetzten Gegenionen entsprechen (Tab. 4.6 und Abb. 4.16).

Den Verlauf für $\lambda > 1$ könnte man dadurch erklären, dass eine gewisse Schwellenkonzentration ($1 < \lambda < 2$) des Gegenions existiert, ab welcher das Gegenion die Bürste zusammenschrumpfen lässt, bzw. die Verkleinerung messbar wird. Es ist jedoch ungewöhnlich, dass über einen sehr großen Bereich keine Veränderung messbar ist und dann die Größe in einem relativ kleinen Bereich stark abfällt.

$\lambda = c_p / c_s$	$D_{app} / (\text{cm}^2/\text{s})$	R_g / nm	R_h / nm	$\rho = R_g / R_h$
0,23	$5,27 \times 10^{-8}$	58,9	40,7	1,45
0,49	$5,28 \times 10^{-8}$	59,6	40,6	1,47
1,06	$5,84 \times 10^{-8}$	49,8	33,6	1,48
1,98	$5,19 \times 10^{-8}$	60,7	41,3	1,47
8,55	$5,15 \times 10^{-8}$	62,1	41,6	1,49

Tab. 4.6: Lichtstreuergebnisse, NaPSS $c = 0,05 \text{ g/l}$ und Gegenion (2) in $0,01 \text{ mol/l NaCl}$

Noch ungewöhnlicher ist allerdings der Bereich $0 < \lambda < 1$. Hier liegen Messungen für einen doppelten und vierfachen Ladungsüberschuss des Gegenions gegenüber dem Polyelektrolyten vor. Eine größere Zugabe von Gegenion als im Verhältnis 1:1 bewirkt, dass der Radius wieder dem des ursprünglichen Polyelektrolyten ähnelt.

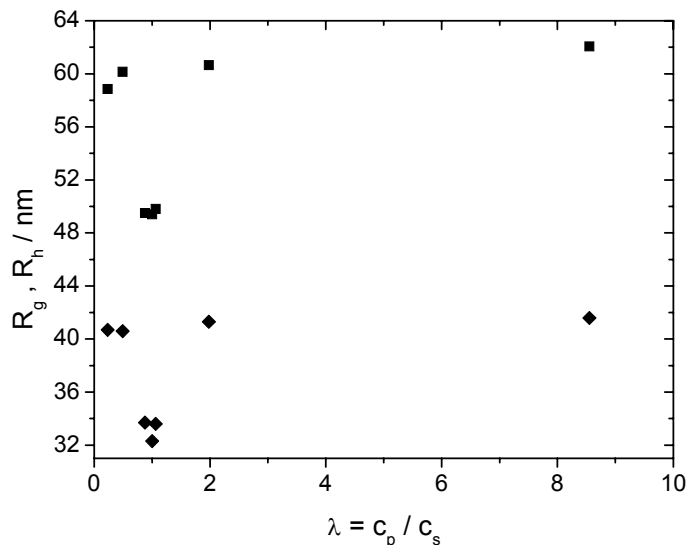


Abb. 4.16: Abhängigkeit von R_g (Quadrate) und R_h (Rauten) von λ , NaPSS $c = 0,05 \text{ g/l}$ und Gegenion (2) in $0,01 \text{ mol/l NaCl}$

Zunächst liegt die Vermutung nahe, dass der große Überschuss an zugesetzten Ladungen durch dessen Abschirmung die Größe des Polyelektrolyten beeinflusst. Im Fall $\lambda = 0,23$ ist die Ladungskonzentration des Gegenions $1,03 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, die Salzkonzentration wird also um 10% erhöht. Generell ist aber durch eine Erhöhung der Konzentration von Ladungsträgern in der Lösung eine Reduktion der Größe des Polyelektrolyten zu erwarten. Hier erhält man durch größere Ladungszugabe aber wieder eine Vergrößerung.

Denkbar wäre es, dass die Verknüpfung innerhalb der Bürsten nur bei dem stöchiometrischen Ladungsverhältnis ($\lambda = 1$) stattfindet, eine plausible Erklärung hierfür fehlt aber. Zu einem Verständnis sind weitere Untersuchungen der Struktur des Komplexes z.B. durch Kleinwinkelstreuexperimente notwendig.

Außerdem deuten die Messungen darauf hin, dass das zweifach geladene Gegenion wie schon Gegenion (1) unter diesen hohen Salzbedingungen nicht in der Lage ist, Aggregate von Polyelektrolyt-Bürsten durch intermolekulare Verknüpfung zu bilden. Auch bei hohen Gegenionenkonzentrationen ist kein Ausfallen von möglichen Aggregaten zu beobachten und die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung zeigen in der Zimm Auftragung für alle gemessenen Werte von λ keine Krümmung (Abb. 4.17).

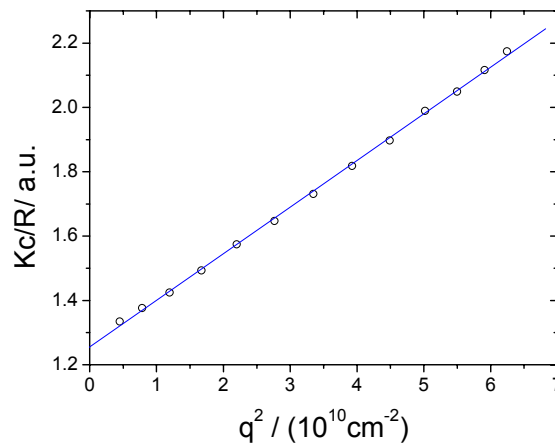


Abb. 4.17: Statischer Zimm-Plot für NaPSS $c = 0,05 \text{ g/l}$ und Gegenion (2) $\lambda = 0,23$

Die Winkelabhängigkeit der Lichtstreuintensität ist dabei sehr empfindlich auf die Anwesenheit supramolekularer Aggregate. Schon bei relativ kleinen Aggregatkonzentrationen erhält man in der $1/R$ Auftragung eine mit steigendem Winkel abwärts gekrümmte Kurve [12]. Diese erklärt sich durch die Überlagerung der sehr unterschiedlichen Winkelabhängigkeiten der Streuintensität für das Aggregat und die noch vorhandenen kleineren Polymermoleküle. Die gleiche Überlegung lässt sich ausweiten auf kontinuierlich polydisperse Polymersysteme. Beide Phänomene stellen im hier mit der Lichtstreuung vermessenen Größenbereich also keinen wesentlichen Faktor da.

4.2.4 TAPP

Als drittes Gegenion wird das vierfach geladene Porphyrin 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimethylammoniumphenyl)porphyrin-tetratosylat (TAPP) untersucht. Das Zentrum des Porphyrin-Rings ist frei, hier ist kein Metallion gebunden. Von diesem Gegenion wird erwartet, dass es aufgrund der Ladungen und π - π Wechselwirkungen möglicherweise in der Lage ist supramolekulare Aggregate der Polyelektrolytbürsten zu bilden.

4.2.4.1 Porphyrine [38]

Porphyrinsysteme neigen zur Selbstassoziation ihrer aromatischen Ringe. Hunter und Sanders nutzten diese Eigenschaft, um aus experimentellen Ergebnissen und Berechnungen für Porphyrine die Natur von π - π Wechselwirkungen im Allgemeinen zu beschreiben [39]. Sie behandelten hierbei das π und σ System unabhängig voneinander und zeigten, dass die attraktiven π - σ Wechselwirkungen größer sind als die π - π -Abstoßung, so dass insgesamt ein Energiegewinn erhalten wird. Hierfür ist eine bestimmte experimentell bewiesene geometrische Anordnung der beiden Porphyrinsysteme notwendig (Abb. 4.18).

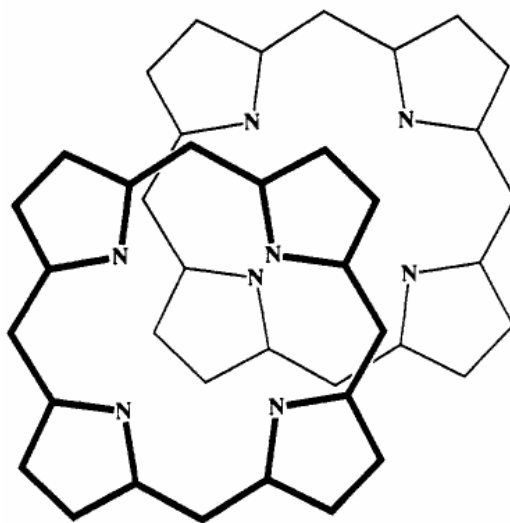


Abb. 4.18: Relative Anordnung zweier aromatischer Porphyrinsysteme, die π -Elektronen sind nicht gezeigt, aus [39]

Die beiden Porphyrinringe liegen gegeneinander nicht verdreht und koplunar mit einem Abstand von etwa 3,4 - 3,6 Å vor. Allerdings sind sie um 3 - 4 Å gegeneinander verschoben, so dass ein Pyrrolring eines Porphyrins direkt über dem Zentrum des anderen liegt. Hierdurch wird die Wechselwirkung der π -Elektronen des Pyrrolringes mit dem σ -System des darunter liegenden Porphyrins maximal. Ist das Zentrum des Porphyrins zusätzlich mit einem Metallion besetzt, so führt dessen positive Ladung durch die Interaktion mit den darüber liegenden π -Elektronen des Pyrrols zu einer noch stärker attraktiven Wechselwirkung der Porphyrinsysteme.

Die starke Neigung zum π - π -stacking zeigt sich auch darin, dass bei ausreichend hoher Konzentration viele Porphyrine Selbstaggregation in Lösung zeigen. Für das hier verwendete Porphyrin TAPP wird berichtet, dass es bis zu einer Konzentration von 2×10^{-4} mol/l in salzfreier Lösung monomolekular vorliegt [40]. Auch umfangreichere Studien

[41] ergeben, dass bei $c = 5 \times 10^{-4}$ mol/l zwar π - π Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen vorliegen, die vorherrschende Spezies aber das Monomer ist.

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von TAPP sind bei einer Konzentration von etwa 10^{-4} mol/l die Protonensignale der in meso Stellung an das Porphyrinsystem gebundenen Benzolringe (Abb. 4.13) noch in zwei Signale aufgelöst, wohingegen bei $c = 10^{-2}$ mol/l nur ein Signal erhalten wird. Dieses Ergebnis wird so bewertet, dass bei der höheren Konzentration Assoziate vorliegen [41]. Der Grund dafür, dass TAPP bei kleinen Konzentrationen vorwiegend als Monomer vorliegt, sind die vier lokalisierten Ladungen, die die π - π -Wechselwirkungen stören. Dieses wird auch deutlich bei der Zugabe von hohen Salzkonzentrationen. Wie in Abb. 4.19 gezeigt, tritt eine Änderung des Absorptionsspektrum mit Zugabe von Salz ein. Die zugefügten Ladungen schirmen also die Ladungen des Porphyrins ab und π - π -Wechselwirkungen treten vermehrt auf.

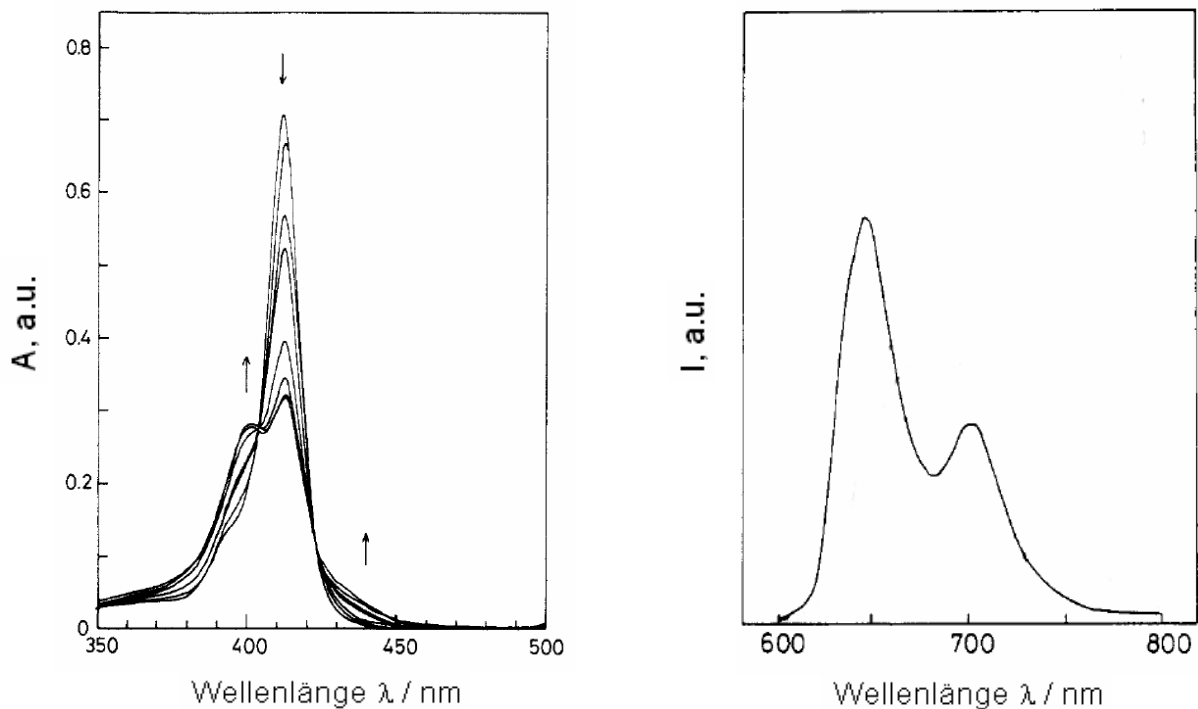


Abb. 4.19: links: Absorptionsspektrum der Soret-Bande von TAPP ($c = 2 \times 10^{-5}$ mol/l) bei Zugabe von NaCl $c(\text{NaCl}) = 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3$ mol/l; rechts: Fluoreszenzspektrum von TAPP ($c = 10^{-4}$ mol/l) angeregt bei 573 nm, aus [41]

Das Signal des Monomers liegt hierbei bei $\lambda = 412$ nm und hat eine Schulter bei etwa 392 nm. Durch Salzzugabe und der damit einhergehenden Assoziation der π -Systeme erhält man eine deutliche Reduktion (hypochromer Effekt) der Stärke des Hauptsignals bei 412 nm. Das Schultersignal bei 392 nm wird angehoben und zur höheren Wellenlänge 404 nm verschoben (bathochromer Effekt). Außerdem entsteht ein neues Schultersignal bei 435 nm.

