

NANOMECHANIK UND
ADHÄSION VON
POLYELEKTROLYTMULTI-
SCHICHT-HOHLKAPSELN

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
"doctor rerum naturalium"
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Physikalische Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Nils Elsner aus Köln

Potsdam, im Mai 2005

Vorsitzender:

Berichter:

Tag der mündlichen Prüfung:

ABSTRACT

This work had two objectives. The first was to study the mechanical properties of polyelectrolyte hollow capsules depending on the pH and the wall composition utilizing the AFM colloidal probe technique. The second objective was to study the adhesion of these capsules varying the radius and thickness.

It was found that the AFM colloidal probe technique can be utilized to measure the shells spring constant [9]. The acquired deformation curves for small deformations showed the linear force deformation relation predicted by the shell theory [86]. The stiffness of capsules composed of polyallylamine and polystyrenesulfonate scales quadratically with the thickness giving Young's modulus of 0.25 GPa [138].

Changing the pH had no effect concerning the morphology and the elastic properties of the afore mentioned capsules up to pH = 11.5. At pH = 12 the capsules' radius increased between 30 % and 50 % and the elastic modulus decreased by more than one order of magnitude. This pH-change can be viewed as the glass transition of the material, being in a glassy state below pH = 11.5 and becoming rubbery at pH = 12. Introducing crosslinking into the capsule wall inhibited any morphological changes at pH = 12, while leaving the capsule stiffness sensitive for small degrees of crosslinking.

It was possible to prove the quadratic thickness dependency of the stiffness for a system where the internal forces keeping together the multilayer were hydrogen bonds (poly(methacrylic acid) / poly-4-vinylpyrrolidone) [17]. These capsules are significantly stiffer than the afore mentioned ones (Young's modulus 0.6 to 1 GPa) and show a strong reaction towards increasing the pH by dissolving within seconds. Close to the dissolution pH these capsules also exhibit a transition from a glassy to a rubbery state.

Capsules composed of polyallylamine / polystyrene sulfonate adhered to polyethylene imine coated glass. The radius of the adhesion disc increased with the radius of the capsule and decreased with increasing thickness [155]. This behaviour could be semi quantitatively described with a strong and a weak deformation model giving a value for the adhesion energy of -0.02 mJ/m^2 for the small deformation model. At deformations of the order of the thickness, the theoretically predicted buckling was observed [89]. For further information, the readers' attention is drawn towards the cited references and the references therein.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Polyelektrolytsysteme	4
2.1.1	Polyelektrolyte in Lösung	4
2.1.2	Struktur und Ladung.....	5
2.2	Polyelektrolytkomplexe	8
2.3	Polyelektrolytmultischichten	9
2.3.1	Aufbau	10
2.3.2	Struktur	11
2.3.3	Quellverhalten	12
2.3.4	Polyelektrolythohlkapseln als Spezialfall.....	13
2.3.5	Permeationseigenschaften.....	13
2.4	Mechanik	14
2.4.1	Schalentheorie	18
2.5	Adhäsion von Hohlkörpern	21
3	Methoden	24
3.1	Prinzip der Kraftmikroskopie	24
3.2	Kraftabstandskurven im Allgemeinen	25
3.3	Abbildende Kraftmikroskopie	26
3.4	Kraftdeformationsmessungen	27
3.5	Bestimmung der Federkonstanten	29
3.6	Lichtmikroskopie	32
3.6.1	Grundlagen.....	32
3.7	Kontrastmethoden	34
3.7.1	Hellfeldkontrast.....	34
3.7.2	Phasenkontrast	35
3.7.3	Reflektions- Interferenz- Kontrast Mikroskopie	35
3.7.4	Fluoreszenzmikroskopie.....	37
4	Experimenteller Teil	39
4.1	Chemikalien und Materialien	39
4.1.1	Herstellung der Pufferlösungen.....	39
4.1.2	Polyelektrolyte und Polymere.....	39

4.1.3	Herstellung von fluoreszenzmarkiertem PAH	40
4.1.4	Herstellung der PLA-Template	40
4.1.5	Andere Template	41
4.2	Herstellung der Polyelektrolytmikrokapseln	41
4.3	Methoden zur Charakterisierung der Proben	42
4.3.1	Optische Charakterisierung	42
4.3.2	Kapselzählung	43
4.3.3	Bestimmung der Dicke	43
4.4	AFM-Experimente	45
4.4.1	Ablauf eines Experimentes	45
4.4.2	Bestimmung der Federkonstante des Federbalkens	46
4.5	Adhäsionsexperimente	47
5	Ergebnisse und Diskussion	48
5.1	Quantifizierung der Kapselmechanik durch Deformationsmessungen	48
5.1.1	Deformationsmessungen	50
5.1.2	Bestimmung des E-Moduls verschiedener Kapseln	59
5.1.3	Diskussion	61
5.2	Auswirkung des pHs auf die Morphologie und Mechanik	63
5.2.1	Diskussion	72
5.3	Einfluss von Quervernetzung	74
5.3.1	Diskussion	76
5.4	Kapseln mit Wasserstoffbrückenbindungen	78
5.5	Adhäsionsexperimente	84
5.5.1	Qualitative Beschreibung	84
5.5.2	Quantitative Analyse	88
5.5.3	Diskussion	90
6	Zusammenfassung	92
7	Literaturverzeichnis	95
8	Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	100
9	Danksagung	104

1 Einleitung

In der Natur kommen mikro- bis nanometer große Kapseln sehr häufig vor. Zellen oder Viren sind die augenfälligsten Vertreter. Aber auch amphiphile Moleküle wie Tenside und Blockcopolymere bilden kugelförmige Strukturen. Das vielleicht bekannteste Beispiel aus der Technik sind die Mikrokapseln im Pauspapier, in denen der Farbstoff eingekapselt ist und durch Druck freigesetzt wird [1]. Ebenso werden Pharmaka oder Duftstoffe eingekapselt. Bei der Applikation von Medikamenten spielt die Adhäsion der Mikrokapseln eine wichtige Rolle, da oft die Freisetzung des Wirkstoffs an einem spezifischen Ort erwünscht ist.

Mikrokapseln können aber auch bei der experimentellen Beantwortung von biologischen Fragestellungen helfen. Blutzellen müssen sowohl stabil als auch flexibel sein, um enge Blutgefäße passieren zu können, ohne dabei beschädigt zu werden. Der Vorgang der Zelladhäsion ist etwa in der Wundheilung interessant und daher auch schon vielfach untersucht worden [2]. Auf Grund der hohen Komplexität biologischer Systeme ist es wünschenswert, ein einfaches Modellsystem zu haben, bei dem die mechanischen Eigenschaften unabhängig von den Wechselwirkungen variiert werden können. Hier können Mikrokapseln ein Modell sein, um die Mechanik und das Wechselspiel mit der Adhäsion zu verstehen. Dabei ist die Steuerung der mechanischen Eigenschaften der Kapsel wichtig. Die Möglichkeit der mechanischen Stabilitätskontrolle ist ein Grund, warum Polyelektrolythohlkapseln (PEHs) [3, 4] in den letzten Jahren zunehmend Aufmerksamkeit erfahren haben.

Im Rahmen dieser Arbeit werden PEHs hergestellt und deren Eigenschaften hinsichtlich mechanischer Stabilität und Adhäsion untersucht. Auf Grund des Herstellungsprozesses durch „layer-by-layer self assembly“ [5] kann man die Eigenschaften der PEHs gezielt steuern. Ein entscheidender Parameter zur Kontrolle der mechanischen Eigenschaften, die Dicke der Kapsel, lässt sich bei PEHs auf der Nanometerskala kontrollieren [6]. Dies ist der herausragende Vorteil, den PEHs im Vergleich zu anderen Systemen bieten. Interessant ist insbesondere, dass Variationen des Verhältnisses von Dicke zu Radius in einem weiten Bereich präparativ zugänglich sind. Die Dicke wird bei der Herstellung festgelegt und kann dann nicht mehr geändert werden. Daher können die mechanischen Eigenschaften nach der Herstellung nur durch Umgebungsparameter beeinflusst werden. Bei PEHs bieten sich hierzu die Elektrolytkon-

zentration oder der pH-Wert an. Der Einfluss der Art und Konzentration von Elektrolyten sind von anderen aus meiner Gruppe untersucht worden [7, 8]. Daher soll sich diese Arbeit auf den Einfluss des pH-Wertes beschränken und deren Resultate bei der Interpretation berücksichtigen.

Bei den hergestellten PEHs werden zunächst die morphologischen Parameter wie Form, Größe und Dicke untersucht. Der zweite Schritt ist die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften mit der Rasterkraftmikroskopie, insbesondere der Federkonstanten und in der Folge daraus des E-Moduls. Die Methode der Kraftmikroskopie in Verbindung mit optischer Mikroskopie [9, 10] hat Vorteile gegenüber anderen Methoden, wie dem Einsatz von Mikromanipulatoren [11, 12], Mikropipetten [13, 14] oder der Anwendung eines osmotischen Drucks [15]. Es können kleinere Kräfte verwendet und die Umgebungsbedingungen über einen weiten Bereich variiert werden.

Es zeigte sich, dass die PEHs bei Erhöhung des pH-Wertes von einem glasartigen Zustand in einen gummiartigen bis flüssigen Bereich übergehen. Daher stellte sich die Frage, ob man dieses Verhalten beeinflussen kann, insbesondere durch Einführung von Quervernetzung. Dabei werden die Polymerketten chemisch untereinander verknüpft [16, 17]. Die Quervernetzung könnte dem Material ein Formgedächtnis verleihen, das heißt, das Material kehrt nach einer Verformung wieder in seine Ausgangsform zurück. Dieses Formgedächtnis ist notwendig, um die PEHs schaltbar zu machen. Schaltbarkeit bedeutet hier, dass man die PEHs Bedingungen aussetzt, bei denen sie weicher werden, aber nicht ihre Form verlieren. Kehrt man wieder zu den Anfangsbedingungen zurück, so sollen die Kapseln ihre ursprüngliche Form und Steifigkeit wiedererlangen.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Adhäsion der PEHs. Der Gleichgewichtszustand, der sich bei der Adhäsion einer Kugel auf einer Oberfläche einstellt, bestimmt sich aus dem Wechselspiel von Mechanik und Adhäsionskräften. Bisher sind im Wesentlichen zwei Systeme näher untersucht worden. Dies sind zum einen Kolloide und zum anderen Vesikel. Die Adhäsion von Kolloiden ist ein viel untersuchtes und theoretisch gut verstandenes Phänomen. Die Mechanik dominiert, außer bei Gelpartikeln, das System und die Adhäsionseigenschaften sind nur wenig variierbar. Diese Systeme werden in der Regel gut mit dem Hertz- [18], dem DMT- [19] oder dem JKR-Modell [20] beschrieben.

Bei Vesikeln weist die Membran nur eine geringe Stabilität auf. Daher sind diese in der Regel sehr weich. Die mechanischen Eigenschaften werden hauptsächlich dadurch beeinflusst, dass man innerhalb des Vesikels einen etwas höheren osmotischen Druck einstellt als außerhalb. Was PEHs daher interessant macht, ist dass sie im Gegensatz zu Gelpartikeln hohl sind und dass die mechanische Festigkeit auf der Stabilität der Membran und nicht wie bei Vesikeln auf der Semipermeabilität beruht. Die PEHs bieten nicht nur den Vorteil, dass sich die Dicke und damit die Stabilität praktisch beliebig variieren lässt, sondern auch, dass man die Adhäsionskräfte durch Modifikation der Oberfläche steuern können sollte.

Die bisherigen Untersuchungen der Adhäsion von Kapseln beschränken sich auf solche Fälle, in denen die Kapsel nicht permeabel war und die Dicke der Kapselwand nicht experimentell kontrolliert werden konnte [21]. Daher werden in der vorliegenden Arbeit systematisch die Dicke und der Radius von PEHs variiert, um die Adhäsion zu beeinflussen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Polyelektrolytssysteme

Da sich die vorliegende Arbeit mit speziellen Eigenschaften von Polyelektrolythohlkapseln beschäftigt, sollen einige relevante Eigenschaften ausgehend von Polyelektrolyten in Lösung vorgestellt werden.

2.1.1 Polyelektrolyte in Lösung

Als Polyelektrolyte (PE) bezeichnet man Polymere die aus Monomeren bestehen, die geladen sein können. Beispiele aus der Natur sind Proteine und die DNA. Im Feststoff werden diese Ladungen durch Gegenionen kompensiert. In wässriger Lösung hingegen dissoziiert ein Teil der Ionenpaare, wodurch die PEs Ladung tragen. PEs können Säuren, Basen oder amphoter sein. Ein saurer PE mit n gleichen Monomeren hat ebenso viele Bindungsstellen für Protonen. Im Prinzip, hat jede dieser Bindungsstellen, auf Grund der unterschiedlichen Umgebung, eine andere Gleichgewichtskonstante K_n für die Protonierung, wobei der Unterschied zwischen den endständigen und den anderen Gruppen besonders groß ist. Aus praktischen Gründen fasst man alle K_n zu einer einzigen scheinbaren Gleichgewichtskonstanten K_{app} zusammen, die von der Aktivität der Wasserstoffionen $a(\text{H}^+)$ und von der Aktivität der protonierten $a(\text{AH})$ und deprotonierten $a(\text{A}^-)$ Säuregruppen abhängt.

$$K_{app} = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{A}^-)}{a(\text{AH})} \quad (2.1)$$

Des Weiteren hängt K_n davon ab, ob die Nachbargruppen protoniert sind oder nicht. Wegen der Verringerung der elektrostatischen Abstoßung ist eine Protonierung in der Nachbarschaft von nicht protonierten Gruppen bevorzugt (nicht-kooperative Wechselwirkung). Mit steigendem Protonierungsgrad sinkt die effektive Gleichgewichtskonstante K_n der Protonierung, was zu einer Verbreiterung des Äquivalenzpunktes führt. Ein einfaches Modell zur Berücksichtigung der Wechselwirkungen ist das Modell nach Linderström-Lang [22]. Bei diesem wird K_{app} mit der Gleichgewichtskonstanten K_{int} , der mikroskopischen Bindungskonstanten für den Fall ohne Wechselwirkung und einem Wechselwirkungsparameter W korreliert.

$$K_{app} = K_{int} \cdot \exp\{2W a(\text{AH})\} \quad (2.2)$$

Zur Unterscheidung von starken und schwachen PE zieht man in der Regel den pK_a der PE heran, d.h. den negativen dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K_{app} . Man bezeichnet einen PE als stark, wenn der pK_a kleiner als 1.5 ist, oder die Ladung in wässriger Lösung nicht vom pH abhängt. Schwache PEs besitzen dementsprechend einen pK_a größer als 1.5.

2.1.2 Struktur und Ladung

Um die Struktur von PEs in verdünnter wässriger Lösung, also unter Bedingungen, unter denen die Wechselwirkungen der Polyelektrolytketten untereinander vernachlässigt werden können, zu erklären, soll zunächst ein ungeladenes Polymer in einem idealen Lösungsmittel (Theta) betrachtet werden. Die Struktur ergibt sich aus dem Zusammenspiel von Entropie und der Selbstvermeidung der Kettenelemente untereinander. Bei dem Modell der realen Kette berücksichtigt man, dass nur ein Bindungswinkel θ zwischen den Monomeren möglich ist (Abb. 2.1).

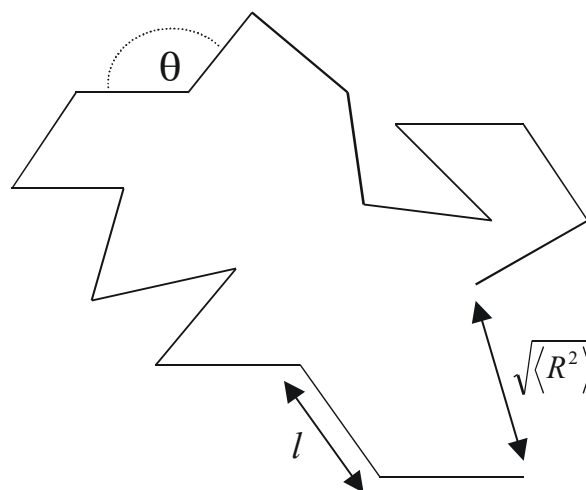


Abb. 2.1: Schema eines Polymerknäuels. Der Bindungswinkel θ , der Abstand der Kettenenden $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$ und die Monomerlänge l sind eingezeichnet.

Dann erhält man für die Wurzel des mittleren quadratischen Abstands der beiden Enden (end-to-end distance) $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$ des Polymers in Abhängigkeit von der Monomerlänge l und der Anzahl der Monomere n die folgende Gleichung.

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = l \sqrt{n \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}} \quad (2.3)$$

Zur Berücksichtigung einer zusätzlichen Rigidität durch Rotationsbarrieren oder energetisch ungünstige Konformationen auf Grund von sterischer Abstoßung führt man die Persistenzlänge l_p ein. Die Persistenzlänge ist ein Maß dafür, wie lange ein Kettenabschnitt des Polymers makroskopisch gerade erscheint. Das Polymer liegt in einer gestreckten Konformation (rod) vor, wenn die Persistenzlänge in der gleichen Größenordnung wie die Länge des vollständig gestreckten Polymers (Konturlänge) liegt. Ist die Persistenzlänge deutlich kleiner als die Konturlänge, so nimmt es eine geknäulte Konformation (coil) an. Für eine detailliertere Beschreibung ist das Buch von Young et al. zu empfehlen [23].

Bei PEs ist zusätzlich die elektrostatische Abstoßung der Ladungen untereinander zu berücksichtigen. Dabei wird die maximale Ladung entlang der Kette durch die Manningkondensation beschränkt. Bei dieser kondensieren die Gegenionen aus der Lösung bis der Abstand der Ladungen entlang der Kette gleich der Bjerrum-Länge l_B ist. Die Bjerrum-Länge ist die Länge, bei der die thermische Energie $k_B T$ gleich der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Elementarladungen e ist.

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_w k_B T} \quad (2.4)$$

Unter Berücksichtigung der Permittivität ϵ_w des Wassers ergibt sich bei Raumtemperatur $l_B = 0.7$ nm. Die wirkenden elektrostatischen Kräfte können zum einen durch die Ladungsdichte auf dem PE und zum anderen durch die Abschirmung der Ladung durch Elektrolyte in der Lösung gesteuert werden. Bei den in dieser Arbeit verwendeten PEs beträgt der Abstand etwa ein $\frac{1}{3}l_B$, daher findet Manningkondensation statt. Die Ladungsdichte auf dem PE kann durch die Copolymerisation von ionisierbaren und nicht ionisierbaren Monomeren oder bei sauren oder basischen Monomeren über den pH-Wert eingestellt werden.

Die Elektrolytkonzentration hat ebenfalls Einfluss auf die Struktur des PE. Dieser wird durch die Ionenstärke I , die von der Konzentration der Ionen $c_i^{(0)}$ in der Lösung und deren Ladungszahl z_i abhängt, berücksichtigt.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i^{(0)} \quad (2.5)$$

Durch I kann man eine charakteristische Längenskala der Lösung, die Debye-Länge l_D definieren, die angibt, wann die Anziehung oder Abstoßung zweier Ladungen auf ein $1/e$ des Ausgangswertes abgefallen ist (RT ist hier die thermische Energie).

$$l_D = \sqrt{\frac{\epsilon_w RT}{2e^2 I}} \quad (2.6)$$

Nach der Theorie von Odijk, Skolnick und Fixman [24, 25], ist es möglich eine sogenannte elektrostatische Persistenzlänge $l_{p,e}$ für kleine Ionenstärken zu berechnen. Im Fall von Gegenionen Kondensation hängt $l_{p,e}$ nur noch von l_D und l_B ab.

$$l_{p,e} = \frac{1}{4} \frac{l_D^2}{l_B} \quad (2.7)$$

Die gesamte Persistenzlänge l_p ergibt sich dann einfach aus der Summe der sterischen und der elektrostatischen Persistenzlänge.

$$l_p = l_{p,0} + l_{p,e} \quad (2.8)$$

Die sterische Persistenzlänge ist die Persistenzlänge, die das Polymer hätte, wenn es ungeladen wäre. Im Fall von nur schwach geladenen PE oder hoher Elektrolytkonzentration, ist die elektrostatische Persistenzlänge klein, die sterische Persistenzlänge dominiert. Daher liegen viele der PEs in geknäulter Konformation vor [26, 27]. Bei hohen Ladungsdichten und niedriger Elektrolytkonzentration hingegen ist die elektrostatische Persistenzlänge groß, was zu einer gestreckten Konformation der PEs führt (Abb. 2.2).



Abb. 2.2: Mont-Carlo-Simulation der Struktur eines PE mit 100 Monomeren. Die Elektrolytkonzentration nimmt von (a) nach (c) ab. Abbildung entnommen aus [27].

Eine ausführlichere Beschreibung von PEs in Lösung findet sich in Förster et al. [26] und Netz et al. [27].

2.2 Polyelektrolytkomplexe

Polyelektrolytkomplexe (engl. polyelectrolyte complex, PECs) erhält man, wenn man jeweils eine Lösung eines kationischen und eines anionischen PEs vereinigt. Die treibende Kraft für die Bildung dieser Komplexe ist der Gewinn an Entropie auf Grund der Freisetzung der kondensierten Gegenionen. Die Bildung der PECs ist diffusionskontrolliert, d.h. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Diffusion im Medium. Bei kleinen Salzkonzentrationen ist die Bildung der PECs irreversibel. Die Struktur der PECs wird durch die Struktur der PEs in der Lösung bestimmt, da Umordnungen der Ketten nach Bildung der PECs nur noch in geringem Umfang möglich sind. Bei größeren Salzkonzentrationen folgen dem ersten schnellen Bildungsschritt langsame Umlagerungsschritte, da die PEs wegen der Abschirmung der Ladung weniger stark aneinander gebunden sind.