Ebenso zeigt Abb. 4.19, dass zwischen dem Absorptionssignal in salzfreier Lösung und in 0,5 molarer NaCl-Lösung keine großen Veränderungen erkennbar ist.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass bei allen hier untersuchten Proben des Systems NaPSS-Bürstenpolymer und TAPP die TAPP Moleküle bei den verwendeten Konzentrationen in Abwesenheit des Polymers als Monomer vorliegen.

Die größte TAPP Konzentration der Experimente bei $c(\text{NaPSS}) = 0,05 \text{ g/l}$ und $\lambda = 1$ beträgt $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. In salzfreier Lösung kommt es nach obigen Ausführungen also hier nicht zu Assoziaten und auch in $0,01 \text{ mol/l}$ NaCl sind keine nennenswerten π - π -Wechselwirkungen zu erwarten, da Aggregate erst bei deutlich höherer Salzkonzentration auftreten.

4.2.4.2 Absorptionsspektroskopie

Zur experimentellen Überprüfung dieser Annahmen wird die Absorption von TAPP-Lösungen bei $\lambda = 412 \text{ nm}$ für verschiedene Konzentrationen gemessen. Aus Abb. 4.20 wird deutlich, dass die Absorption dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt und daher davon auszugehen ist, dass TAPP hier keine Selbstassoziate bildet.

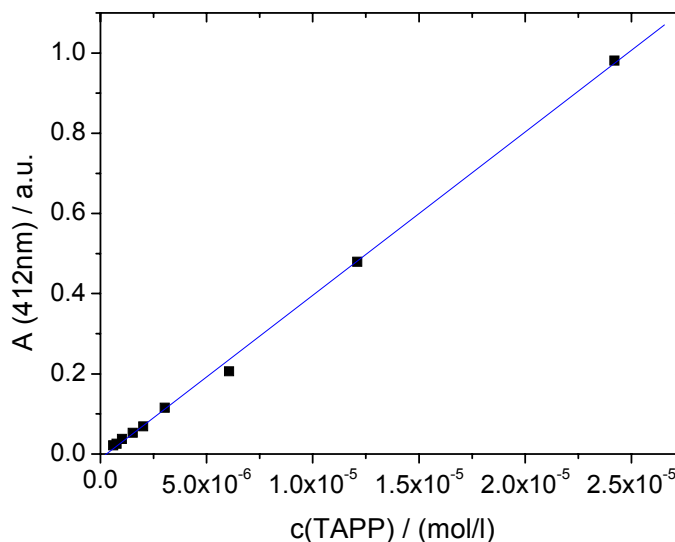


Abb. 4.20: Gemessene Absorption bei $\lambda = 412 \text{ nm}$ in Abhängigkeit von der Konzentration, Schichtdicke $l = 1 \text{ mm}$

Das Absorptionsspektrum von TAPP weist in neutraler Lösung neben dem Hauptmaximum der sog. Soret-Bande bei $\lambda = 412 \text{ nm}$ vier weitere Maxima auf (Abb. 4.21) und entspricht dabei dem Literaturspektrum [38]. Für eine $2 \times 10^{-6} \text{ molare}$ TAPP Lösung in MilliQ-Wasser wird ein pH-Wert von 7,05 gemessen.

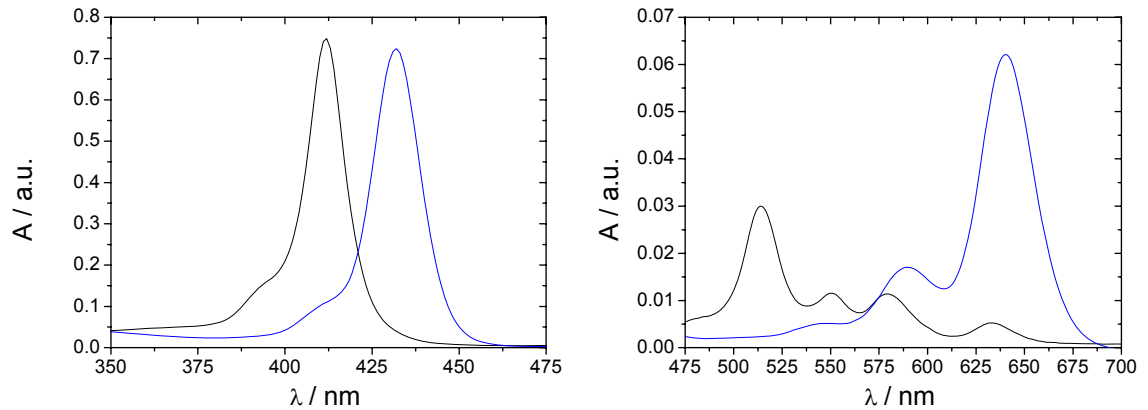


Abb. 4.21: Absorptionsspektrum von TAPP, rechts vergrößert dargestellt; schwarz: pH = 7,05; blau: pH = 2; $c = 2 \times 10^{-6}$ mol/l, Schichtdicke $l = 10$ mm

Zum Vergleich ist in Abb. 4.21 das Absorptionsspektrum der gleichen TAPP-Konzentration in einer Pufferlösung mit pH = 2 abgebildet. Es wird deutlich, dass bei pH = 2 nur noch zwei Nebenmaxima zu beobachten sind. Dieses Ergebnis ist durch die unterschiedliche Geometrie des Porphyrinrings zu erklären. Bei pH = 7 sind zwei der im Porphyrin nach innen zeigenden Stickstoffe wasserstofffrei, wohingegen bei pH = 2 alle vier protoniert sind und somit alle vier Stickstoffzentren äquivalent werden. Das erhaltene Spektrum entspricht dabei der Literatur [42]. Hiernach liegt TAPP im Bereich $\text{pH} < 4,2$ vollständig protoniert vor und die Soret-Bande ist auf $\lambda = 432$ nm verschoben.

Anhand der Zahl der Nebenmaxima im Absorptionsspektrum lässt sich also der Protonierungsgrad des Porphyrins ablesen.

Die Wechselwirkung von positiv geladenen wasserlöslichen Porphyrinen mit DNA ist ein Forschungsgebiet von großem Interesse, da deren Assoziation für viele biologische und medizinische Anwendungen relevant ist [43,44,45]. Für das Porphyrin TAPP wird berichtet, dass es wegen der voluminösen Ammoniumgruppen nicht zur Interkalation zwischen die Basenpaare der DNA befähigt ist, sondern außen anbindet [42]. Hierbei wird vermutet, dass das Porphyrin auf der DNA als Templat assembliert. Für die gebildeten Komplexe erhält man bei der Soret-Bande des Porphyrins einen hypochromen Effekt und eine Rotverschiebung (Abb. 4.22).

Zunächst soll nun untersucht werden, wie sich das Absorptionsspektrum von TAPP durch die Wechselwirkung mit dem NaPSS-Bürstenpolymer in Abhängigkeit des Ladungsverhältnisses $\lambda = c_p / c_s$ ändert. Hierbei wird entweder die TAPP-Konzentration oder die Polymerkonzentration konstant gehalten.

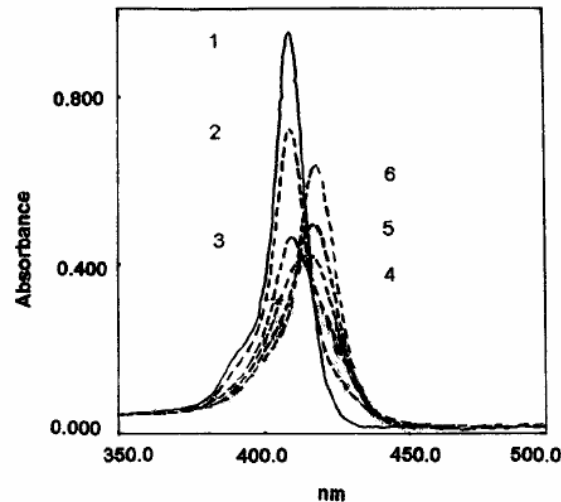


Abb. 4.22: Absorptionsspektrum, $c(\text{TAPP}) = 2,4 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ ist konstant, Zugabe von Kalbsthymus-DNA, $c(\text{DNA})$: 1: 0; 2: $1 \times 10^{-6} \text{ M}$; 3: $6 \times 10^{-6} \text{ M}$; 4: $9 \times 10^{-6} \text{ M}$; 5: $1,2 \times 10^{-5} \text{ M}$; 6: $2,7 \times 10^{-5} \text{ M}$, aus [42]

In Abb. 4.23 sind die Ergebnisse für eine konstante Gegenionkonzentration $c(\text{TAPP}) = 2,02 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ mit steigendem Anteil des zugesetzten Polyelektrolyten gezeigt. Neben den ausgeprägten Verschiebungen im Absorptionsspektrum ist auch eine makroskopische Veränderung beobachtbar. Die Farbe der Lösung ändert sich mit NaPSS-Zugabe von der wegen der geringen TAPP-Konzentration blassroten Lösung in ein relativ intensives grün. Solche Farbverschiebungen durch Komplexierungsvorgänge fasst man unter dem Begriff Metachromasie zusammen und sie lassen sich im Absorptionsspektrum quantifizieren.

Es wird deutlich, dass die Soret-Bande durch Polymerzugabe deutlich verändert wird. Bei $\lambda = 0,1$ also bei einer Zugabe des Polyelektrolyten entsprechend 10% der TAPP-Ladungen wird das Signal bei 412 nm leicht abgeschwächt aber nicht verschoben. Beim Ladungsverhältnis 1:1 ($\lambda = 1$) ist das Maximum bei 412 nm nicht mehr vorhanden, sondern man erhält zwei etwa gleich hohe Signale bei 404 nm und 417 nm. Wird die Polyelektrolytkonzentration weiter erhöht, so verringert sich die Stärke des Signals bei 404 nm wieder, wird aber nicht weiter verschoben. Das zweite Signal hingegen steigt weiter an und wird bis 420 nm rotverschoben. Dabei erhält man einen isosbestischen Punkt bei 412 nm. Außerdem sind die Maxima der beiden langwelligeren Nebenmaxima rotverschoben.

Dieses Ergebnisse ähneln dem Verhalten einer TAPP-Lösung bei hoher Salzzugabe (Abb. 4.19) und auch dem Spektrum, welches durch die Assoziation von DNA und TAPP (Abb. 4.22) erhalten wird.

Es lässt sich aus den Verschiebungen der Soret-Bande schließen, dass das Gegenion Wechselwirkungen mit sich selbst oder der NaPSS-Bürste eingeht, obwohl es bei der gewählten Konzentration in Abwesenheit des Polyelektrolyten als einzelnes Molekül vorliegt. Aufgrund der geringen Ladungskonzentration des zugesetzten NaPSS von hier maximal $1,62 \times 10^{-4}$ mol/l ist es auszuschließen, dass die TAPP Moleküle von dem Polyelektrolyt isolierte Selbstaggregate bilden, die nur durch die zusätzliche Abschirmung hervorgerufen werden.