Es sind zwei Extremfälle für die Struktur der PECs vorgeschlagen worden [28]. Zum einen die „ladder structure“ (Leiterstruktur) bei denen die PE-Ketten parallel zueinander angeordnet sind. Man kann sich vorstellen, dass diese Art der Struktur bevorzugt auftritt, wenn die PEs ursprünglich in stäbchenförmiger Konformation in der Lösung vorliegen. Die andere Struktur wird mit dem „scrambled egg model“ beschrieben, bei dem die Knäule der PEs mehr oder weniger stark interdigitiert sind. In der Realität wird man meist eine Mischung aus beiden Strukturen finden [29]. Es sind sowohl stöchio-

metrische als auch nicht stöchiometrische Komplexe denkbar. Im letzteren Fall bezeichnet man den PE, der im Überschuss vorliegt, als „host“ (Wirt) und den anderen PE als „guest“ (Gast). Bei starken PEs erhält man bis zu mittleren Salzkonzentrationen stöchiometrische Komplexe, die unlöslich sind, auch wenn die PEs nicht in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden [30]. Der Überschuss des einen PE verbleibt in Lösung. Nicht stöchiometrische Komplexe, d.h. solche, in denen noch freie Ladungen vorhanden sind, sind löslich. Diese bestehen meist aus einem Kern, in dem sich die Ladungen der PE gegenseitig kompensieren und aus Polymerketten, die in die Lösung ragen. Um diese zu erhalten, kann man PEs unterschiedlicher Kettenlänge in nicht stöchiometrischen Mengen miteinander kombinieren.

Gibt man Elektrolyte zu einer Lösung von PECs, so zeigt sich ein charakteristischer Verlauf von morphologischen Änderungen. Zunächst schrumpfen die PECs und aggregieren, da die elektrostatische Abstoßung unterdrückt wird. Ab einer bestimmten kritischen Salzkonzentration lagern sich die Komplexe zu unlöslichen Aggregaten um und fallen aus. Schließlich gehen diese Aggregate in Form von kleineren Komplexen oder als einzelne PE-Ketten wieder in Lösung. Weitere Ausführungen zu PECs finden sich bei Kabanov [31].

2.3 Polyelektrolytmultischichten

Polyelektrolytmultischichten (PEMs) können als Spezialfall von PECs aufgefasst werden. Während man bei der Herstellung von PECs nur geringe Kontrolle über die Struktur hat, ist es beim Aufbau von PEMs möglich, die Form, insbesondere die Dicke, und die Zusammensetzung zu kontrollieren. Das Verfahren zum Aufbau von PEMs durch alternierende Adsorption von positiv und negativ geladenen PEs auf Substraten, die eine ausreichende Oberflächenladung besitzen, wurde erstmals von Decher beschrieben [5][§]. Dieser Vorgang wird „layer-by-layer selfassembly“ (L-b-L SA) genannt. Voraussetzung für einen Schichtaufbau ist, dass sich die Oberflächenladung bei jedem Adsorptionsvorgang umkehrt. Wie bei den PECs, ist die treibende Kraft der Adsorption der Entropiegewinn durch das Freisetzen von kondensierten Gegenionen, hinzu kann ein Energiegewinn durch sekundäre Wechselwirkungen etwa Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den PEs kommen [33-35]. Der Aufbauvorgang wird mit dem „Hit and Stick“ Modell beschrieben, bei dem die PEs ihre Konformation bei der Adsorption nur

[§] Die eigentliche Idee elektrostatische Wechselwirkungen zum Aufbau von Multilagen zu verwenden ist allerdings viel älter [32].

geringfügig ändern [36]. Bei der Adsorption bilden die adsorbierenden PEs mit dem Substrat Ionenpaare, deren zunehmende Anzahl eine Umlagerung der Polymerkette größtenteils verhindert. Daher kommt den Adsorptionsbedingungen, wie etwa der Elektrolytkonzentration, eine zentrale Bedeutung bei der Bestimmung der Eigenschaften der PEMs zu.

2.3.1 Aufbau

Bei dem Aufbau der PEMs unterscheidet man drei Fälle hinsichtlich der Dickenzunahme bei einem Adsorptionsschritt [37]. Es gibt den linearen, bei dem die Zunahme der Dicke konstant ist und den exponentiellen Fall, bei dem die Dickenzunahme mit jeder Schicht wächst. Es gibt aber auch Fälle, bei denen die Schichtdicke zunächst zunimmt, aber das Schichtwachstum nach kurzer Zeit zum Erliegen kommt. In diesen Fällen kann man allerdings nicht von einem echten Schichtwachstum sprechen. Welcher der genannten Fälle bei einem System eintritt, ergibt sich aus dem Zusammenspiel verschiedener Faktoren. Bei stark geladenen PEs und bei mittlerer bis hoher Salzkonzentration wird lineares Wachstum beobachtet, während bei schwach geladenen PEs in der Regel exponentielles Wachstum auftritt [38]. Durch spezifische Wechselwirkungen mit zugegebenen Elektrolyten können aber auch PEMs mit starken PEs exponentiell wachsen [39]. Bei niedrigen Salzkonzentrationen und stark geladenen PEs ist in der Regel kein Schichtaufbau möglich, da auf Grund der stäbchenförmigen Konformation der PEs in Lösung das Substrat nicht vollständig bedeckt wird.

Voraussetzung für den Schichtaufbau ist, dass sich die Oberflächenladung zumindest teilweise umkehrt. Kehrt sich die Ladung nicht vollständig um, so nimmt sie mit jedem Adsorptionsvorgang ab, bis das Schichtwachstum aufhört. Bei vollständiger Umkehr kann der Schichtaufbau beliebig lange fortgesetzt werden. Beim Aufbau von PEMs zeigt sich der Effekt der Selbstheilung [40, 41], bei dem kleinere Defekte des Substrates, auf denen zunächst kein PE adsorbiert, mit zunehmender Zahl an adsorbierten Lagen kleiner werden und schließlich verschwinden. Er beruht darauf, dass die PEM in die Defekte hineinwächst und diese schließlich schließt. Beim Schichtaufbau wird das Adsorptionsgleichgewicht in der Regel nach wenigen Minuten erreicht [42]. Das heißt, der Dickenzuwachs erreicht einen Plateauwert und wird durch längere Inkubation der PEM in der PE-Lösung nicht größer. Die Dicke der PEM wird durch die Anzahl an adsorbierten Lagen, das Substrat, die PEs und das Lösungsmittel bestimmt. Insbesondere für die Abhängigkeit von der Ionenstärke wurden empirisch eine Reihe von

Gesetzmäßigkeiten gefunden [43-47]. Ein weiterer Parameter ist die Ladungsdichte entlang der Kette. Messungen haben hier gezeigt, dass es eine kritische Ladungsdichte gibt, unterhalb der man nur dünne Schichten erhält, die nach einiger Zeit aufhören zu wachsen [48-50].

Neben dem Schichtaufbau durch elektrostatische können auch andere Wechselwirkungen, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen, zum Aufbau eingesetzt werden [35, 51-53]. Der Aufbau folgt den gleichen Prinzipien wie bei den PEM, jedoch werden hier Wasserstoffbrückenbindungen der Polymere mit dem Wasser gebrochen und neue zwischen den Polymeren gebildet. Neben dem Entropiegewinn durch freigesetztes Wasser muss außerdem die Energiebilanz der Wasserstoffbrückenbildung und -zerstörung berücksichtigt werden.

2.3.2 Struktur

In einer PEM gibt es drei Zonen (drei Zonen Modell) [47], die sich hinsichtlich ihrer Schichtdicke und anderer Eigenschaften unterscheiden. Die „precursor“ Zone besteht aus den ersten vier bis sechs Lagen, die auf dem Substrat adsorbiert sind. Sie sind in der Regel auf Grund des Substrateinflusses dünner als die späteren Lagen [43]. Als nächstes kommt die „bulk“ Zone. Hier hat das Substrat keinen Einfluss auf die Schichtdicke mehr. Die Größe dieser Zone wächst kontinuierlich beim Lagenaufbau. Die äußere Lage der PEM ist ebenfalls dünner, da Teile der Polymerkette in die Lösung ragen. Außerdem wird hier ein Teil der Ladung nicht durch eine andere Polyelektrolytschicht kompensiert. Dieses Modell sagt aber noch nichts über die innere Struktur der PEM aus. Um diese zu verstehen, muss man Beugungs- und Streuexperimente betrachten.

In Röntgenreflexionsexperimenten zeigen PEMs, die aus starken PEs bestehen, nur Kiessig fringes, die von der Interferenz der Röntgenstrahlen stammen, die an der Substrat-Film- und an der Film-Luft-Grenzfläche reflektiert wurden [5, 54-56], aber keine Bragg-Peaks, die eine lamellare Struktur der PEM anzeigen würden. Neutronenreflektivitätsmessungen, bei denen das eine PE in deuterierter Form vorliegt, zeigen nur dann eine Struktur, wenn nur jede zweite Lage des einen PE deuteriert ist [43, 57, 58]. Da der Streulängenunterschied zwischen dem deuterierten und nicht deuterierten PE ausreichend ist, kann hier das Fehlen einer Struktur nicht auf mangelnden Kontrast zu-

rückgeführt werden. Daher ergibt sich das Modell (Abb. 2.3) der Multilage, bei der jede einzelne Lage mit der übernächsten Lage immer noch zum größten Teil überlappt [6].

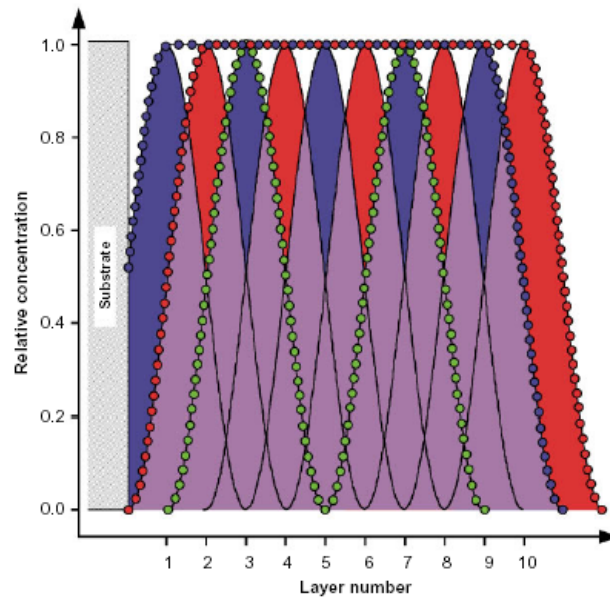


Abb. 2.3: Schema aus [6] einer PEM bestehend aus fünf Doppellagen, die willkürlich durch ein sinusförmiges Profil repräsentiert werden. Aufgetragen ist die relative Konzentration des PE gegen die Nummer der Lage. Man kann erkennen, dass jede Lage mit der nachfolgenden überlappt.

2.3.3 Quellverhalten

Die PEMs enthalten eine signifikante Menge Wasser. Der Anteil hängt jedoch von der Art der PE-Kombination ab. Bei dem System aus Polyallylaminhydrochlorid (PAH) und Polystyrensulphonat (PSS), welches auch in der Arbeit verwendet wurde, findet man im getrockneten Zustand bei Kontakt mit Luft bei Raumtemperatur einen Massenanteil von 10 bis 20 % Wasser [43]. Das entspricht sechs bis acht Wassermolekülen pro Ionenpaar. Diese PEMs schwellen bei Kontakt mit reinem Wasser um 20 bis 40 % [43, 59, 60]. Bei Inkubieren mit 1 molarer Natriumchloridlösung wird kein Schwellen beobachtet [46, 61]. Bei höheren Konzentrationen zeigt sich ein Schwellen, jedoch keine Zersetzung bis 4 M [8, 62]. Bei der PE-Kombination Polyacrylsäure (PAA) und Poly(-diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) zeigt sich hingegen ein ausgeprägtes Schwellen schon bei geringen Salzkonzentrationen [61]. Bei PEMs bestehend aus PSS/PDADMAC, zeigt sich ebenfalls ein leichtes Schwellen. Signifikanter ist jedoch die Abnahme der Rauigkeit, die man darauf zurückführen kann, dass durch die erhöhte Salzkonzentration die Ionenbindungen in der PEM geschwächt und die Polymerketten dadurch flexibler werden. Es ist jedoch auch beobachtet worden, dass es bei PEMs aus schwachen PEs zu Porenbildung kommt [63, 64]. Dies wird mit spinoda-

ler Entmischung oder Entnetzung erklärt, die unter den Bedingungen thermodynamisch favorisiert ist. Ein sehr guter Überblick über PEMs bieten Arys et al. [65] und das Buch von Decher [66].

2.3.4 Polyelektrolythohlkapseln als Spezialfall

Sofern die PEM auf einem Substrat assembliert wurde, welches sich unter Bedingungen auflösen lässt, unter denen die PEM stabil ist, lassen sich freistehende Polyelektrolytmultilagen erzeugen. Erfolgt die Herstellung auf kolloidalen Partikeln (Templaten), so erhält man Polyelektrolythohlkapseln (PEHs) [3, 4]. Als Template können eine Reihe verschiedener Materialien verwendet werden, die spezifische Vor- und Nachteile besitzen. Von schwach vernetzten Melaminformaldehyd (MF) Templaten ist bekannt, dass sie sich auch unter günstigen Umständen nicht rückstandsfrei entfernen lassen [67]. Des Weiteren kommt es bei der Auflösung auf Grund des hohen osmotischen Drucks zu einem starken Schwellen der Kapseln [68]. Dieses Schwellen lässt die Kapselwand reißen und es entstehen Poren. Von Polystyren (PS) Templaten wurden mit konfokaler Raman-Mikroskopie keine Rückstände in Kapseln gefunden, jedoch kommt es ebenfalls beim Auflösen zu einem Schwellen [69][§]. Siliziumdioxidpartikel bieten den Vorteil, dass bei der Auflösung Hexafluorosilikat entsteht, welches wegen der geringen Größe leicht durch die Multilage dringen kann. Dadurch wird die Belastung durch den osmotischen Druck reduziert [70].

2.3.5 Permeationseigenschaften

Bei der Diskussion und dem Vergleich von Eigenschaften der PEHs ist darauf zu achten, auf welchen Templaten sie hergestellt und unter welchen Bedingungen sie aufgelöst wurden. Da beides auf die Eigenschaften einen entscheidenden Einfluss haben kann, wird dadurch ein Vergleich der verschiedenen experimentellen Befunde erschwert oder teilweise unmöglich gemacht. Im Folgenden sollen einige Eigenschaften diskutiert werden, die universell zu sein scheinen.

Eine wesentliche Eigenschaft von PEMs ist die Permeabilität. Für kleine Moleküle wie etwa Wasser ist die Multilage vollständig permeabel. Für kationische PEs mit Molekülmassen ab 15000 g/mol sind MF-Kapseln undurchlässig [71]. Diese bemerkenswerte Permeabilität und die ebenfalls hohen Diffusionskoeffizienten werden mit dem Vorhandensein von Poren, die beim Auflösungsprozess entstehen, erklärt. Bringt man

[§] Das beschriebene Schwellen konnte in dieser Arbeit nicht gefunden werden.

zusätzliche Lagen auf [72] oder setzt die Kapseln einer Temperaturbehandlung (Tempern) aus [73], so sinkt der Wert für den Diffusionskoeffizienten D_{diff} auf $10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Bringt man die PEM auf Farbstoffkristallen auf und verfolgt deren Auflösung, so findet man, dass die Permeabilität mit zunehmender Dicke sinkt, bis D_{diff} nach zehn Lagen einen konstanten Wert von $10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ erreicht [74]. Auch bei anderen Messungen [75] findet man einen Wert für D_{diff} in gleicher Größenordnung, der deutlich über dem Wert von $10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bis $10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ liegt, der aus Messungen an planaren PAH/PSS Filmen erhalten wurde [76]. Der Unterschied wird darauf zurückgeführt, dass die Messungen an Kapseln sensibler auf Poren und Defekte reagieren. Das Aufbringen zusätzlicher Lagen nach der Auflösung des Kerns bewirkt, dass die Kapseln für PE mit einer Molekülmasse Mw von 4400 g/mol für geladene und 70000 g/mol für ungeladene Moleküle undurchlässig werden. Eine Erhöhung der Salzkonzentration auf 10^{-2} M macht die Kapseln für PAH mit $Mw = 70000 \text{ g/mol}$ hingegen durchlässig [71]. Als Grund für die Erhöhung der Permeabilität werden strukturelle Veränderung der PEM genannt, d.h. die Interkalation von Salzionen und die dadurch bedingte Auflockerung der Multilagenstruktur [77].

Des Weiteren wurde gefunden, dass die Kapseln zu schrumpfen beginnen, wenn man sie Salzlösungen höherer Konzentration aussetzt. Die Konzentration, ab der ein Schrumpfungseffekt auftritt, ist salzabhängig und beträgt für Natriumchlorid drei mol/l [7, 8]. Der Elektrolyt schwächt die Bindungen innerhalb der PEM, was den Polymerketten, welche vorher kinetisch eingefroren waren, ermöglicht, eine thermodynamisch günstigere Konformation einzunehmen. Es wird vermutet, dass die treibende Kraft die Reduzierung der Oberfläche, und damit der Oberflächenenergie, ist. Die Erhöhung der Elektrolytkonzentration entspricht im Prinzip einer Erhöhung der Temperatur. Daher wurde der gleiche Effekt beim Tempern der Kapseln gefunden [78, 79]. Einen aktuellen Überblick über das Gebiet der PEHs erhält man in bei Peyratout et al. [80, 81] und Möhwald et al. [82].

2.4 Mechanik

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich unter anderem mit der Mechanik von PEHs. Daher soll, im wesentlichen basierend auf einem Lehrbuch der Experimentalphysik [83], im Weiteren auf die Deformation von einfachen Körpern eingegangen werden, um daraus die relevanten Zusammenhänge für Hohlkapseln herzuleiten. Zunächst sollen Körper betrachtet werden, auf die Oberflächenkräfte wirken. Diese Kräfte, die

auf einzelne Oberflächenelemente des Körpers wirken, verursachen Deformationen. Die auf die Fläche A normierte Kraft F wird als Spannung (stress) σ bezeichnet.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.9)$$

Die Spannung hat die Dimension eines Druckes. Wirkt die Kraft senkrecht zur Fläche spricht man von Normalzug- oder Normaldruck-Spannung. Bei parallel zur Fläche wirkenden Kräften spricht man von Tangential- oder Schubspannung. Für kleine Deformationen gilt das Hooksche Gesetz, welches besagt, dass die Deformation proportional der Kraft ist. Die Grenze, bis zu der dieses Gesetz gilt, bezeichnet man als Proportionalitätsgrenze. Diese ist zu unterscheiden von der Elastizitätsgrenze, bis zu der die Deformation reversibel ist. Der elastische Körper kehrt wieder in seinen Ausgangszustand zurück, wenn man die Spannung entfernt. Innerhalb dieser Grenze verhält sich der Körper elastisch. Deformiert man den Körper über diese Grenze hinaus, so ist die Deformation zumindest partiell irreversibel. Man spricht von plastischem Verhalten.

Man kann zunächst zwei Grenzfälle unterscheiden, in denen Kräfte, die auf einen Körper wirken, ausschließlich eine Volumenänderung oder eine Änderung der Gestalt bewirken. Im ersten Fall wirkt ein Druck p uniform von allen Seiten des Körpers mit dem Volumen V_0 , was eine Volumenänderung ΔV verursacht.

$$-\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1}{K} p \quad (2.10)$$

Die Proportionalitätskonstante, die Kompressibilität $1/K$, ist der Kehrwert des Kompressionsmodul K . In diesem Fall bleibt die Form des Körpers vollständig erhalten, es findet lediglich eine affine Verkleinerung oder Vergrößerung des Körpers statt (Abb. 2.4).

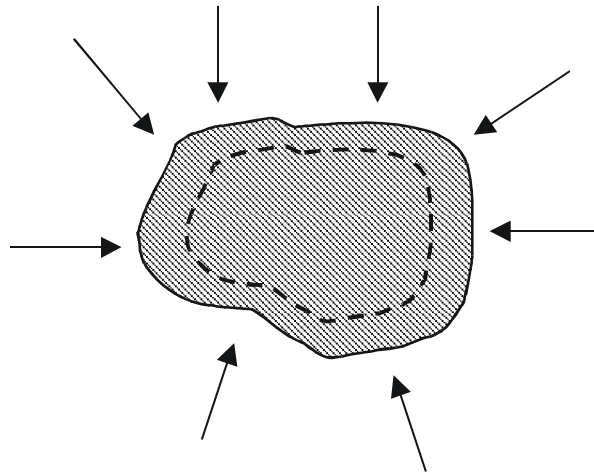


Abb. 2.4: Isotrope Deformation eines Körpers.

Im anderen Fall handelt es sich um die Scherung. Bei der Scherung, wirkt die Kraft senkrecht auf eine Fläche, wobei das Volumen konstant bleibt (Abb. 2.5).

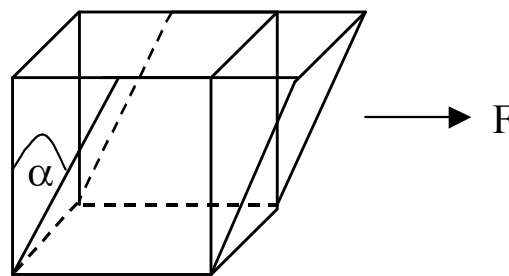


Abb. 2.5: Scherung eines Würfels.