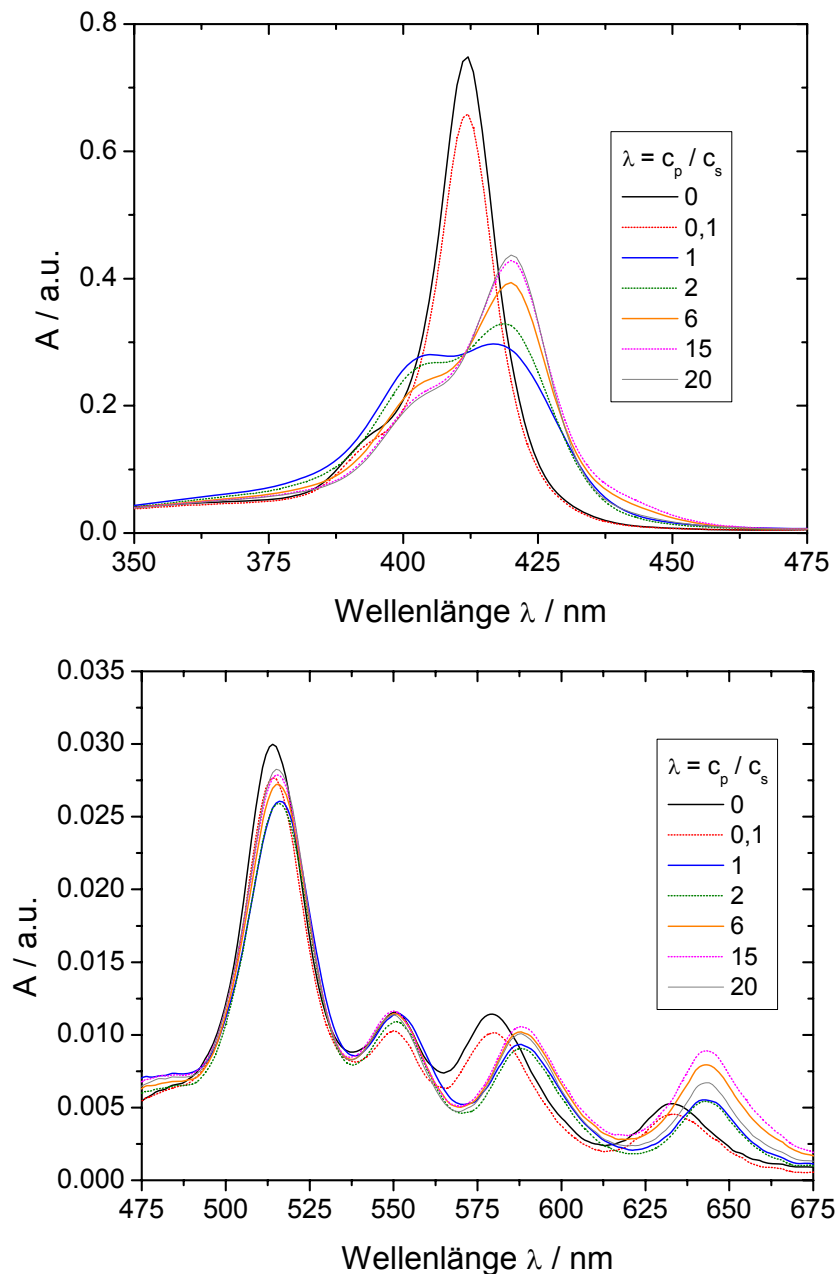


Abb. 4.23: Absorptionsspektrum, $c(\text{TAPP}) = 2,02 \times 10^{-6}$ mol/l konstant, Zugabe von NaPSS, $\lambda = 0 - 20$, salzfreie Lösung, Schichtdicke $l = 10$ mm

Es ist demnach offensichtlich, dass eine Aggregation der Porphyrine nur an der Polyelektrolyt-Bürste stattfinden kann und sich also ein Komplex zwischen dem Bürstenpolymeren und dem Gegenion bildet. Wird angenommen, dass die Veränderungen in der Soret-Bande durch π - π Wechselwirkung von Porphyrinen untereinander verursacht werden, ist es wahrscheinlich, dass die Porphyrin-Porphyrin Assoziate sich an der Oberfläche der zylindrischen Bürstenpolymere bilden, da das Bürstenpolymer in sich sehr kompakt ist.

Der isosbestische Punkt bei $\lambda = 412$ nm kann als Indiz dafür gesehen werden, dass die Bildung eines NaPSS-TAPP Komplexes linear abhängig von der Zugabe des Polyelektrolyten ist.

Ein Strukturvorschlag für den gebildeten Komplex wäre also, dass TAPP durch seine äußeren positiven Ladungen mit der Oberfläche der negativen Polyelektrolyt-Bürste verknüpft ist, und diese Oberfläche als Templat nutzt um, dort durch π - π -stacking Assoziate zu bilden. Hierbei ist es denkbar, dass die an der Oberfläche der Bürste sitzenden TAPP Moleküle durch ihre vier Ladungen zu einer Verknüpfung mehrerer Bürstenpolymere führen.

4.2.4.3 Lichtstreuung

Für Lichtstreuuntersuchungen ist es sicherlich sinnvoller, die Polymerkonzentration konstant zu wählen ($c = 0,05$ g/l) und die Gegenionkonzentration zu variieren.

Bei einem Ladungsverhältnis von $\lambda = 1$ tritt bei der Zusammengabe der beiden Stammlösungen in 0,01 molarer NaCl-Lösung direkt eine deutliche Trübung ein und es setzt sich ein roter Bodensatz ab. Die Lösung über dem Bodensatz ist hierbei annähernd farblos. Dabei sind die Beobachtungen für beide Reihenfolgen der Zugabe, also zuerst die Polymer- und dann die Gegenionlösung oder umgekehrt, identisch.

Wird die trübe Lösung durch einen hydrophilen Membranfilter mit $0,45$ μ m Porengröße filtriert, erhält man ein farbloses Filtrat, das in der dynamischen Lichtstreuung keine messbare Korrelationsfunktion zeigt. Es ist deshalb davon auszugehen, dass der überwiegende Teil der Polyelektrolytbürsten bei der Addition von Gegenion im Ladungsverhältnis 1:1 spontan aggregiert und zusammen mit dem Gegenion ausfällt.

Im Gegensatz zu diesem Resultat, fällt für das weiter oben beschriebene Experiment (Abb. 4.23) bei dem gleichen Ladungsverhältnis kein Aggregat aus. Eine Erklärung hierfür ist, dass oben die Absolutkonzentrationen deutlich kleiner sind. Bei einer NaPSS-Konzentration von

0,05 g/l und $c(\text{TAPP}) = 6,2 \times 10^{-5}$ mol/l fällt ein Feststoff aus, bei $c(\text{NaPSS}) = 3,3 \times 10^{-3}$ g/l und $c(\text{TAPP}) = 2 \times 10^{-6}$ mol/l nicht.

Bei $c(\text{NaPSS}) = 0,05$ g/l und $\lambda = 2$ ist auch nach über einem Monat kein Bodensatz zu erkennen. Man erhält eine gelb gefärbte Lösung. Diese makroskopischen Phänomene sind wiederum unabhängig von der Reihenfolge der Addition der Stammlösungen bei der Probenpräparation. In Abb. 4.24 ist das Absorptionsspektrum für dieses Experiment und zum Vergleich das Spektrum einer TAPP-Lösung gleicher Konzentration gegeben.

Man erhält ein Absorptionssignal bei der Soret-Bande, das dem Signal für $\lambda = 2$ in Abb. 4.23 sehr ähnlich ist, die beiden Maxima liegen bei 404 nm und 419 nm.

Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit der gebildeten Komplexe wurde das Absorptionsspektrum der gleichen Probe nach 12 Tagen gemessen. Wie in Abb. 4.24 zu sehen, tritt nach 12 Tagen keine nennenswerte Veränderung des Spektrums ein. Es ist daher davon auszugehen, dass die Bindungsform der Porphyrine zueinander sich in diesem Zeitraum nicht geändert hat und der Komplex nicht zerfallen ist.

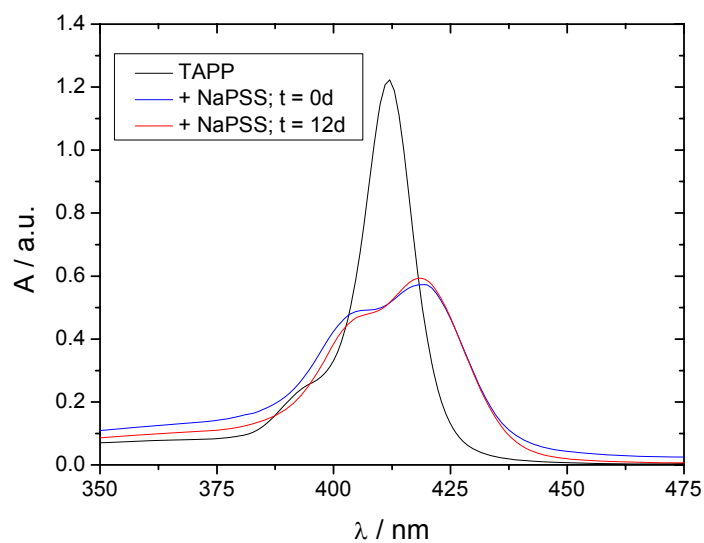


Abb. 4.24: schwarz: $c(\text{TAPP}) = 3,6 \times 10^{-5}$ mol/l, blau + rot: $c(\text{NaPSS}) = 0,05$ g/l, $c(\text{TAPP}) = 3,6 \times 10^{-5}$, blau: direkt nach Präparation gemessen; rot: gemessen nach 12 Tagen; 0,01 mol/l NaCl

Bevor die Untersuchung nun mittels Lichtstreuung fortgeführt wird, muss zunächst die Auswirkung von Fluoreszenz und Absorption auf die Streuung untersucht werden.

Durch die vier Nebenmaxima im Absorptionsspektrum (Abb. 4.23) ist es für das Gegenion (3) schwierig Lichtstremessungen weit entfernt von einem Absorptionsmaximum durchzuführen, da die Absorption das sichtbare Spektrum weitgehend abdeckt. In dieser Arbeit wird eine Laserwellenlänge von 647,1 nm verwendet. Diese Wellenlänge liegt auf dem kleinsten Nebenmaximum, so dass Absorptionseffekte erwartet werden. Zusätzlich erhält

man durch die Wechselwirkung des Gegenions mit dem Polyelektrolyten wie in Abb. 4.23 gezeigt eine zusätzliche Rotverschiebung des vierten Nebenmaximums, so dass sich die verwendete Laserwellenlänge nicht mehr an der Flanke dieses Maximums befindet, sondern in der Mitte.

Außerdem zeigt der Farbstoff Fluoreszenz (Abb. 4.19) und bei einer Anregungswellenlänge von 537 nm liegen die Fluoreszenzmaxima bei 645 nm und 702 nm.

Auch bei der Lichtstreuung ist die Fluoreszenz in deutlich hohen gemessenen Intensitäten einer TAPP-Lösung zu beobachten.

Der erste Schritt, der getan werden muss, um den Einfluss der Absorption zu ermitteln, ist die Probenlösung im Laserstrahl zu beobachten. Für stark absorbierende Proben erreicht der einfallende Strahl teilweise nicht das Küvettenende, sondern wird vorher vollständig absorbiert. Außerdem gilt es zu beobachten, ob der Strahl in der Lösung und dahinter im Vergleich zu einer nicht absorbierenden Probe aufgeweitet ist. Ist dieses der Fall, so spielen thermische Effekte durch die Absorption eine große Rolle.

Für die hier untersuchten Proben geht der Strahl ohne erkennbare Verluste durch die Streuküvette durch und erscheint innerhalb der Küvette nicht sonderlich aufgeweitet, wenn auch eine deutlich höhere Streuintensität zu beobachten ist. Zur Quantifizierung dieser Beobachtungen wird der Strahl etwa zwei Meter hinter der Streuküvette auf ein Blatt Papier projiziert. Der Umriss des Strahlquerschnitts für die TAPP enthaltenden Lösungen ist hierbei nahezu identisch mit dem Umriss einer Kochsalzlösung. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass der Strahl bei den gewählten Gegenionkonzentrationen nicht aufgeweitet wird und daher thermische Effekte unwahrscheinlich sind.

Selbst wenn die auftretende Absorption zu vernachlässigen wäre, verhindert die Fluoreszenz die exakte Auswertung der statischen Lichtstreuung. Es wurde entschieden bei den Experimenten das Fluoreszenzsignal mitzumessen. Die erhaltene Intensität setzt sich also aus der Streustrahlung der Probe und der Fluoreszenz des Gegenions zusammen. Allerdings ist Fluoreszenz durch ihren physikalischen Ursprung winkelunabhängig und der Streuintensität sollte also ein konstanter Betrag addiert werden.

Beispielsweise ist die gemessene Zählrate bei einem Streuwinkel von 30° für eine 0,01 mol/l NaCl-Lösung 3,8 kHz und bei der gleichen Laserintensität für eine TAPP-Lösung mit $c = 6,1 \times 10^{-6}$ mol/l 158,9 kHz in 0,01 mol/l NaCl. Hierbei sind allerdings keine Korrelationsfunktionen messbar und die Streuintensität ist wie für Fluoreszenz zu erwarten nicht winkelabhängig.

Neben der störenden Beteiligung der Fluoreszenz und der Absorption an der Streuintensität, können diese auch die Messungen der Korrelationsfunktionen in der dynamischen Lichtstreuung beeinflussen. Der beste Weg zur Untersuchung möglicher Beeinflussungen ist die gleiche Probe bei unterschiedlichen Laserintensitäten zu vermessen. Sind die Ergebnisse unabhängig von der Einstrahlintensität, sollten die erhaltenen Korrelationsfunktionen unbeeinflusst sein. Ist dies nicht der Fall, so kann versucht werden bei ausreichend geringen Laserintensitäten zu messen.

Da mögliche Änderungen durch Fluoreszenz in den Korrelationsfunktionen nur schlecht erkennbar sind, wird die Kumulantenauftragung verwendet. Wirkt sich die Fluoreszenz auf die gemessene Korrelationsfunktion aus, so erhält man anstelle eines vorher wegen der Polydispersität vorhandenen Anstiegs von $\ln(g_1)$ bei größeren Relaxationszeiten eine Abflachung zu einem mehr linearen Verlauf oder gar eine negative Steigung. Diese Veränderung der Steigung sollte dabei abhängig von der eingestrahnten Laserintensität sein.

Für das System $c(\text{NaPSS}) = 0,05$ g/l und $\lambda = 2$ werden beim Streuwinkel 30° Korrelationsfunktionen bei unterschiedlichen Laserintensitäten gemessen (Abb. 4.25). Die Einstrahlintensität wird hierbei über eine Monitordiode detektiert.

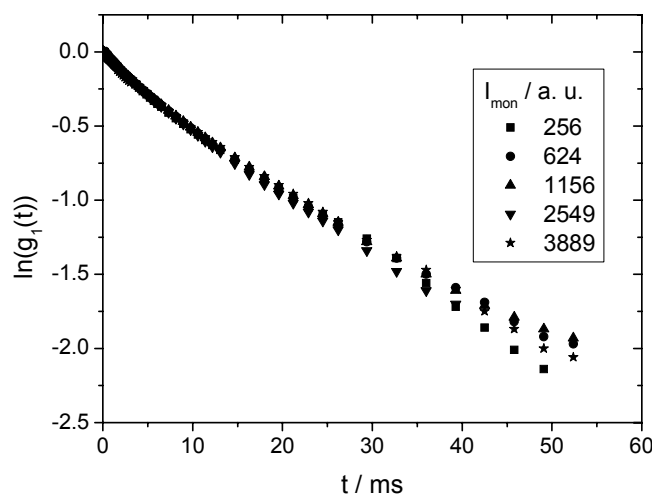


Abb. 4.25: Kumulantenauftragung für unterschiedl. Laserintensitäten (I_{mon}), $c(\text{NaPSS}) = 0,05$ g/l, $\lambda = 2$, $\theta = 30^\circ$

Die Kumulantenauftragungen zeigen den für polydisperse Systeme gewöhnlichen Verlauf. Es ist keine Linearisierung bzw. Abknickung der Kurven zu erkennen. Ebenso scheint das Ergebnis nicht von der Laserintensität abhängig zu sein. Bei den folgenden Messungen wird in etwa eine Einstrahlintensität von $I_{\text{mon}} = 3000$ verwendet. Deshalb ist davon auszugehen, dass die Fluoreszenz die Daten der dynamischen Lichtstreuung nicht sonderlich beeinflusst.

Die Korrelationsfunktionen bei $\theta = 30^\circ$ für das Experiment $c(\text{NaPSS}) = 0,05 \text{ g/l}$ und Gegenion (3) bei $\lambda = 2$ sind deutlich zu höheren Relaxationszeiten verschoben (Abb. 4.26). Es müssen also relativ große Strukturen in der Lösung vorhanden sein. Möglich wäre es aber auch, dass nur ein kleiner Teil an supramolekularen Aggregaten vorliegt, der die Streuintensität bei kleinen Winkeln dominiert.

Wie unten gezeigt unterliegen die gemessenen Raten dabei einer deutlichen Zeitabhängigkeit. Zunächst sollen die Ergebnisse für Messungen innerhalb weniger Stunden nach der Probenpräparation präsentiert werden.

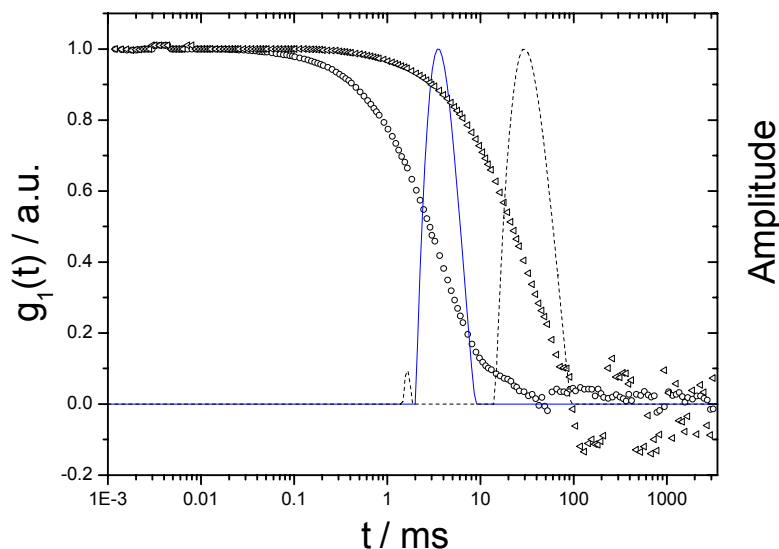


Abb. 4.26: Korrelationsfunktion und Ratenverteilung von NaPSS $c = 0,05 \text{ g/l}$ und NaPSS $c = 0,05 \text{ g/l}$ plus Gegenion (3) $\lambda = 2$ in $0,01 \text{ mol/l NaCl}$; Kreis bzw. blau: NaPSS; Dreieck bzw. schwarz gestrichelt: NaPSS plus Gegenion, $\theta = 30^\circ$

Mit der Verschiebung der Korrelationsfunktion wird gleichzeitig ein deutlicher Anstieg der Streuintensität beobachtet. Die erwartete Zählrate einer NaPSS-Lösung mit einer Konzentration von $c = 0,05 \text{ g/l}$ beträgt bei 30° für die gleiche Laserintensität des Experiments in Abb. 4.26 etwa 3 kHz , für die Fluoreszenz der entsprechenden TAPP-Lösung werden etwa 15 kHz erwartet. Gemessen wird eine um den Faktor 16 höhere Zählrate von 296 kHz .

Es ist dabei auszuschließen, dass die gemessene Intensitätserhöhung hauptsächlich durch eine mögliche erhöhte Fluoreszenz verursacht wird, da bei 150° eine Zählrate von nur 41 kHz detektiert wird.

In Abb. 4.26 ist neben dem Hauptsignal ein zweites kleineres Signal vorhanden. Vorausgesetzt die Verteilung beschreibt das System adäquat, so könnte es sich hierbei um eine innere Mode des gebildeten Aggregates handeln. Wie schon für die NaPSS-Bürstenpolymere, so steigt das Gewicht des zweiten Signals auch für die NaPSS-TAPP Aggregate mit steigendem Winkel (Abb. 4.27) an. Das bei allen Winkeln im Vergleich zu einer NaPSS-Lösung höhere Gewicht des zweiten Signals lässt sich gut durch den größeren Radius der Aggregate erklären. Außerdem ist mit steigendem Winkel bei kleineren Relaxationszeiten ein weiteres Signal zu sehen. Hierbei könnte es sich um eine weitere innere Mode handeln, die aufgrund der Größe der Aggregate beobachtbar wird (Abb. 4.2).

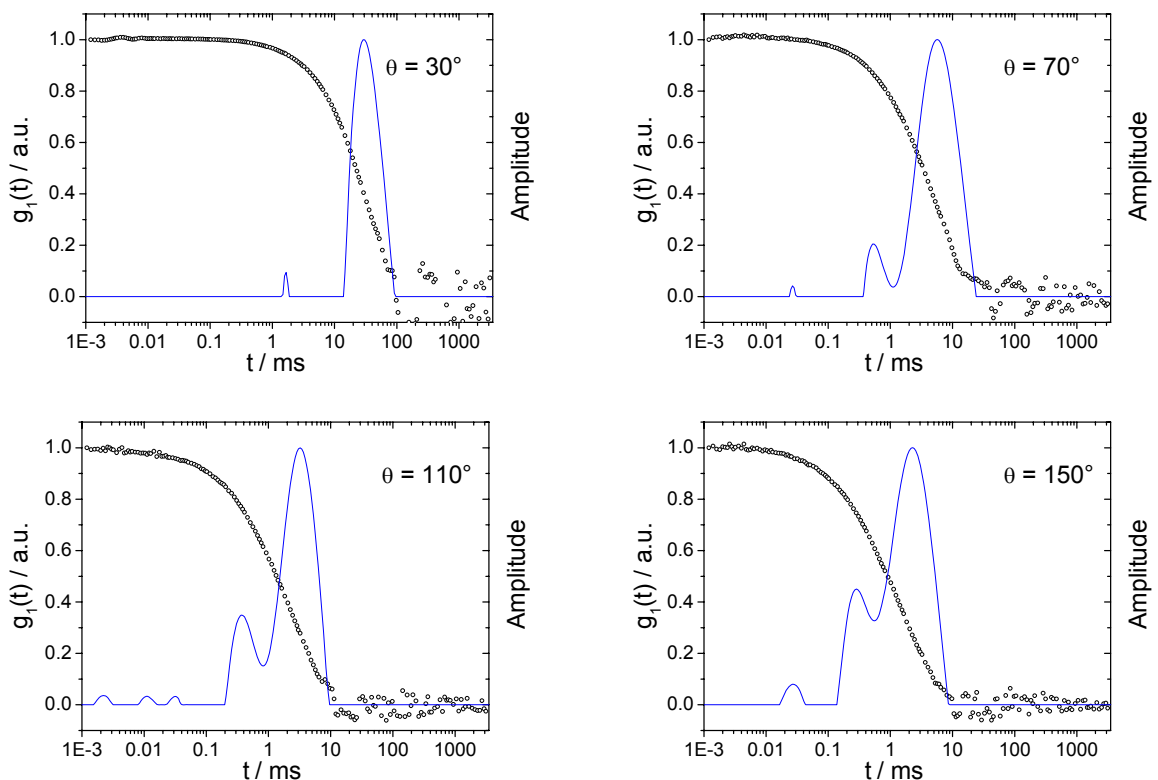


Abb. 4.27: Feldautokorrelationsfunktionen und Relaxationsratenverteilungen bei unterschiedlichen Streuwinkeln, NaPSS $c = 0,05$ g/L und Gegenion (3) $\lambda = 2$ in 0,01 molarer wässriger NaCl-Lösung

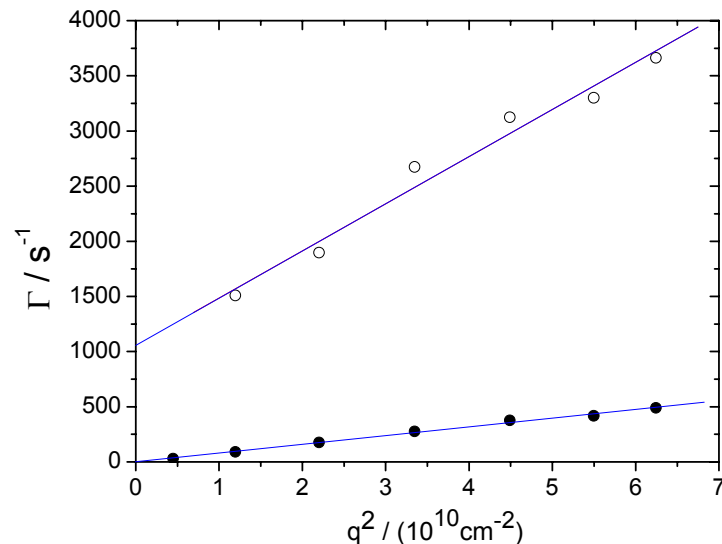


Abb.: 4.28: Raten der beiden Signale in Abb. 4.27; offen: erste innere Mode; geschlossen: Translation

Auch die Auftragung der erhaltenen Raten gegen das Quadrat des Streuvektors zeigt eindeutig, dass der zweite, kleinere Prozess nicht diffusiv ist, da aus der Extrapolation $\Gamma \rightarrow 0$ ein deutlich positiver Wert für $\Gamma(q=0)$ erhalten wird (Abb. 4.28). Für die Relaxationszeit erhält man hier $1057 \mu\text{s}$, also einen stark höheren Wert als für die Bürstenpolymere ($50 \mu\text{s}$). Aus der Steigung des Translationssignals wird ein Diffusionskoeffizient von $7,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ und damit $R_h = 271 \text{ nm}$ ermittelt.

Bei der Kumulantenauswertung dieser Proben erhält man gekrümmte Kurven für die Winkelabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Wertet man dessen Anfangsteigung aus, so werden ähnliche Werte wie in der CONTIN-Analyse ermittelt, hier $D_{\text{app}} = 7,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $R_h = 300 \text{ nm}$ (Abb. 4.29). Durch die Krümmung wird die Extrapolation für $q \rightarrow 0$ erschwert und daher der erhaltene Diffusionskoeffizient fehleranfällig.

Auch in der Zimm-Auftragung der statischen Lichtstreuung (Abb. 4.31) ist eine ähnliche Krümmung wie in Abb. 4.29 zu sehen. Es wird davon ausgegangen, dass die Krümmung wegen dessen Winkelunabhängigkeit nicht nur der Fluoreszenz zugeschrieben werden kann. Vielmehr wird vermutet, dass man einen gekrümmten Zimm-Plot erhält, weil in der Lösung zu einem Teil supramolekulare Aggregate und außerdem noch freie Bürstenpolymere vorliegen (siehe Kap. 4.2). Die Steigung des Zimm-Plots ist dabei sehr empfindlich auf anwesende Aggregate und auch schon sehr kleine Anteile können zu gekrümmten Kurven führen.

Zur Untersuchung, ob die Bildung der Komplexe kinetisch kontrolliert ist, wird bei der Probenpräparation zuerst etwas Salzlösung vorgelegt und dann entweder zuerst die

Stammlösung des Polymers oder des Gegenions zugetropft. Die Proben werden hierbei bei der Zugabe nicht gerührt sondern anschließend mit einer Schüttelmaschine wenige Minuten vermischt.

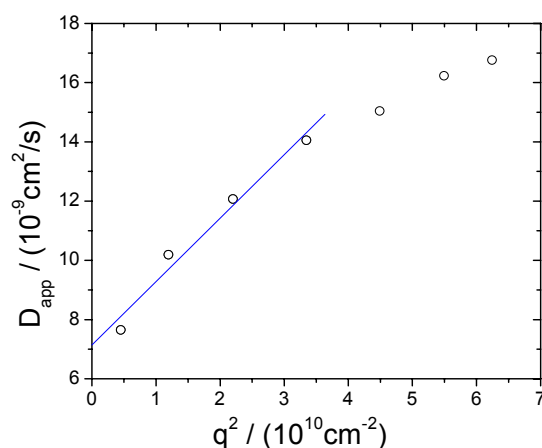


Abb. 4.29: Kumulantenwertung des Diffusionskoeffizienten, gleiches Experiment wie in Abb. 4.27

Im Rahmen der Auswertegenauigkeit (der Fehler wird auf etwa 10% geschätzt) der Extrapolation auf $q = 0$ erhält man am gleichen Tag der Lösungspräparation für beide Reihenfolgen der Komponentenzugabe und jeweils zwei Vergleichsproben sehr ähnliche hydrodynamische Radien von etwa 300 - 317 nm.

Die Aggregatbildung findet also wahrscheinlich nicht irreversibel bzw. kinetisch kontrolliert statt.