Den Proportionalitätsfaktor, der σ mit dem Deformationswinkel α korreliert, bezeichnet man als Schub- oder Torsionsmodul G .

Kombiniert man beide Fälle, so erhält man eine Reihe weiterer möglicher Deformationen. Auf Grund ihrer Relevanz für die Arbeit sollen die einseitige Dehnung oder Stauchung und die Biegung betrachtet werden. Bei der einseitigen Dehnung wird der Körper entlang einer Achse durch den Körper gestreckt (Abb. 2.6). Dabei vergrößert er sich in dieser Richtung um ΔL . Senkrecht zu dieser Richtung erfährt er eine Stauchung (Querkontraktion) $\Delta L'$.

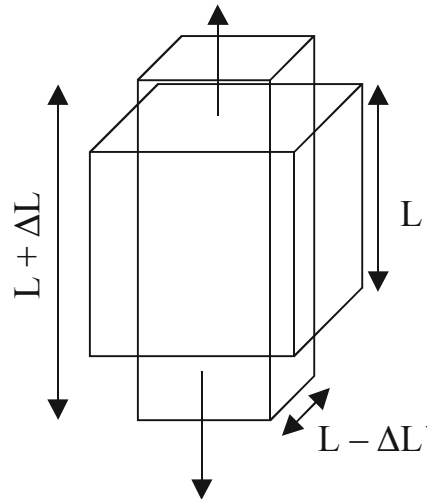


Abb. 2.6: Dehnung eines Würfels bei gleichzeitiger Querkontraktion.

Die relative Streckung $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$ ist proportional der Spannung. Der zugehörige Modul E wird Elastizitätsmodul (kurz E-Modul) oder Youngscher-Modul genannt.

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.11)$$

Gl. 2.11 ist die dreidimensionale Repräsentation des Hookschen-Gesetzes, in tensorieller Schreibweise. Jedoch wird die Deformation hier nicht mit einer Kraft, sondern einer Spannung korreliert, daher hat die Proportionalitätskonstante E die Einheit eines Druckes. Die Deformation in den anderen beiden Dimensionen wird durch die Poisson-Zahl ν charakterisiert. Diese ist das Verhältnis der relativen Längenänderungen in Quer- und in Längsrichtung.

$$\nu = -\frac{\Delta L' / L}{\Delta L / L} \quad (2.12)$$

ν ist eine dimensionslose Zahl, die zwischen 0 und 0.5 liegt [84][§]. Sie ist eine Materialkonstante, die für Polymere in der Regel 0.3 beträgt. Dem Fall $\nu = 0.5$ entspricht ein inkompressibler Körper, d.h. ein Körper dessen Volumen bei der Stauchung erhalten bleibt. Die vier Konstanten K , G , E und ν sind über drei Gleichungen miteinander verknüpft.

[§] S. 16

$$\frac{E}{2G} = 1 + \nu \quad \frac{E}{3K} = 1 - 2\nu \quad \frac{2G}{3K} = \frac{1 - 2\nu}{1 + \nu} \quad (2.13)$$

Daher reicht es aus, zwei der Konstanten zu kennen um die anderen beiden zu bestimmen.

Zur Beschreibung praktischer Probleme wird die Annahme gemacht, dass das System nur wenig gestört wird (small perturbation hypothesis). Dann ist es möglich, die Deformation des Systems bei gegebener Spannung im Gleichgewichtszustand zu berechnen, indem man die Geometrie des undeformierten Systems in die Gleichungen einsetzt.

Zum Abschluss soll die Biegung eines einseitig eingeklemmten Stabes als ein Spezialfall der Dehnung besprochen werden, da dieser Fall für die Kraftmikroskopie (vergleiche 3.5) relevant ist. In diesem Fall wird der Stab an der Unterseite gestaucht und an der Oberseite gestreckt. Die Mitte des Stabes, welche keine Spannung erfährt, also ihre ursprüngliche Länge L behält, wird neutrale Faser genannt. Die Federkonstante k dieses so konstruierten Federbalkens kann aus der Länge L , der Dicke d_c , der Breite b und dem E-Modul berechnet werden.

$$k = \frac{E b d_c^3}{4 L^3} \quad (2.14)$$

2.4.1 Schalentheorie

Die Deformation einer Hohlkugel (Schale, engl. shell) der Dicke h lässt sich als Spezialfall der Deformation einer dünnen Platte beschreiben. Dadurch, dass die Hohlkugel im Ausgangszustand eine von null verschiedene Krümmung besitzt, kann bei einer Deformation keine Biegung ohne gleichzeitige Streckung durchgeführt werden. Daher müssen immer zwei Terme, einer für die Biegung (bending) und einer für die Streckung (stretching), betrachtet werden, die jeweils von h abhängen. Geht man von einem homogenen isotropen Material aus, so hängen diese Terme außerdem nur von E und ν ab [84][%].

[%] S. 52

$$\kappa = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)} \quad D' = \frac{Eh}{1-\nu^2} \quad (2.15)$$

κ ist die Biegesteifigkeit, und D' ist der „Streckungswiderstand“. Die Energie, die zur Deformation der Hohlkugel notwendig ist, ist dann die Summe zweier Terme.

$$U = \frac{1}{2}\kappa\Delta\kappa^2 + \frac{1}{2}D'\Delta\varepsilon^2 \quad (2.16)$$

$\Delta\kappa$ ist die Änderung der Krümmung mit der Dimension $[1/r]$. ε ist die relative Änderung der Oberfläche, die der relativen Änderung des Radius R der Hohlkugel entspricht.

$$\varepsilon = \frac{\Delta A}{A} = \frac{8\pi R\Delta R}{4\pi R^2} = 2\frac{\Delta R}{R} \quad (2.17)$$

Um die gesamte Energie zu errechnen, die notwendig ist um die Hohlkugel zu deformieren, ist das Integral über die gesamte Kugeloberfläche zu bilden. Da dies ohne Vereinfachungen des Systems selbst numerisch schwierig ist, bedient man sich zunächst der Kirchhoff-Love Hypothese. Dabei nimmt man an, dass innerhalb der Schale zur Oberflächennormalen senkrechte parallele Linien nach der Deformation immer noch parallel sind. Das heißt, man betrachtet statt der Schale über die gesamte Dicke lediglich die Fläche in ihrer Mitte, womit das Problem auf ein zweidimensionales reduziert wird. Diese Annahme ist für dünne Schalen gerechtfertigt. Um die Lösung analytisch zugänglich zu machen, vernachlässigt man Terme der Größenordnung h/R in der Streckungsenergie. Daraus resultiert eine Entkopplung der Streckungs- und Biegeterme [85]. Die exakte analytische Lösung für den Fall einer Schale, auf die zwei punktförmige Kräfte entlang einer Achse durch ihre Mitte wirken, ergibt sich dann nach Koiter [86] aus Gl. 2.16 als Abhängigkeit der Deformation Δ von der Kraft F_N für eine Schale mit dem Radius R .

$$\Delta = \frac{\sqrt{3(1-\nu^2)}}{4} \frac{R}{h^2} \frac{F_N}{E} \left[1 + \frac{2(1+\nu)}{\pi\lambda^2} (\log \lambda + \gamma - 1 + \frac{1}{2} \log 2) + \frac{4}{3\pi\lambda^2} + O(\lambda^{-3}) \right] \quad (2.18)$$

Dabei ist $\lambda^2 = \sqrt{3(1-\nu^2)} \frac{R}{h}$ und γ die Euler-Mascheroni-Konstante ($\gamma \approx 0.577$). Für den Fall $R \gg h$, also für dünne Schalen, kann man die höheren Glieder in der eckigen Klammer in Gl. 2.18 vernachlässigen.

$$\Delta = \frac{\sqrt{3(1-\nu^2)}}{4} \frac{R}{h^2} \frac{F_N}{E} \quad (2.19)$$

Die Lösung entspricht der Lösung nach Reissner [87, 88] für eine Hohlkugelkappe unter einer punktförmigen Kraft an dem Pol.

Bei einer Hohlkugel, die auf einer Platte liegt und auf die von oben eine Kraft F wirkt, findet man drei Regime der Deformation. Das erste, in dem die Deformation Δ der Hohlkugel proportional der Kraft ist, wird „prebuckling regime“ genannt. Danach folgt das „buckling regime“, welches man damit beschreiben kann, dass die Krümmung von Teilen der Kugeloberfläche ihr Vorzeichen ändert. Die Hohlkugel biegt sich an den Auflageflächen zurück, so dass ein Teil der Hohlkugel nicht mehr mit den Platten in Kontakt ist, wobei die Hohlkugel zunächst die Rotationssymmetrie entlang der Hauptachse beibehält (Abb. 2.7).

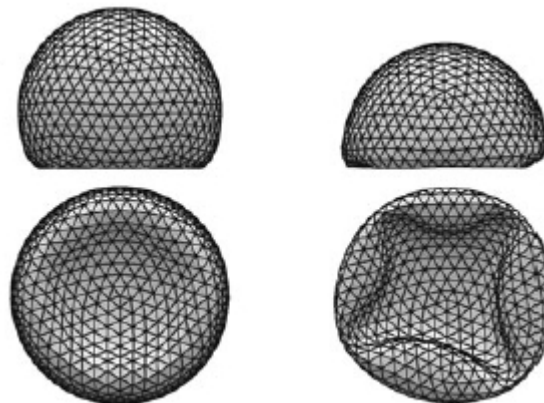


Abb. 2.7: Bild einer Hohlkugel die „buckled“ aus Simulationen von Tamura et al. [89]. Oben: jeweils die Sicht von der Seite. Unten: die Sicht von unten. Links ist das „buckling“ noch symmetrisch, rechts ist die Rotationssymmetrie gebrochen.

Die Deformation der Hohlkugel ist nicht mehr linear mit der Kraft. Der Übergang zwischen den Regimen findet bei einem bestimmten Verhältnis Δ/h statt, wobei man aus Skalierungsüberlegungen $\Delta/h \approx 1$ erhält [90]. Diese Größenordnung wurde experimentell für Tischtennisbälle [91, 92] und Vesikel [90] bestätigt. Tamura et al. finden

durch Simulation einer Kugel, die durch van-der-Waals-Kräfte auf eine Oberfläche gedrückt wird, $\Delta/h \approx 2.8$ [89]. Übersteigt Δ das zehnfache der Dicke wird schließlich die axiale Symmetrie des „buckling“ gebrochen.

2.5 Adhäsion von Hohlkörpern

In der Literatur sind verschiedene Modelle zur Beschreibung der Adhäsion von Kolloiden bekannt. Das DMT-Modell geht davon aus, dass die Kräfte nur außerhalb der Adhäsionsfläche wirken [19], während das JKR-Modell nur Oberflächenkräfte innerhalb der Kontaktzone berücksichtigt [20]. Das Modell von Maugis [93] kombiniert beide Fälle.