Abfolge der Zugabe	$D_{app} / (\text{cm}^2/\text{s})$	R_h / nm	$R_h / \text{nm} - 1\text{d}$	$R_h / \text{nm} - 7\text{d}$	$R_h / \text{nm} - 35\text{d}$
Polymer → Gegenion	$7,14 \times 10^{-9}$	300	73,3	38,8	36,3
Polymer → Gegenion	$6,76 \times 10^{-9}$	317	82,1	37,4	-
Gegenion → Polymer	$6,92 \times 10^{-9}$	310	70,6	42,0	-
Gegenion → Polymer	$6,83 \times 10^{-9}$	314	71,9	38,0	-

Tab. 4.7: Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung wenige Stunden nach der Probenherstellung sowie nach 1, 7 und 35 Tagen, $c(\text{NaPSS}) = 0,05 \text{ g/l}$, $\lambda = 2, 0,01 \text{ mol/l NaCl}$

Beachtlich ist es, dass sich Aggregate mit einem Radius von 300 nm bilden, diese aber trotzdem in wässriger Lösung bleiben. Für die Proben ist auch nach einem Monat kein ausgefallener Feststoff zu beobachten. Allerdings kann aus den Lichtstreuergebnissen nicht der Anteil der Aggregate an der Gesamtkonzentration bestimmt werden, da in der dynamischen Lichtstreuung keine aufgelösten Signale für Aggregate und einzelne Bürsten erhalten werden, und es ist durchaus möglich, dass dieser Anteil sehr klein ist und trotzdem die Streuintensität bestimmt.

Schon einen Tag nach der Probenpräparation wird ein deutlich geringerer Radius von 71 - 82 nm ermittelt. Die anfangs gebildeten Aggregate zerfallen also wieder und der kleinere Radius kann darin begründet sein, dass die Komplexe zunächst nicht komplett zerfallen und kleinere Strukturen bilden oder aber der Anteil an Aggregaten in der Lösung abgenommen hat. Außerdem ist ein Abfall der Streuintensität bei 30° um einen Faktor 5 zu beobachten.

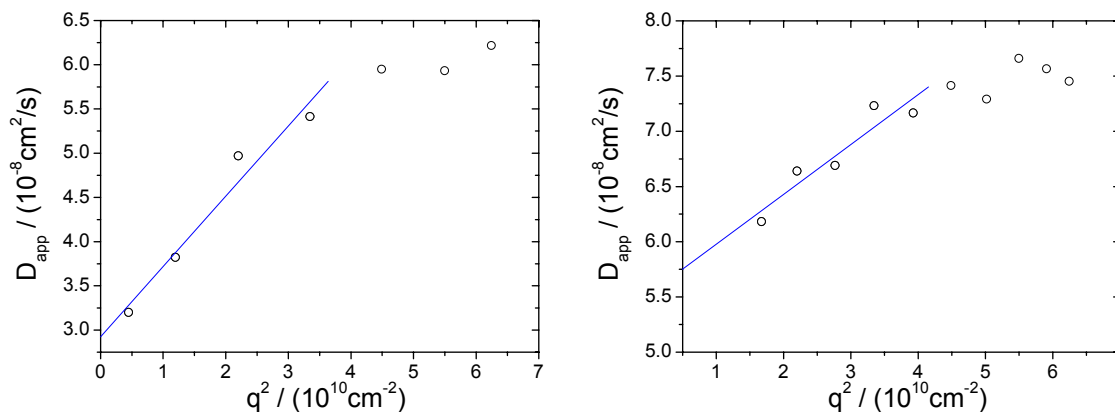


Abb. 4.30: Kumulantenauswertung des Diffusionskoeffizienten, gleiches Experiment wie in Abb. 4.27, links: nach einem Tag; rechts: nach einer Woche

Messungen nach einer Woche ergeben, dass hier wieder Radien erhalten werden, die dem des Bürstenpolymers entsprechen, allerdings zeigt Abb. 4.23, dass TAPP weiterhin an den Polyelektrolyten gebunden bleibt. Aus der Kombination von UV-VIS und Lichtstreuungsergebnissen wird zudem deutlich, dass das π - π -stacking der TAPP-Moleküle unabhängig davon ist, ob große Aggregate vorliegen oder nicht.

Zum Vergleich mit diesen Ergebnissen wird außerdem eine Probenpräparation unter Rühren der Probe in der Streuküvette bei Zugabe der Stammlösung und anschließendes einstündiges Rühren durchgeführt. Hierbei wird eine NaCl-Lösung vorgelegt und anschließend die Stammlösungen von Polymer und Gegenion zeitgleich zugetropft.

Auch hier ist kein Ausfallen eines Feststoffes oder eine Trübung zu beobachten. Man erhält aber einen größeren hydrodynamischen Radius von etwa 400 nm.

Die Probenpräparation hat also anscheinend doch einen Einfluss auf die gebildeten Aggregate. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Unterschiede auch durch die Zeitabhängigkeit hervorgerufen werden.

Für dieses Experiment wird zusätzlich die statische Streuintensität gemessen. Unter der Annahme, dass die vorliegende Fluoreszenz nicht winkelabhängig ist, kann aus der Anfangssteigung des Zimm-Plots der Trägheitsradius abgeschätzt werden.

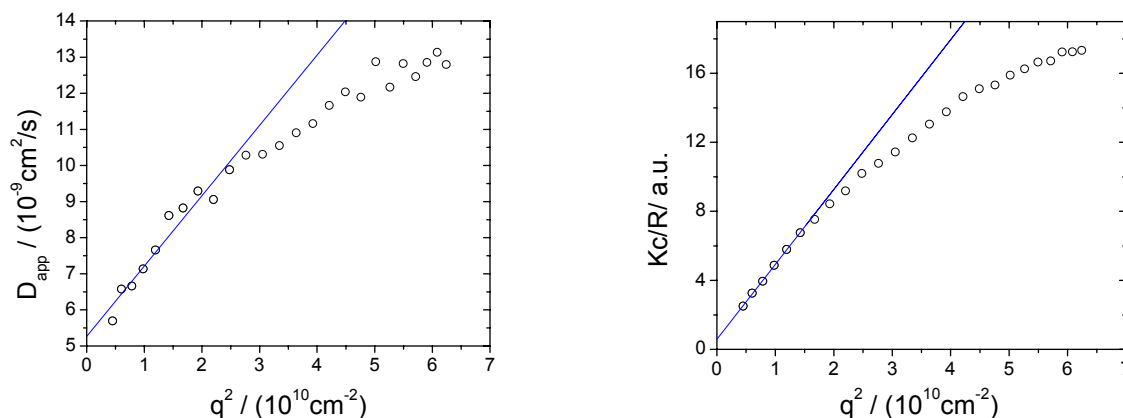


Abb. 4.31: Dynamische und Statische Lichtstreuungsergebnisse, $c(\text{NaPSS}) = 0,05 \text{ g/l}$, $\lambda = 2$, $0,01 \text{ mol/l}$ NaCl; Probenpräparation unter Rühren

$D_{\text{app}} / (\text{cm}^2/\text{s})$	R_g / nm	R_h / nm	$\rho = R_g / R_h$
$5,26 \times 10^{-9}$	472	407	1,16

Tab. 4.8: Ergebnisse aus Abb. 4.31

Der hieraus ermittelte Parameter $\rho = R_g / R_h$ der gebildeten Aggregate ist kleiner als der Wert der für die Polymerbürsten erhalten wird (Kap. 4.1). Dieses kann ein Hinweis darauf sein, dass die Aggregate kompakter und kugelförmiger als die stäbchenförmigen Polyelektrolytbürsten sind.

Zusätzlich wird versucht die Fluoreszenz von TAPP durch einen quencher zu reduzieren, um die Lichtstreuungsergebnisse hierfür mit den obigen zu vergleichen.

In der Literatur wird unter anderem das Natriumsalz der Anthrachinon-2,6-disulfonsäure (AQDS) als quencher der Fluoreszenz von positiv geladenen Porphyrinen verwendet [46]. Hierbei handelt es sich um ein sog. statisches quenching der Fluoreszenz, das durch die Bildung von Komplexen zwischen dem Porphyrin und AQDS verursacht wird.

Allerdings erhält man bei $c(\text{NaPSS}) = 0,05 \text{ g/l}$ und $\lambda = 2$ in $0,01 \text{ mol/l}$ NaCl bei einer AQDS-Konzentration von $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ direkt nach der Probenpräparation einen Diffusionskoeffizienten von $5,8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ und einen Radius $R_h = 37 \text{ nm}$. Die Bildung des TAPP-AQDS Komplexes scheint also ein π - π -stacking der TAPP-Moleküle und damit die Aggregatbildung zu verhindern. Deshalb ist es nicht möglich obige Experimente mit dem Fluoreszenz-quencher durchzuführen.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass bei einer konstanten NaPSS-Konzentration von 0,05 g/l in 0,01 molarer Salzlösung und einem Ladungsverhältnis von 1:1 sofort nach der Zusammengabe feste Aggregate ausfallen. Bei $\lambda = 2$, also einem Ladungsverhältnis von Polymer zu Gegenion gleich 2:1, werden zunächst größere ($R_h = 300\text{-}400\text{ nm}$) Aggregate in Lösung gebildet, die nach wenigen Tagen wieder zerfallen.

Ist das Ladungsverhältnis von Polymer zu Gegenion 4:1 ($\lambda = 4$), so werden wiederum keine im Vergleich zu den Polymerbürsten erhöhten Radien gemessen. Man erhält für $c(\text{NaPSS}) = 0,05\text{ g/l}$ einen Diffusionskoeffizienten $D = 5,8 \times 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$ und einen Radius $R_h = 37\text{ nm}$. Außerdem ist zu beobachten, dass für diesen Fall keine Krümmung der Winkelabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten auftritt.

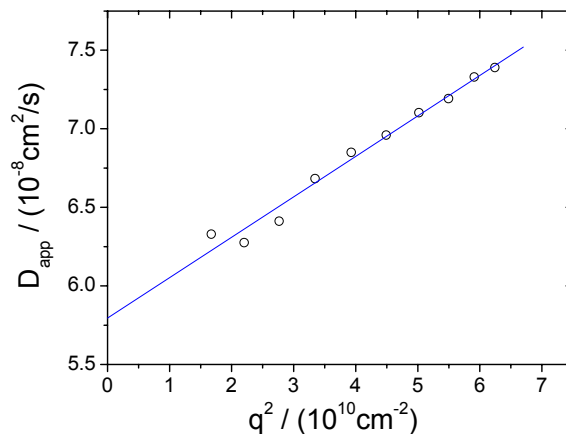


Abb. 4.32: Kumulantenwertung, $c(\text{NaPSS}) = 0,05\text{ g/l}$ und TAPP $\lambda = 4$, $0,01\text{ mol/l NaCl}$

Der vierfache Ladungsüberschuss von TAPP ist also nicht ausreichend, um nennenswert größere Aggregate der NaPSS-Bürsten in Lösung zu bilden.

4.2.4.4 Rasterkraftmikroskopie

Mit der Rasterkraftmikroskopie soll versucht werden, die bei einer Polymerkonzentration von $0,05\text{ g/l}$ und einem zweifachen Ladungsüberschuss des Polyelektrolyten gegenüber dem Gegenion in der Lichtstreuung nachgewiesenen Aggregate auf einer Glimmeroberfläche an Luft abzubilden.

Hierzu wird die Probe wegen der oben beschriebenen Zeitabhängigkeit der Aggregatbildung direkt nach der Präparation auf eine Glimmeroberfläche schleuderbeschichtet.

Zur Vergleichbarkeit mit den Lichtstreuergebnissen werden die gleichen Probenparameter für die AFM-Präparation verwendet. Deshalb enthalten die verwendeten Lösungen 0,01 mol/l NaCl, was bei der Auswertung von erhaltenen Abbildungen zu berücksichtigen ist.

In Abb. 4.33 ist zunächst zu beobachten, dass im Gegensatz zu dem Verhalten der NaPSS-Bürstenpolymere in Abwesenheit des Gegenions (Kap. 4.1) unter diesen Bedingungen die einzelnen Bürstenmoleküle zur Aggregation neigen. Die Moleküle sind ohne erkennbaren Abstand aneinander gelagert und überlagern sich auch.

Außerdem sind Strukturen mit einer Höhe von über 50 nm zu erkennen. Hierbei kann es sich natürlich um Schmutzpartikel oder auch Salzaggregate handeln, es fällt aber auf, dass eine Vielzahl dieser Erhebungen deutlich von aggregierten Bürstenpolymeren umgeben sind (Abb. 4.34).

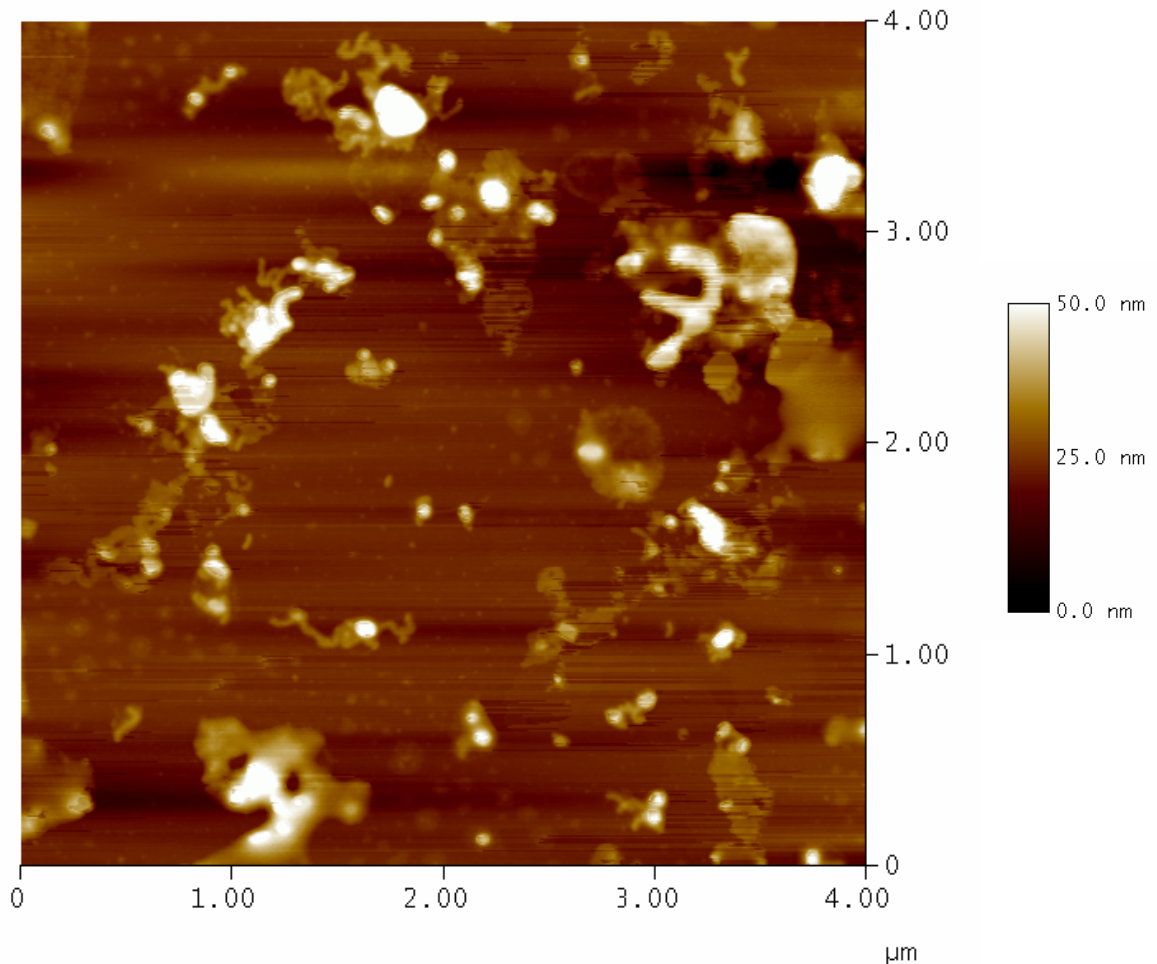


Abb. 4.33: AFM-Höhenbild, Tapping-Mode, Schleuderbeschichtung von $c(\text{NaPSS}) = 0,05 \text{ g/l}$, TAPP $\lambda = 2$, 0,01 mol/l NaCl auf Glimmer

Die Form der topographischen Maxima in Abb. 4.33 ist teilweise sphärisch, wie es z.B. für Schmutzpartikel oder aggregiertes Salz zu erwarten ist. Neben diesen Kugelstrukturen sind aber auch wurmartige Strukturen zu sehen (Abb. 4.34), die in ihrer Form den Bürstenmolekülen ähneln, allerdings deutlich höher und breiter sind.

Beispielsweise hat die in Abb. 4.34 oben in der Mitte liegende wurmartige Struktur eine Länge von etwa 287 nm, eine Breite von 104 nm und eine Höhe von 66 nm. Es fällt auf, dass Höhe und Breite dramatisch größer sind, als für die Bürstenpolymere, wohingegen die Länge des Teilchens in der gleichen Größenordnung bleibt.

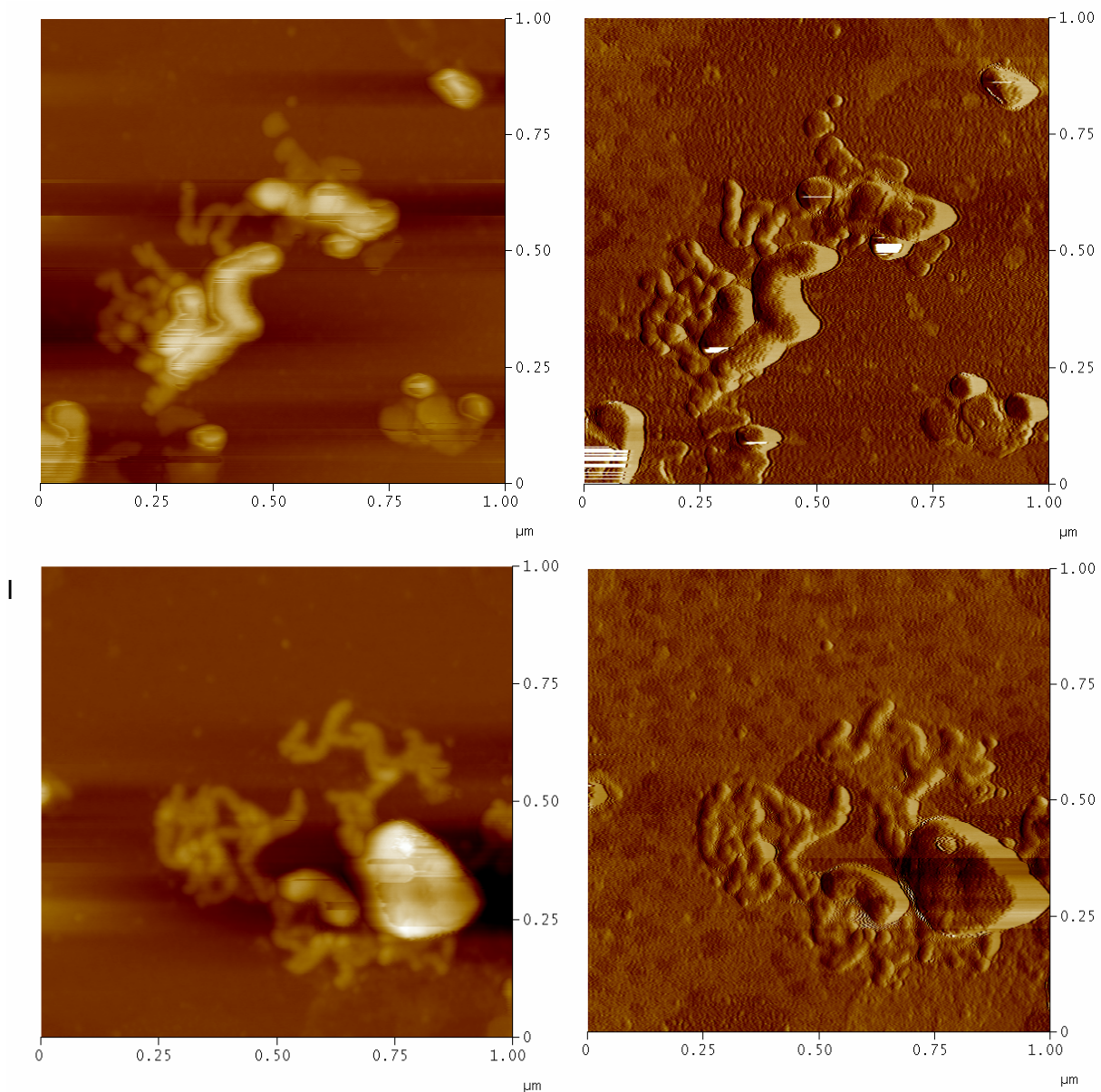


Abb. 4.34: Ausschnitte (erneut gemessen) aus 4.33: links: Höhenbild; rechts: Phasenbild

Eine Erklärung für die Entstehung des Teilchens wäre, dass an der seitlichen Oberfläche einer relativ großen zylindrischen Polyelektrolyt-Bürste Porphyrinmoleküle assemblieren und damit den Durchmesser des Zylinders vergrößern. Da Porphyrine aufgrund ihrer Geometrie dazu neigen lineare π - π -stacking Strukturen zu bilden, wäre es verständlich, dass durch eine Bildung solcher Strukturen die zylindrische Form des Moleküls nicht verloren geht, wenn die Porphyrinassoziate parallel zum Bürstenrückgrat angeordnet sind.

Jedoch würde eine Monolage von gepackten TAPP-Molekülen nicht die gemessene Breitenveränderung rechtfertigen, aber es ist vorstellbar, dass im beobachteten Teilchen mehrere Bürstenmoleküle parallel zueinander durch TAPP-Moleküle verbunden werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass negativ geladene NaPSS-Bürstenpolymere mit steifen mehrfach geladenen organischen Gegenionen wechselwirken.

Die molekularen Parameter der Bürstenpolymere werden durch das einfach positiv geladene aromatische Gegenion Trimethylphenylammoniumchlorid nicht wesentlich verändert. Dieses Gegenion ist folglich weder in der Lage Bürstenmoleküle inter- oder intramolekular zu verknüpfen noch eine Größenveränderung durch ein mögliches π - π -stacking auf der Polyelektrolyt-Bürste zu bewirken.

Im Gegensatz hierzu bewirkt das zweifach geladene Gegenion p-Phenylbis-(trimethylammoniumtosylat), das im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurde, bei einem bestimmten Ladungsverhältnis ($\lambda=1$) von Polyelektrolyt zu Gegenion eine deutliche Radienkontraktion der Polymerbürste von etwa 16%. Da das aromatische Gerüst dieser beiden Gegenionen gleich ist, wird angenommen, dass der Unterschied der Wechselwirkung mit dem Bürstenpolymeren durch die zweite Ladung bedingt ist. Es wird vermutet, dass p-Phenylbis-(trimethylammoniumtosylat) die Polymerbürste intramolekular verknüpft und damit die Bürste etwas schrumpft. Allerdings ist unklar wieso das Gegenion bei kleineren und auch höheren Gegenionkonzentrationen die Polyelektrolytgröße nicht verändert.

Zum Verständnis dieser Effekte wird es nötig sein, durch Streuexperimente bei größeren Streuvektoren also z.B. mit Röntgenstrahlen oder Neutronen die Struktur der gebildeten Komplexe zu bestimmen oder durch Vitrifizierung und Cryo-TEM abzubilden.

Das vierfach geladene Porphyrin TAPP bewirkt bei einem Ladungsverhältnis von 1:1 ein spontanes Ausfallen von makroskopischen NaPSS-TAPP Aggregaten. Bei einer kleineren relativen Gegenionkonzentration ($\lambda = 2$) ist es hingegen gelungen, Aggregate in wässriger Lösung nachzuweisen, die etwa fünfmal größer sind, als die ursprünglichen Bürstenpolymere. Allerdings zerfallen diese Aggregate innerhalb weniger Tage und man erhält wieder die ursprüngliche Größe der Polyelektrolyt-Bürsten. Trotzdem bleiben auch nach dieser Zeit TAPP-Moleküle an den Polyelektrolyten gebunden.

Die Porphyrin-Moleküle lagern sich vermutlich unter π - π -stacking an die Oberfläche der zylindrischen Bürsten an. Dabei könnte die zylindrische Form der Bürsten erhalten bleiben und der kleine Radienunterschied wäre evtl. nicht messbar. Durch die Assoziation wäre die Polyelektrolytbürste allerdings jetzt nach positiv umgeladen und könnte weitere negativ geladene NaPSS-Bürste anlagern. Nach diesem Prinzip wäre der deutliche in der

Lichtstreuung gemessene Radienunterschied zu verstehen, aber vor allem auch Strukturen, die in der Rasterkraftmikroskopie abgebildet werden.

Gerade für diesen Fall wäre es sehr wichtig, die Struktur der gebildeten Komplexe mit Kleinwinkelstreuung zu untersuchen. Für Röntgenstrahlung und Neutronen tritt vor allem auch nicht die Farbstoffproblematik auf, die in der Lichtstreuung erhalten wird.

Eine Abbildung der Strukturen mit Cryo-TEM müsste aufgrund ihrer großen Radien gut möglich sein, eine Kontrasterhöhung könnte auch durch Einführung von Metallionen in das Porphyrin erfolgen.

Ebenso ermöglicht gerade die Fluoreszenz des Gegenions weitere Untersuchungsmöglichkeiten wie z.B. die Einzelmolekülspektroskopie.

Für mögliche auch biologische Anwendungen wird hier gezeigt, dass sich positiv geladene Porphyrine ähnlich wie an DNA auch an negativ geladene bürstenförmige Moleküle anlagern. Diese Tatsache ermöglicht wegen der spektroskopischen Eigenschaften der Porphyrinmoleküle vielleicht die Anwendung bekannter DNA Untersuchungsmethoden [42,43,44,45,46], die auf den Wechselwirkung mit Porphyrinen beruhen, auch für synthetische und natürlich vorkommende Polyelektrolyt-Bürsten.

6 Experimenteller Teil

6.1 Charakterisierungsmethoden

6.1.1 Lichtstreuung

Die statischen und dynamischen Lichtstreuexperimente wurden im Winkelbereich von $30^\circ - 150^\circ$) an einer Lichtstreuanlage der Firma ALV, Langen mit einem elektronisch ansteuerbaren Goniometer sowie einem digitalem ALV-5000 Korrelator durchgeführt.

Als Lichtquelle wurde ein Krypton-Ionen-Laser (Spectra Physics, Modell2020) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 647,1 \text{ nm}$ und einer maximalen Leistung von 300 mW betrieben.

Hierbei ist die winkelabhängige Abweichung der Streuintensität vom Mittelwert für Toluol kleiner 1,5% (Abb. 6.1).