Auf den in dieser Arbeit behandelten Fall, der Adhäsion von Polyelektrolythohlkapseln, sind diese Modelle nicht anwendbar, da sie die Adhäsion eines *massiven* Partikels beschreiben und daher von anderen Voraussetzungen im Bezug auf die Mechanik ausgehen. Die Gesamtenergie des Systems U_{ges} wird im einfachsten Fall als Summe aus Deformationsenergie U_{def} und Adhäsionsenergie U_{adh} beschrieben.

$$U_{ges} = U_{def} + U_{adh} \quad (2.20)$$

Der Term für U_{def} sieht für eine Hohlkugel anders aus als für ein massives Partikel. Nach Schwarz et al. [94] kann im Fall von Hohlkugeln zwischen zwei möglichen Fällen bei der Adhäsion unterschieden werden. In Abb. 2.8 sind die beiden möglichen Fälle skizziert.

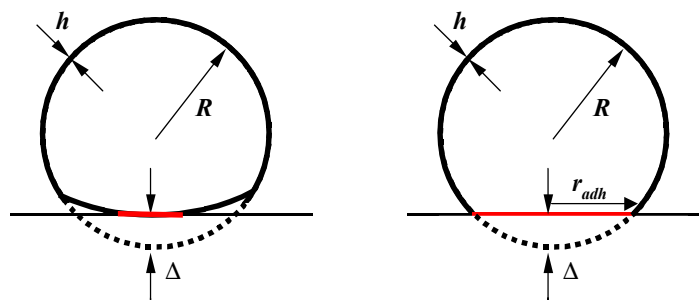


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der beiden möglichen Fälle der Deformation einer Kugelschale. Links die kleine, rechts die große Deformation. Eingezeichnet sind die Adhäsionsfläche in rot, der Radius der Kapsel R , die Deformation Δ , die Dicke h und der Radius der Adhäsionsfläche r_{adh} .

Bei der kleinen Deformation ist die Deformationsenergie in einem großen Bereich um die Adhäsionsfläche lokalisiert, da die gesamte Hohlkugel deformiert werden muss. Bei der großen Deformation hingegen steckt die Hauptenergie in der Knickstelle, an der die Adhäsionsfläche endet.

Für den Energiebeitrag der Wechselwirkung der Kapsel mit dem Substrat U_{adh} soll angenommen werden, dass die Adhäsionskräfte nur in der Kontaktzone wirken. Dann setzt sich U_{adh} aus der Adhäsionsfläche mit dem Radius r_{adh} und der Oberflächenenergie zusammen γ_{adh} .

$$U_{adh} = -\pi r_{adh}^2 \gamma_{adh} \quad (2.21)$$

γ_{adh} ist in diesem Fall so definiert, dass es die Energie ist, die man benötigt, um die Kapsel von der Oberfläche zu entfernen. Der andere Energiebeitrag ist der für die Deformation der Kapsel U_{def} , der je nach Modell eine andere Abhängigkeit von der Dicke zeigt.

$$U_{def,klein} = \frac{Eh^2}{\frac{3}{4}R} \Delta^2 \quad U_{def,gro\beta} = \frac{Eh^{5/2}}{9^{3/4}R} \Delta^{3/2} \quad (2.22)$$

Der Term für die kleine Deformation wurde aus Gl. 2.19 hergeleitet, der Term für die große Deformation stammt aus Schwarz et al. [94]. Zur Vereinfachung wurde jeweils eine Poissonzahl von $\nu = 0.5$ angenommen. Den Gleichgewichtsadhäsionsradius erhält man durch Minimierung der Gesamtenergie U_{ges} .

$$\frac{\partial U_{ges}}{\partial r_{adh}} = \frac{\partial U_{adh}}{\partial r_{adh}} + \frac{\partial U_{def}}{\partial r_{adh}} = \min \quad (2.23)$$

Unter Berücksichtigung, dass nach dem Satz des Pythagoras $r_{adh} \approx \sqrt{2R\Delta}$ gilt, erhält man dann die Abhängigkeit des Radius der Adhäsionsfläche.

$$r_{adh,klein} = \sqrt{\frac{\frac{3}{2} \pi R^3 \gamma_{adh}}{Eh^2}} \quad r_{adh,gro\beta} = \sqrt{2R} \cdot \frac{4 \cdot 9^{3/4} \pi R^2 \gamma_{adh}}{3Eh^{5/2}} \quad (2.24)$$

Beide Gleichungen enthalten zwei freie Variablen, den E-Modul und γ_{adh} , die jeweils als Anpassungsparameter verwendet werden können.

3 Methoden

Im Folgenden sollen die relevanten in der Arbeit verwendeten Methoden, sowie deren Grundlagen dargestellt werden. Dabei wird zunächst die Kraftmikroskopie und dann die optische Mikroskopie behandelt.

3.1 Prinzip der Kraftmikroskopie

Obwohl die Rasterkraftmikroskopie immer noch eine relativ junge Technik ist [95], ist sie heutzutage eine Standardmethode bei der Untersuchung von Oberflächen. Mit dem Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope, AFM) (Abb. 3.1) können Oberflächeneigenschaften wie die Topographie und die chemische Zusammensetzung bestimmt werden.

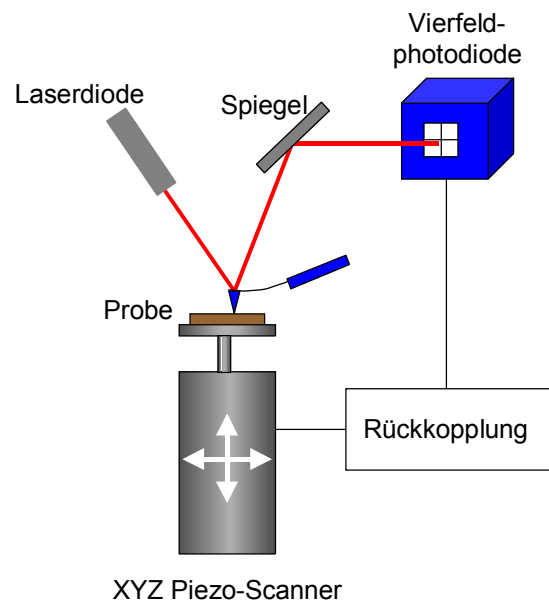


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines AFMs, mit Federbalken, Probe, Laser, Detektor und Piezo.

Das AFM besteht aus einem Federbalken (cantilever), an dessen einem Ende sich eine Spitze befindet. Wenn diese bei Annäherung an eine Oberfläche eine Kraft erfährt, wird der Federbalken ausgelenkt. Die Auslenkung (deflection, Deflektion) wird durch einen Laser detektiert, der auf den Federbalken gerichtet ist. Eine Mehrfeldphotodiode registriert den Laser, wodurch es möglich ist, eine seitliche Verbiegung des Federbalkens zu detektieren. Messgröße ist die Differenz der Intensität zwischen den Diodenfeldern, die sich durch die Ablenkung des Laserstrahls ergibt. Auf Grund der Geometrie des Verlaufs des Laserstrahls resultiert aus einer kleinen Auslenkung des Federbalkens eine große Auslenkung des Lasers auf der Fotodiode. Der Federbalken

und das Substrat werden relativ zueinander mit Hilfe von Piezokristallen in alle drei Raumrichtungen bewegt. Dabei kann entweder das Substrat oder der Federbalken festgehalten werden.

3.2 Kraftabstandskurven im Allgemeinen

Kraftabstandskurven sind die Grundlage des Verständnisses aller AFM-Techniken. Bei einer Kraftabstandskurve wird der Federbalken dem Substrat angenähert und dabei die Kraft, die der Federbalken erfährt, gegen den Abstand des Federbalkens vom Substrat aufgetragen. Da der Federbalken bei kleinen Auslenkungen dem Hookschen Gesetz gehorcht, kann die Kraft F aus der Auslenkung δ_c mit Hilfe der Federkonstanten k_c des Federbalkens berechnet werden.

$$F = k_c \delta_c \quad (3.1)$$

Bei der Bestimmung des tatsächlichen Abstandes D des Federbalkens vom Substrat muss der Weg Z , den der Piezo zurückgelegt hat, um die Deformation des Federbalkens δ_c und um die Deformation des Substrates δ_s , welche in der Regel vernachlässigt wird, korrigiert werden.

$$D = Z - (\delta_s + \delta_c) \quad (3.2)$$

Im Weiteren soll kurz skizziert werden, wie sich der Verlauf einer Kraftabstandskurve bei einer attraktiven Wechselwirkung zwischen Spitze und Substrat darstellt (Abb. 3.2).

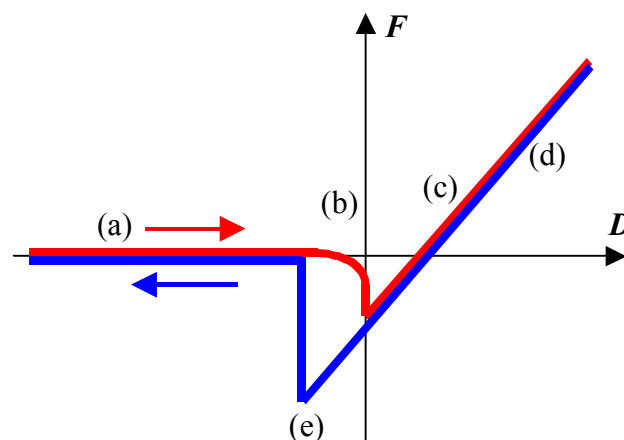


Abb. 3.2: Schematischer Verlauf einer Kraftabstandskurve.

In großer Entfernung vom Substrat erfährt der Federbalken zunächst keine messbare Kraft. Die Auslenkung ist null (baseline) (a). Bei weiterer Annäherung wird der Federbalken auf Grund der van-der-Waals Kräfte angezogen und ausgelenkt. Ab einem bestimmten Punkt übersteigt der Gradient in der Oberflächenkraft die Federkonstante, und der Federbalken springt in Kontakt mit der Oberfläche (jump-to-contact) (b). Bei weiterer Annäherung wird die Auslenkung des Federbalkens immer kleiner, da sich die Position seiner Spitze nicht mehr verändert, bis die Auslenkung schließlich null wird. Bei weiterer Annäherung wird der Federbalken vom Substrat weg gebogen. Die Auslenkung geht zunächst linear mit der Verringerung des Abstands (c). Diese Region wird „constant compliance region“ genannt. Der bis jetzt beschriebene Teil der Kurve ist die „approach curve“. Beim Rückzug vom Substrat „retract curve“ folgt der Federbalken zunächst dem Hinweg (d). Von der Stelle an der auf dem Hinweg der Sprung zur Oberfläche erfolgte, folgt die Auslenkung des Federbalkens auf Grund der Adhäsion zunächst der linearen Verlängerung des Weges. An der Position, an der die rückstellende Kraft des Federbalkens die Adhäsion übersteigt, löst sich der Federbalken von der Oberfläche, und springt in die Position, die er auf dem Hinweg in gleicher Entfernung von der Oberfläche eingenommen hat (jump-off-contact) (e). Die zugehörige Kraft wird Abreißkraft genannt (pull-off-force). Eine umfassende Übersicht über Kraftabstandskurven findet sich in Cappella et al. [96].