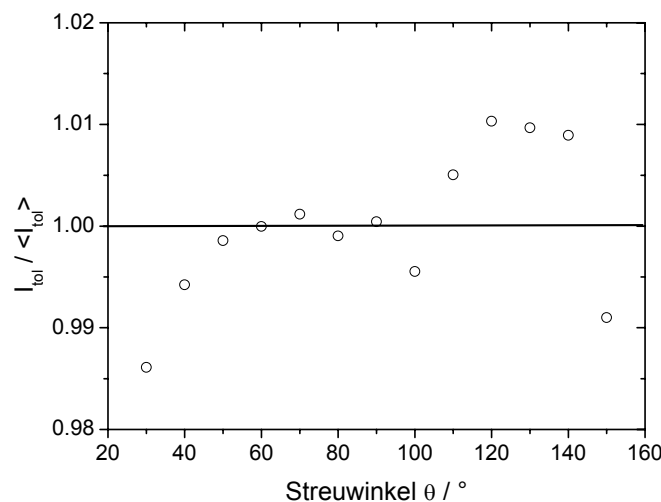


Abb. 6.1: Streuintensität von Toluol

Wie bereits in Kap. 4.2.1 beschrieben, werden die Proben durch getrenntes Filtrieren der Komponenten in die Lichtstreuökuvette präpariert. Es werden Streuökuvetten der Firma Hellma, Müllheim mit einem Durchmesser von 2 cm verwendet, die zuvor mit einer Apparatur nach Thurmont [47] mit Aceton staubfrei gespült werden. Die Filtration erfolgt hier in einer Flow-Box siebenmal durch zwei hydrophile Celluloseester-Membranfilter mit der Porengröße $0,22 \mu\text{m}$ der Firma Millipore, Bedford, MA.

Das Brechungsindexinkrement (dn/dc) der NaPSS-Bürsten in $0,01 \text{ mol/l NaCl}$ wurde mit einem Scanning Michelson Interferometer [18] gemessen (Abb. 6.2). Hierbei ist zu beachten, dass die Proben für die Messungen nicht gegen die entsprechende Salzlösungen dialysiert

worden sind. Die Dialyse ist nötig um verlässliche dn/dc Werte von Polyelektrolyten in salzhaltiger Umgebung zu messen [12]. Daher ist der hier erhaltene Wert unsicher und das Ergebnis für das Molekulargewicht nur eine Abschätzung.

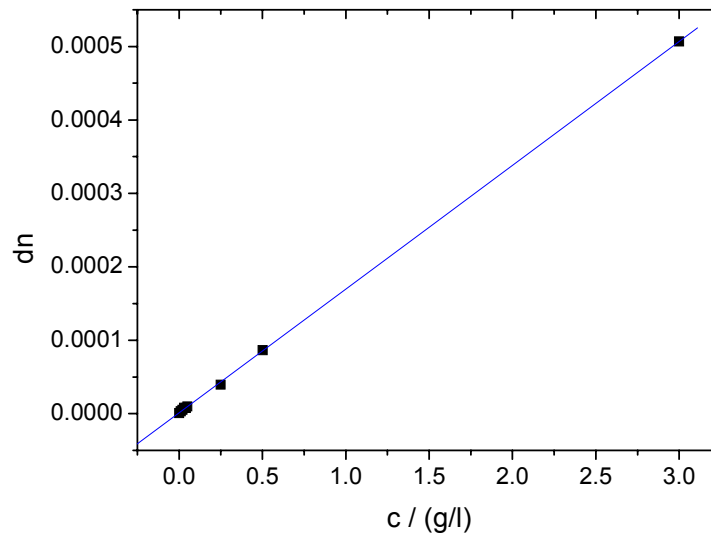


Abb. 6.2: Messung von dn/dc für NaPSS-Bürsten in 0,01 mol/l NaCl; $dn/dc = 0,168$ ml/g

6.1.2 Rasterkraftmikroskopie

Alle Abbildungen der Rasterkraftmikroskopie wurden im Tapping-Mode mit einem NanoScope IIIa Mikroskop (Veeco Inc., Santa Barbara) gemessen. Hierfür wurde ein E-Scanner mit einer Rasterfläche von $12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$ und die Software Nanoscope V. 5.12r verwendet. Der genutzte Federbalken ist der Olympus OMCL-AC160TS-W2 aus Silicium mit einer Resonanzfrequenz von etwa 300 kHz, einer Federkonstante von 42 N/m und einem Spitzendurchmesser von etwa 5 – 10 nm.

Die Probenpräparation erfolgte durch Schleuderbeschichtung für 120s bei 3000 U/min auf frisch gespaltenem Glimmer.

6.1.3 UV-VIS Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden auf dem UV-VIS Spektrometer Lambda 2 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Es wurden Küvetten der Schichtdicken 1 mm und 10 mm verwendet.

6.1.4 ^1H -NMR-Spektroskopie

Alle ^1H -NMR Spektren wurden in Lösung mit einem 250 MHz Avance Spektrometer der Firma Bruker bei Raumtemperatur gemessen.

6.2 Gegenion-Synthese

Synthese von p-Phenylenbis(trimethylammonium tosylat)

Die quartäre Ammoniumverbindung p-Phenylenbis(trimethylammonium tosylat) wird durch eine Methylierungsreaktion mit Methyltosylat aus dem tertiären Amin N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin hergestellt .

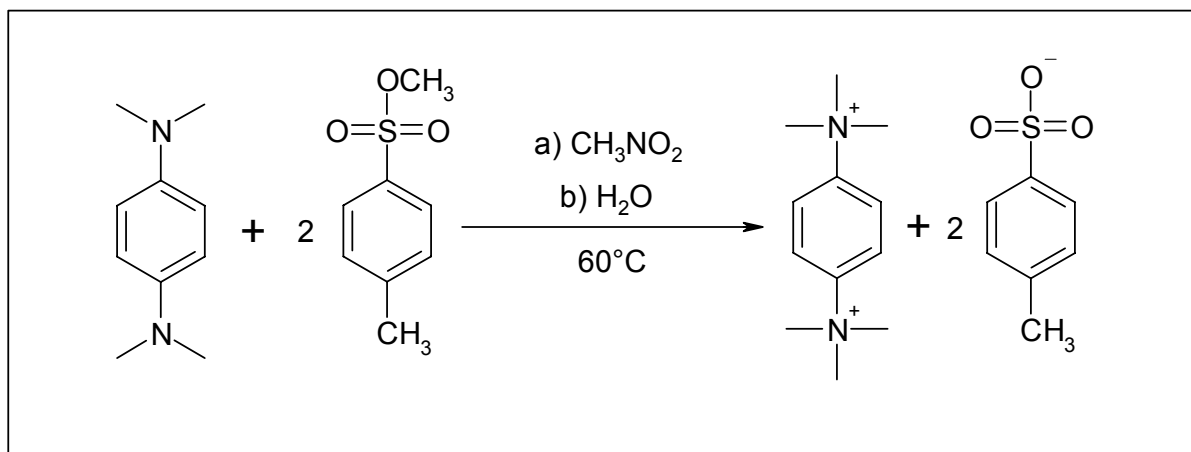


Abb. 6.3: Synthese von p-Phenylenbis(trimethylammonium tosylat)

Das als Edukt eingesetzte tertiäre Amin ist durch oxidative Prozesse verunreinigt und zeigt daher eine violette Färbung in Lösung. Trotzdem wird das Amin vor der Synthese nicht aufgereinigt, da eine Isolierung und Reinigung des als Salz vorliegenden Produktes effektiver ist.

Die Synthese erfolgt hierbei in mehreren Stufen. Zunächst werden Methylierungsagens und Amin in Nitromethan gelöst, zusammengegeben und für einige Stunden bei 60°C erhitzt. Nach wenigen Minuten der Reaktion fällt ein Feststoff aus, der sich gut in Wasser löst. Das Produkt wird mehrmals mit Nitromethan und Ethanol gewaschen und mit ¹H-NMR charakterisiert. Es liegen sowohl das zweifach als auch das einfach geladene Ion vor und der Anteil an Monosalz beträgt 60%.

Das Zwischenprodukt wird deshalb erneut methyliert und die Reaktion wegen dessen Löslichkeitsverhalten in Wasser durchgeführt. Da das Methyltosylat sich schlecht in Wasser löst, wird der Reaktionsmischung etwas Ethanol zugeben und wiederum mehrere Stunden bei 60° gerührt. Nach Abrotieren der Lösungsmittel und wiederholtem Waschen mit Ethanol, wird für das Produkt ein Anteil des Disalzes von 80% bestimmt (Abb. 6.4).

Nach weiterer zweimaliger Wiederholung dieser Reaktion und Aufarbeitung erhält man ein Produkt mit einem Anteil des einfach geladenen Salzes von nur noch 4%.

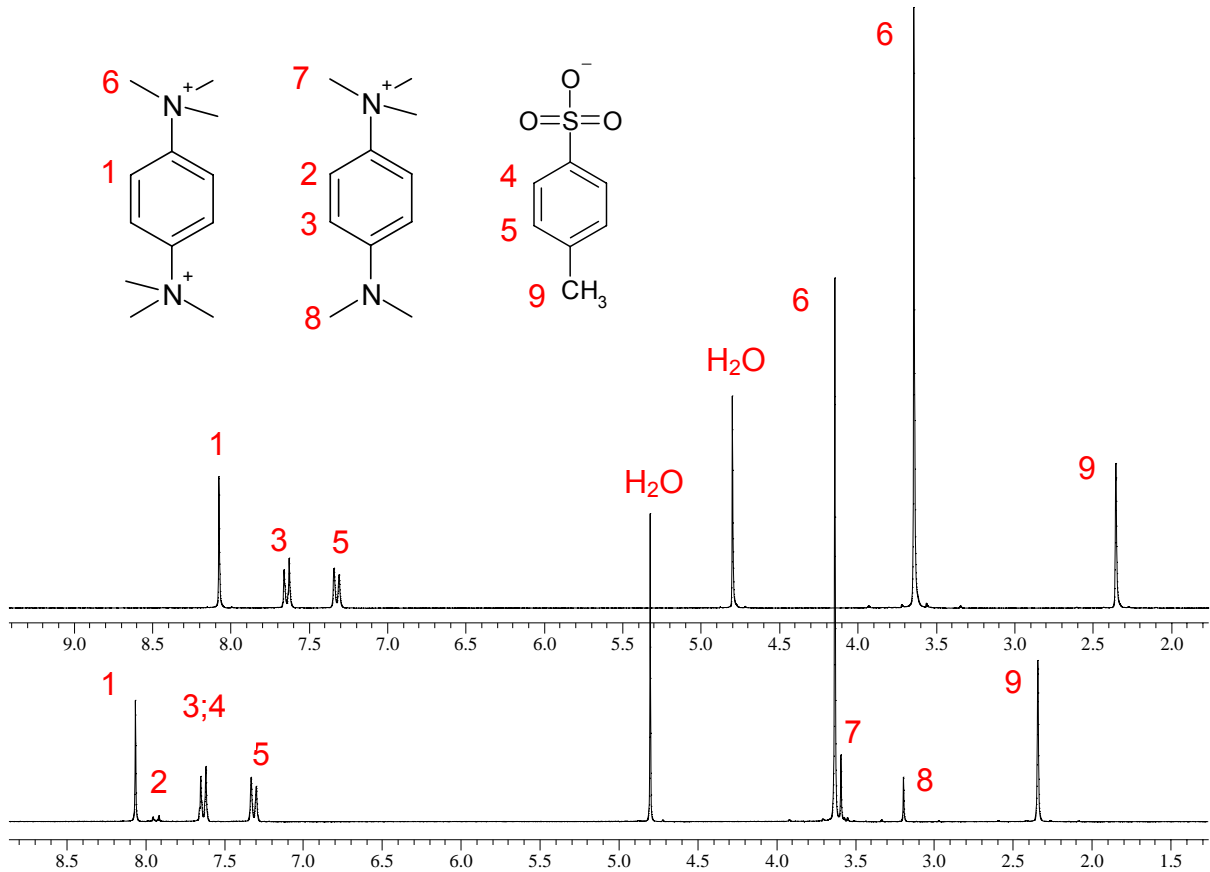


Abb. 6.4: ¹H-NMR Spektrum, unten: 80% Disalz; oben: 100% Disalz, 250 MHz, Lösungsmittel D₂O

Durch zweifache Kristallisation des Produkts aus einer Ethanol/Wasser Mischung wird ein Anteil von 100% zweifach geladenes Salz erreicht (Abb. 6.4). Hierbei wird einer Suspension des Produkts in Ethanol unter Rückfluss Wasser durch den Kühler zugeben bis es sich gerade löst. Durch langsame Kristallisation erhält man saubere Kristalle des gewünschten Gegenions.

6.3 Verwendete Materialien

Alle für die Synthese in Kap. 6.2 verwendeten Stoffe und Lösungsmittel waren von p.A. bzw. HPLC-Qualität und wurden von Aldrich, Fluka und Acros kommerziell erworben.

Die in dieser Arbeit verwendeten zylindrischen NaPSS-Polyelektrolytbürsten wurden freundlicherweise vom Arbeitskreis Prof. Dr. M. Schmidt, Universität Mainz, zur Verfügung gestellt.

Zum Ansetzen der Proben wurde ausschließlich vollentionisiertes Reinstwasser mit einer Leitfähigkeit von 55 nS cm^{-1} eingesetzt, welches durch eine Reinstwasseranlage der Firma Millipore, Bedford, MA mit einer Umkehrosmose Elix 3 und einem Milli-Q Modul aufbereitet wurde. Das eingesetzte NaCl wurde von der Firma Merck mit einem Reinheitsgrad von 99,99% erworben.

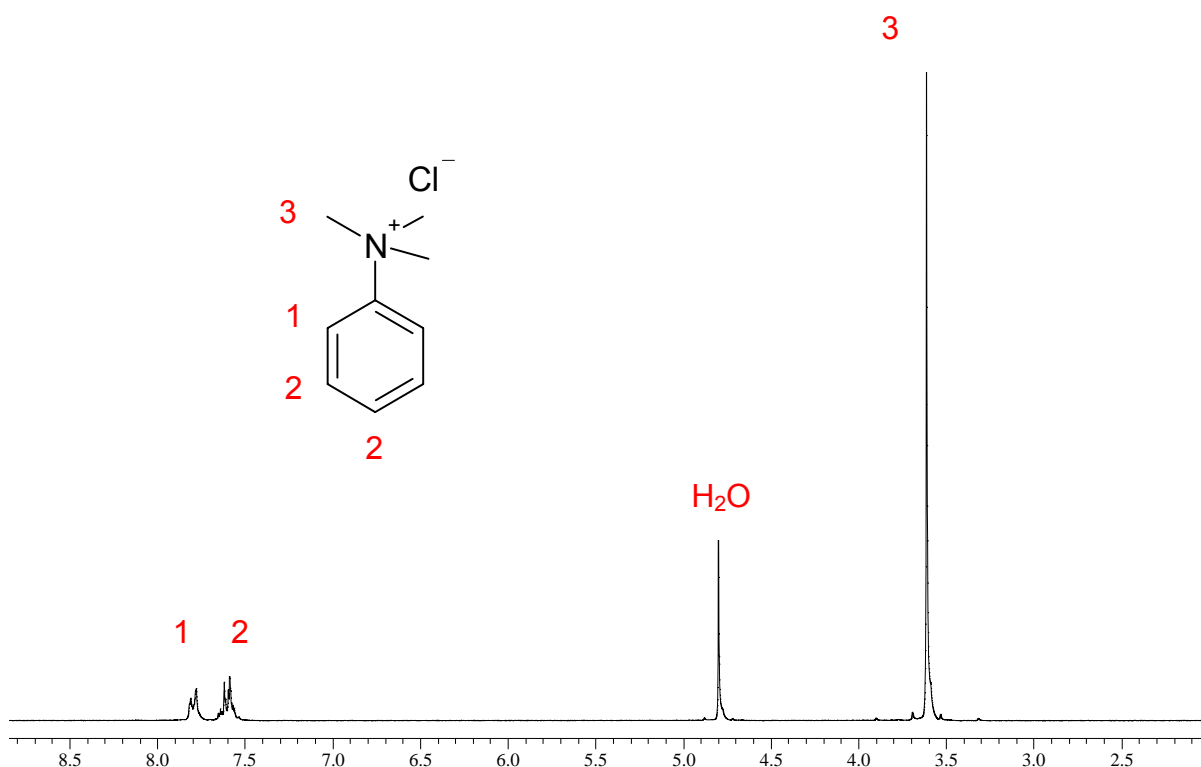


Abb. 6.5: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Trimethylphenylammoniumchlorid, 250 MHz, Lösungsmittel D_2O

Die hier genutzten Gegenionen Trimethylphenylammoniumchlorid und 5,10,15,20-Tetrakis (4-trimethyl-ammoniumphenyl)porphyrin-tetratosylat wurden nach der Bestätigung ihrer Reinheit mit $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie (Abb. 6.5, 6.6) wie von der Firma Aldrich erworben eingesetzt.

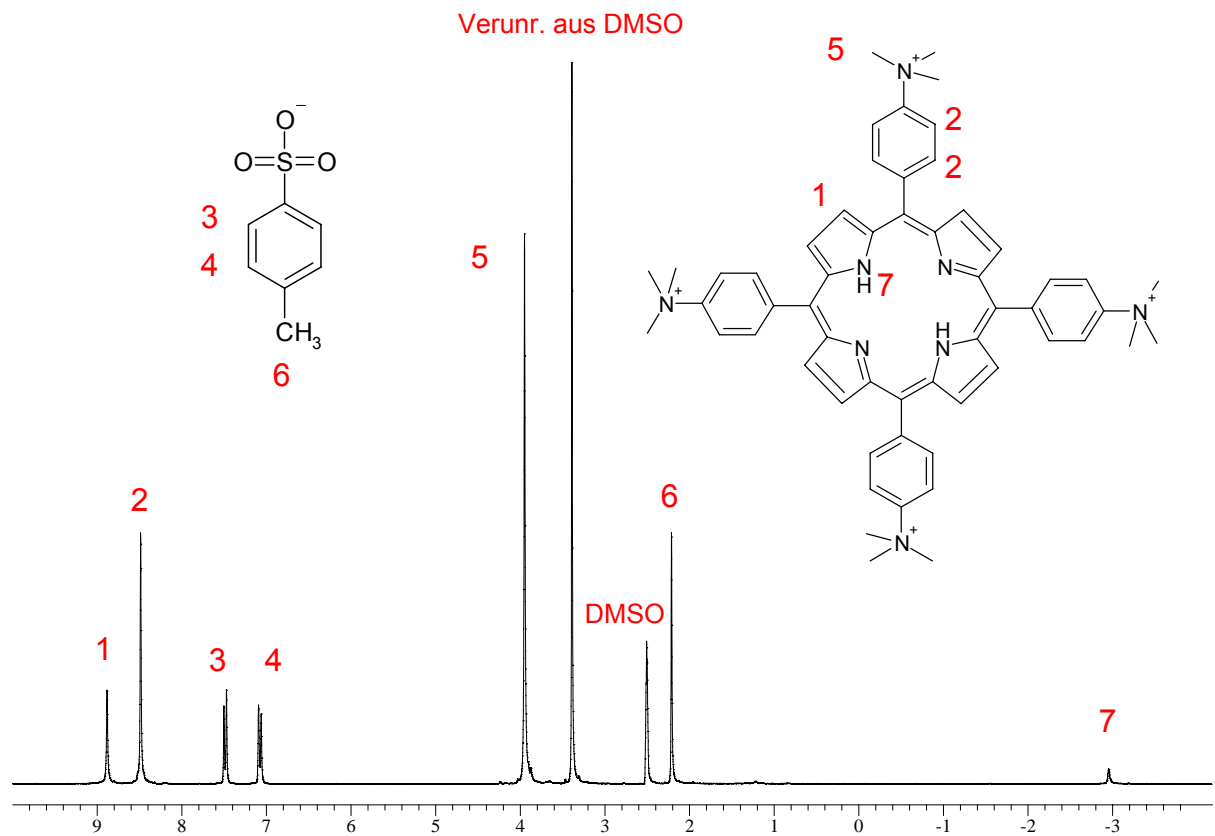


Abb. 6.6: ^1H -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetrakis(4-trimethyl-ammoniumphenyl)-porphyrin-tetratosylat, 250 MHz, Lösungsmittel d_6 -DMSO

Literaturverzeichnis

- [1] Förster, S.; Schmidt, M., *Advances in Polymer Science* **120**, 51 (1995)
- [2] Antonietti, M.; Faul, C., *Advanced Materials* **15**, 673 (2003)
- [3] Philipp, S.B. et al, *Progr. Polym. Sci.* **14**, 91 (1989)
- [4] Ober, C.K.; Wegner, G., *Advanced Materials* **15** 673 (2003)
- [5] Zhou, S.; Chu, B., *Advanced Materials* **12**, 545 (2000)
- [6] Peng, S.; Wu, C., *Macromolecules* **32**, 585 (1999)
- [7] Schweins, R.; Huber K., *Eur. Phys. J. E* **5**, 117 (2001)
- [8] Schwarz, G.; Klose, S.; Balthasar, W., *Eur. J. Biochem.* **12** 454 (1970)
- [9] Horn, D., *Prog. Coll. Pol. Sci.* **85** 251 (1978)
- [10] Rühle, J. et al. *Adv. Polym.Sci.* **165**, 79 (2004)
- [11] Lehninger, L.; Nelson, D.; Cox, M.M., *Principles of Biochemistry*, Worth Publishers, New York (1993)
- [12] Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier Science: New York (1987)
- [13] Lord Rayleigh (Strutt, J.W.), *Phil. Mag.* **41**, 107, 274, 447 (1871)
- [14] Smoluchowski, M.S., *Ann. Phys.* **25**, 205 (1908)
- [15] Einstein, A., *Ann. Phys.* **33**, 1275 (1910)
- [16] Debye, P., *Ann. Phys.* **46**, 809 (1915)
- [17] Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.* **16**, 1093,1099 (1948)
- [18] Becker, A.; Köhler, W.; Müller, B., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem* **99**, 600 (1995)
- [19] Berne, J.B.; Pecora, R., *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*, Wiley Interscience, New York (1976)
- [20] Brown, W., *Dynamic Light Scattering The Method and Some Applications*, Clarendon Press, Oxford (1993)
- [21] Wiener, N., *Acta Math.* **55**, 118 (1930)
- [22] Khintchine, A., *Math. Ann.* **109**, 604 (1934)
- [23] Koppel, D.E., *J. Chem. Phys.* **57**, 4814 (1972)
- [24] Burchard, W., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **18**, 1 (1988)
- [25] Provencher, S.W., *Computer Phys. Commun.* **27**, 213, (1982)
- [26] Binnig, G.; Quate, C.F.; Gerber, C., *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- [27] Manning, G.S., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1**, 56 (1967)
- [28] Förster, S.; Schmidt, M., Antonietti, M., *Polymer* **31**, 781 (1990)
- [29] Zhang, A.; Shu, L.; Bo, Z.; Schlüter, A.D., *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 328 (2003)
- [30] Advincula, R.C.; Brittain, K.C.; Caster, K.C.; Rühle, J., *Polymer Brushes*, Wiley VCH, Weinheim (2004)

-
- [31] Wintermantel M; Gerle M; Fischer K, et al., *Macromolecules* **29**, 978 (1996)
- [32] Wittemann, A.; Drechsler, M.; Talmon, Y.; Ballauff, M., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9688 (2005)
- [33] Tsukahara, Y.; Tsutsumi, K.; Yamashita, Y.; Shimada, S., *Macromolecules* **23**, 5201 (1990)
- [34] N. Hugenberg, Dissertation, Universität Mainz (2000)
- [35] P. Dziezok, Dissertation, Universität Mainz (1999)
- [36] Schillén, K.; Brown, W., Johnsen, R.M., *Macromolecules* **27**, 4825 (1994)
- [37] Seils, J.; Pecora R., *Macromolecules* **28**, 621 (1995)
- [38] Dolphin, D., *The Porphyrins*, Academic Press: New York (1978)
- [39] Hunter, C.A.; Sanders, J.K.M., *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5525 (1990)
- [40] Kalyanasundaram, K., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **79**, 1365 (1983)
- [41] Kano, K.; Takei, M.; Hashimoto, S., *J. Phys. Chem.* **94**, 2181 (1990)
- [42] Huang, C.Z.; Li, K.A., Tong, S.Y., *Anal. Chem.* **68**, 2259 (1996)
- [43] Fiel, R.J., *J. Biomol. Struct. Dyn.* **6**, 1259 (1989)
- [44] Pasternack, R.F.; Gibbs, E.J.; Villafranca, J.J., *Biochemistry* **22**, 2406 (1983)
- [45] Pasternack, R.F., et al, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 5393 (1993)
- [46] Kano, K.; Sato, T.; Yamada, S.; Ogawa, T., *J. Phys. Chem.* **87**, 566, (1983)
- [47] Thurmont, D., *J. Polym. Sci.* **8**, 607 (1952)

Liste der verwendeten Abkürzungen

A:	Basislinie
$A_{2,3}$:	Zweiter und dritter Virialkoeffizient des osmotischen Druckes
B:	Signal zu Rausch Verhältnis
β :	Isotherme Kompressibilität
c:	Konzentration
c_p :	Ladungskonzentration des Polyelektrolyten
c_s :	Ladungskonzentration von zugesetztem Salz oder Gegenion
d:	Abstand
D:	Diffusionskoeffizient
D:	Durchmesser
e:	Elementarladung
ϵ_0 :	Elektrische Feldkonstante
ϵ_r :	Dielektrizitätszahl
f:	Anteil
f:	Reibungskoeffizient
$g_1(t)$:	Feldautokorrelationsfunktion
$g_2(t)$:	Intensitätsautokorrelationsfunktion
Γ :	Erster Kumulant
Γ :	Relaxationsrate
η :	Viskosität
i, j:	Zählvariablen
I_0 :	Einstrahlintensität
$I(\theta)$:	Streuintensität
k:	Skalierungskonstante
k :	Wellenvektor
k_B :	Boltzmann-Konstante
K:	Optischer Kontrastfaktor
l_B :	Bjerrum Länge
L:	Länge
λ :	Ladungsverhältnis ($=c_p/c_s$)
λ :	Wellenlänge
λ_0 :	Wellenlänge des eingestrahnten Lichts
M:	Molmasse
M_w :	Gewichtsmittel der Molmasse
μ :	Chemisches Potential

$\mu_{1,2}$:	Zweiter, dritter Kumulant
n :	Brechungsindex
N :	Anzahl
N_L :	Loschmidtsche Konstante
$P(q)$:	Formfaktor
Π :	Osmotischer Druck
q :	Streuvektor
q_{\max} :	Maximum in der Streukurve
θ :	Streuwinkel
θ_D :	Rotationsdiffusionskoeffizient
r :	Abstand
R :	Radius
R :	Allgemeine Gaskonstante
R_h :	Hydrodynamischer Radius
R_g :	Trägheitsradius
$R(\theta)$:	Rayleigh-Verhältnis
ρ :	Dichte
ρ :	Charakteristisches Verhältnis ($=R_g/R_h$)
$S(q)$:	Strukturfaktor
$S_{\text{int}}(q)$:	Intermolekularer Strukturfaktor
$S(q,t)$:	Dynamischer Strukturfaktor
t :	Zeit, Relaxationszeit
T :	Absolute Temperatur
τ :	Relaxationszeit
V_h :	Hydrodynamisches Volumen
w :	Wichtungsfaktor
ω :	Frequenz
x :	Anzahl