Bei bestimmten Anwendungen, wie auch in dieser Arbeit, ist es nötig einen Federbalken mit einer Spitze mit definierter Geometrie zu verwenden. Zu diesem Zweck verwendet man spitzenlose Federbalken, an deren Ende man etwa ein Kolloid klebt. Diese Technik wird „colloidal probe technique“ genannt und wurde von Butt [97] und Ducker et al. [98] entwickelt. Für diese Federbalken gibt es, neben den üblichen Methoden, eine spezielle Methode zur Kalibration [99], auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

3.3 Abbildende Kraftmikroskopie

In dieser Arbeit wurde die Dicken der getrockneten PEHs aus AFM-Bildern bestimmt. Daher sollen im Folgenden die Grundzüge der Bestimmung der Topographie von Oberflächen mit dem AFM erläutert werden. Eine ausführliche Beschreibung erhält man bei Garcia et al. [100].

Beim „contact mode“ befindet sich die Spitze des Federbalkens während der Messung in Kontakt mit der Oberfläche. Weist die Oberfläche eine Erhöhung auf, so wird der Weg, detektiert, den der Piezo zurücklegen muss, um die Auslenkung des Federbalkens konstant zu halten. Der Nachteil dieser Methode ist, dass bei weichen Oberflächen der Federbalken der Topographie nicht mehr folgt, sondern in die Oberfläche eindringt. Außerdem treten beim Abrastern der Probe Scherkräfte auf, die weiche Proben beschädigen können. Daher ist diese Methode zur Abbildung von Polymeren wenig geeignet.

Beim „tapping mode“ (TMDigital Instruments) oder „intermittent contact mode“ wird der Federbalken zur Schwingung angeregt und befindet sich nur eine kurze Zeit während der Oszillation in Kontakt mit dem Substrat. Auf Grund der Wechselwirkung mit der Oberfläche wird die Schwingung des Federbalkens gedämpft, das heißt die Amplitude verringert sich gegenüber der freien Amplitude. Die gedämpfte Amplitude wird durch entsprechende Regelung des Piezos konstant gehalten. Als Anregungsfrequenz wählt man eine Frequenz in der Nähe der Resonanzfrequenz, um eine möglichst große Amplitude zu erhalten. Mit dieser Methode verringert man die Beschädigung der Oberfläche im Vergleich zum contact mode. Da die in dieser Arbeit abzubildenden PEHs weich sind, wurde diese Methode gewählt.

3.4 Kraftdeformationsmessungen

Die AFM-Technik wurde in der Arbeit insbesondere zur Bestimmung der Kraftdeformationscharakteristik von Materialien eingesetzt, um Materialkonstanten abzuleiten. Dies erfolgt durch Ermittlung von Kraftdeformationskurven, die die Kraft und die bei dieser Kraft eintretende Deformation des Materials angeben.

Um die Kraft quantitativ bestimmen zu können, benötigt man nach Gl. 3.1 die absolute Deformation des Federbalkens. Die Deformation des Federbalkens δ_c ist innerhalb der „constant compliance region“ proportional zum Signal der Photodiode. Die Proportionalitätskonstante kann bestimmt werden, indem man die Kraftabstandskurve eines harten Substrates aufnimmt (Abb. 3.3). Da das harte Substrat nicht deformiert wird ($\delta_s = 0$), ergibt sich aus der Steigung der Kraftabstandskurve die Proportionalitätskonstante, die man inverse optische Sensitivität des Federbalkens (inverse optical lever sensitivity, InvOLS) nennt.

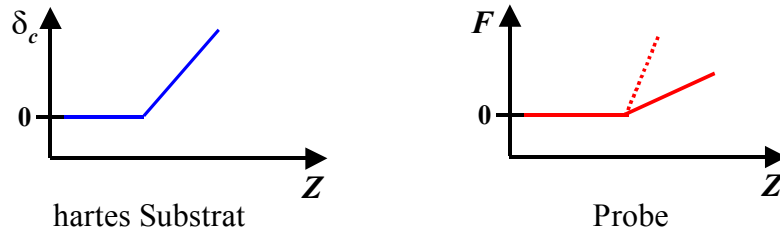


Abb. 3.3: Schema der Bestimmung von Federkonstanten aus Kraftabstandskurven. Nur der Hinweg ist gezeigt. Links: Die Deflektionsabstandskurve des harten Substrates. Die Steigung wird auf eins festgelegt. Rechts: Die Kraftabstandskurve der Probe. Das harte Substrat ist zum Vergleich mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet.

Nimmt man eine Kraftabstandskurve eines weichen Materials auf, gibt der Verlauf der Kraftabstandskurve Auskunft über das Deformationsverhalten des Materials. Im speziellen Fall der Deformation einer Kapsel erwartet man für kleine Deformationen nach der Schalentheorie einen linearen Anstieg der Kraft mit dem Abstand (vergleiche 2.4.1). Die Steigung der Kraftabstandskurve in Abb. 3.3 ergibt dann eine effektive Federkonstante des Federbalkens, nach $k_{eff} = F / Z$, aus der man die Federkonstante der Kapsel k_{shell} berechnen kann [96].

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{k_{shell}} + \frac{1}{k_c} \quad \Leftrightarrow \quad k_{shell} = \frac{k_c k_{eff}}{k_c - k_{eff}} \quad (3.3)$$

Ein anderer Weg, der aber zum gleichen Ergebnis führt, ist die Auswertung der Kraftdeformationskurven. Aus der Steigung ergibt sich dann direkt die Federkonstante der Kapsel. Nach Gl. 3.2 entspricht der Weg Z , den der Piezo nach Kontakt mit dem Material ($D = 0$) zurücklegt, der Summe aus der Deformation des Federbalkens δ_c und der Deformation des Materials Δ . Zieht man δ_c von Z ab so erhält man Δ . Die Federkonstante der Kapsel k_{shell} erhält man dann nach Umstellen und Einsetzen in Gl. 3.1.

$$k_{shell} = \frac{F}{\Delta} = \frac{k_c \delta_c}{Z - \delta_c} \quad (3.4)$$

Der Punkt des Kontaktes ($D = 0$) wird in der Regel an der Stelle angenommen, bei der es zu einem signifikanten Abweichen der Kurve vom konstanten Verlauf kommt. Dies setzt allerdings voraus, dass keine langreichweitigen abstoßenden Kräfte zwischen dem Material und dem Federbalken wirken [101].

Wie man an Gl. 3.4 sieht, ist es wichtig einen Federbalken mit einer Federkonstanten im richtigen Bereich zu wählen. Ist k_c groß gegenüber k_{shell} , so wird δ_c klein und schlecht detektierbar. Ist k_c klein gegenüber k_{shell} , so wird δ_c groß und damit auch der Fehler den die Bestimmung der InvOLS verursacht. Betrachtet man nur den Teil des Fehlers Δk_{shell} , der durch den Fehler bei der Bestimmung der Auslenkung des Federbalkens $\Delta \delta_c$ verursacht wird, so gilt nach Gausscher Fehlerfortpflanzung Gl 3.5 .

$$\Delta k_{shell} = \frac{\partial k_{shell}}{\partial \delta_c} \Delta \delta_c \quad \text{mit} \quad \frac{\partial k_{shell}}{\partial \delta_c} = \frac{Z k_c}{(Z - \delta_c)^2} \quad (3.5)$$

Aus dem Minimum des relativen Fehlers $\Delta k_{shell} / k_{shell}$ kann man dann durch Bildung der ersten Ableitung die beste Federkonstante errechnen.

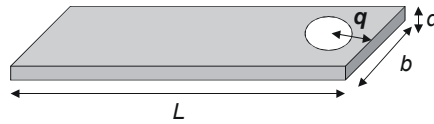
$$\frac{\Delta k_{shell}}{k_{shell}} = \frac{\frac{Z k_c}{(Z - \delta_c)^2} \Delta \delta_c}{\frac{k_c \delta_c}{Z - \delta_c}} = \frac{Z}{(Z - \delta_c) \delta_c} \Delta \delta_c \quad \frac{\partial \left(\frac{\Delta k_{shell}}{k_{shell}} \right)}{\partial \delta_c} = (-) \frac{Z(Z - 2\delta_c)}{[(Z - \delta_c) \delta_c]^2} \Delta \delta_c \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.6)$$

Aus Gl. 3.6 folgt damit $Z = \frac{1}{2} \delta_c$ und daraus mit Gl. 3.1 $k_c = k_{shell}$. Daher sollte man, um die Auswirkung des Fehlers der Bestimmung der Auslenkung des Federbalkens auf den Gesamtfehler zu minimieren, einen Federbalken mit einer Federkonstanten in der Größenordnung des zu messenden Materials verwenden [102].

3.5 Bestimmung der Federkonstanten

Die quantitative Bestimmung von Kräften mit dem AFM ist nach Gl. 3.1 nur bei Kenntnis der Federkonstanten möglich. Zur Bestimmung von k_c gibt es eine Reihe von Verfahren, die verschieden aufwändig und genau sind [103, 104]. Von diesen sollen die wichtigsten erläutert werden.

Als erstes ist hier die geometrische Methode zu nennen, die den Zusammenhang nach Gl. 2.14 verwendet (vergleiche 2.4). Dabei muss L um den Abstand q der Spitze vom Ende des Federbalkens korrigiert werden.



$$k_c = \frac{E}{4} \frac{bd_c^3}{(L-q)^3} \quad (3.7)$$

Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Dicke des Federbalkens auf Grund der Herstellungsmethode entlang des Federbalkens variiert und schlecht bestimmbar ist. Außerdem sind Federbalken häufig beschichtet, sodass E nicht bekannt ist.

Eine Reihe anderer Methoden basiert darauf, eine definierte Kraft auf den Federbalken auszuüben und dabei die Auslenkung zu bestimmen [105]. Dies kann zum einen durch einen anderen Federbalken mit bekannter Federkonstante [102] oder mit einem Mikromanipulator geschehen. Eine weitere Möglichkeit ist, ein Pendel bekannter Masse mit dem Federbalken auszulenken [106] oder Gewichte bekannter Masse auf dem Federbalken zu platzieren [107]. Daneben kann man ausnutzen, dass sich die Resonanzfrequenz f_c des Federbalkens durch Anbringen zusätzlicher Gewichte m verändert.

$$f_c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_c}{m}} \quad (3.8)$$

Bei der Methode nach Cleveland (added mass method) werden verschiedene Gewichte auf den Federbalken gelegt und die Änderung der Resonanzfrequenz ermittelt [108].

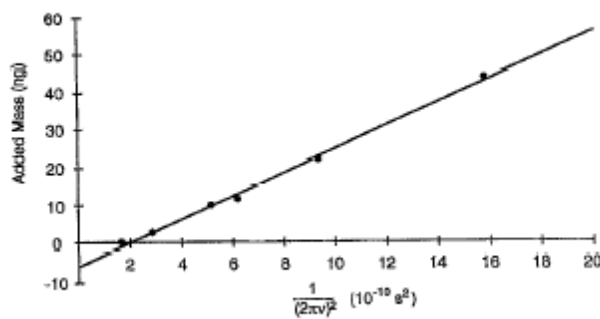


Abb. 3.4: Auftragung von $(1/f_c 2\pi)^2$ gegen die zugefügte Masse (added mass) entnommen aus [108].

Die Steigung der Geraden ist die Federkonstante.

Wie man nach Umformen von Gl. 3.8 erkennen kann, erhält man k_c als Steigung der Geraden, wenn man $(1/f_c 2\pi)^2$ gegen die zusätzliche Masse aufträgt (Abb. 3.4). Alle bis hierher genannten Methoden haben den Nachteil, dass sie viel Zeit in Anspruch nehmen oder die Kenntnis von Materialkonstanten voraussetzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei andere Methoden verwandt, die weniger zeitaufwändig sind. Die Sader-Methode beruht auf der Analyse des Schwingungsspektrums des thermisch angeregten Federbalkens in einem Medium mit der Dichte ρ_f [109].

$$k_c = 0.1906 \times \rho_f L Q (b 2\pi f_c)^2 \Gamma_i(2\pi f_c) \quad (3.9)$$

Aus dem Schwingungsspektrum muss neben dem Qualitätsfaktor Q auch f_c ermittelt werden, um daraus den Wert für die imaginäre Komponente der hydrodynamischen Funktion Γ_i zu berechnen. Γ_i ist eine Funktion der Reynolds-Zahl des Federbalkens. Q ist das Verhältnis der Resonanzfrequenz zu der Breite des Peaks. Die Breite des Peaks ist die Differenz der Frequenzen an den beiden Punkten, an dem das Verhältnis der Amplitude zu der maximalen Amplitude $\sqrt{2}$ beträgt (3 dB). Voraussetzung für diese Methode ist, dass es sich um einen rechteckigen Federbalken mit $L/b > 5$ handelt, und dass $Q \gg 1$ ist, was in Luft ($Q \approx 100$) erfüllt ist.

Die zweite Methode, die benutzt wurde, ist die „thermal noise method“, d.h. die Bestimmung der Energie der thermischen Anregung [110]. Betrachtet man den Federbalken als harmonischen Oszillator, der durch die thermische Energie $k_b T$ angeregt wird, so speichert der Federbalken, gemäß dem Gleichverteilungssatz, die Energie jeweils zur Hälfte als kinetische und potentielle Energie. Mit dem Impuls p_m , der Masse m und der Auslenkung δ_c ergibt sich ein Ausdruck für die Energie U .

$$U = \frac{1}{2} \frac{p_m^2}{m} + \frac{1}{2} m (2\pi f_c \delta_c)^2 \quad (3.10)$$

Den zweiten Term für die potentielle Energie kann man nun im zeitlichen Mittel mit der Hälfte der thermischen Energie gleichsetzen.

$$\left\langle \frac{1}{2} m (2\pi f_c \delta_c)^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (3.11)$$

Mit Gl. 3.8 und nach Umformen ergibt sich der gesuchte Zusammenhang.

$$k_c = \frac{k_B T}{\langle \delta_c^2 \rangle} \quad (3.12)$$

Die mittlere quadratische Auslenkung des Federbalkens $\langle \delta_c^2 \rangle$ kann aus der Fläche unter dem Resonanzpeak im Schwingungsspektrum berechnet werden. Exakt entspricht $\langle \delta_c^2 \rangle$ der Fläche unter dem Resonanzpeak im „power spectrum“ (quadierte Amplitude aufgetragen gegen die Frequenz) abzüglich des weißen Rauschens. Für eine genaue Analyse ist zu berücksichtigen, dass man mit der Photodiode nicht die Auslenkung des Federbalkens, sondern die Neigung am Ende des Federbalkens (inclination) bestimmt. Dies wird durch einen Faktor von $\sqrt{\frac{4}{3}}$ korrigiert [111, 112].

3.6 Lichtmikroskopie

Bei der Untersuchung von PEHs im Mikrometerbereich ist die Lichtmikroskopie eine unverzichtbare Methode. Dies gilt insbesondere dann, wenn neben der allgemeinen Charakterisierung von Form, Größe und Aggregationsgrad, die Adhäsion untersucht werden soll. Im Folgenden sollen daher zunächst die Grundlagen der Lichtmikroskopie erläutert werden und dann einzelne Anwendungen diskutiert werden [113, 114].

3.6.1 Grundlagen

Ein Mikroskop wird in der Regel auf zwei verschiedene Arten betrieben, im Auflicht oder im Durchlicht. Im Auflicht wird das von der Probe reflektierte, beim Durchlicht das von der Probe transmittierte Licht betrachtet. Zunächst benötigt man eine Lichtquelle, deren Licht mit dem Kollektor gesammelt wird. Der Lichtstrahl wird dann mit dem Kondensor auf die Probe fokussiert. Das Objektiv sammelt das transmittierte oder reflektierte Licht und erzeugt ein erstes vergrößertes Zwischenbild. Dieses wird dann mit dem Okular noch einmal vergrößert und schließlich registriert. In Abb. 3.5 ist der Strahlenverlauf im Mikroskop gezeigt.

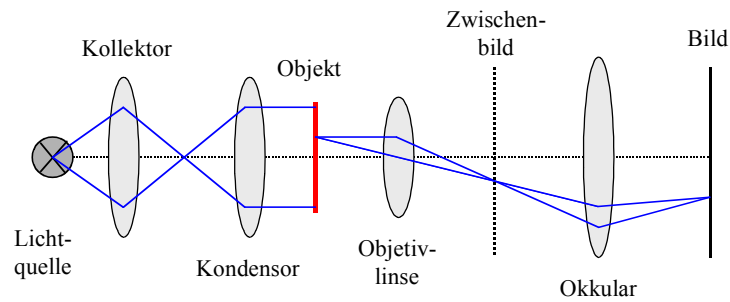


Abb. 3.5: Schematischer Strahlengang im Mikroskop im Durchlicht.

Die Gesamtvergrößerung des Mikroskops Γ_M ist das Produkt der Vergrößerungen von Objektiv β_{Ob} und Okular Γ_{Ok} .

$$\Gamma_M = \beta_{Ob} \Gamma_{Ok} \quad (3.13)$$

Da das Okular festeingebaut ist, kann die Vergrößerung des Mikroskops nur über die Auswahl des Objektivs beeinflusst werden. Neben der Vergrößerung des Objektivs ist die numerische Apertur NA wichtig. NA berechnet sich aus dem Brechungsindex n_M des Mediums zwischen dem Objektiv und Deckglas und aus dem halben Öffnungswinkel des Objektivs $\alpha_{\frac{1}{2}}$.

$$NA = n_M \sin \alpha_{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

Bei Ölimmersionsobjektiven wird in den Zwischenraum zwischen Deckglas und Objektiv ein Öl mit hohem Brechungsindex gegeben um NA zu erhöhen. In Abb. 3.6 ist der Strahlenverlauf des Lichtes vom Objekt zum Objektiv gezeigt.

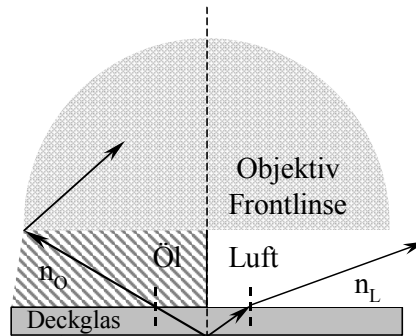


Abb. 3.6: Schema des Strahlenverlaufs vom Objekt ausgehend zum Objektiv. Bei gleichem Winkel wird der Strahl, der durch Luft geht, vom Objektiv weggebrochen, während der Strahl durch das Öl das Objektiv noch erreicht.

NA bestimmt unter anderem das Auflösungsvermögen, da die eingestrahlte Wellenlänge λ geteilt durch NA proportional zum minimalen Abstand d_{min} ist, bei dem zwei Objekte noch aufgelöst werden können.

$$d_{min} \propto \frac{\lambda}{NA} \quad (3.15)$$

Der Proportionalitätsfaktor beträgt im Fall von punktförmigen selbstleuchtenden Objekten 0.61, im Fall von nicht selbstleuchtenden Objekten hängt er von der Art der Beleuchtung ab.

3.7 Kontrastmethoden

Im Folgenden sollen die in der Arbeit verwendeten Kontrastmethoden erläutert werden.

3.7.1 Hellfeldkontrast

Der Hellfeldkontrast beruht auf der Eigenschaft des Objektes, strukturell bedingt Licht unterschiedlich zu absorbieren oder zu streuen. Solche Objekte nennt man Amplitudenobjekte. Beim Durchtritt durch das Objekt wird die Intensität des Lichtes in Abhängigkeit vom Ort mehr oder weniger stark abgeschwächt und dieser Unterschied wird detektiert. Dies gilt im Durchlicht, für Objekte die durchsichtig sind. Für undurchsichtige Objekte, benutzt man Auflicht und detektiert dementsprechend unterschiedliche Reflektivitäten.

3.7.2 Phasenkontrast

Objekte, die transparent und einfarbig sind, besitzen naturgemäß nur einen geringen Hellfeldkontrast. Bestehen diese Objekte aus Teilen mit unterschiedlichen Brechungsindizes, so sind sie für den Phasenkontrast geeignet. Solche Objekte bezeichnet man als Phasenobjekte. Beim Durchtritt der Lichtwellen durch das Objekt werden die Lichtwellen an den Stellen gebrochen, an denen unterschiedliche Brechungsindizes benachbart sind. Dadurch besitzen sie einen Phasenunterschied, der jedoch nicht detektierbar ist. Das transmittierte Licht interferiert mit Licht, welches parallel zu diesem nicht durch die Probe gegangen ist. Dadurch erhält man aus dem Phasenunterschied einen Amplitudenunterschied. Dieser kann dann detektiert werden.

3.7.3 Reflektions- Interferenz- Kontrast Mikroskopie

Ziel der Reflektions- Interferenz- Kontrast Mikroskopie (engl. reflective interference contrast microscopy, RICM[§]) ist es, Objekte in der Nähe des Objektträgers sichtbar zu machen oder Adhäsionsflächen zu bestimmen und deren Form zu rekonstruieren. Das Verfahren wurde von Curtis [116] erstmals beschrieben und wird vielfach zur Untersuchung von Zelladhäsion eingesetzt. Bestrahlt man ein Objekt, welches einen anderen Brechungsindex besitzt als das umgebende Medium, so wird ein Teil des Lichtes an der Grenzfläche reflektiert. Das reflektierte Licht hat einen Gangunterschied im Vergleich zu dem Licht, welches an der Medium-Deckglas-Grenzfläche reflektiert wurde. Daher entsteht ein Interferenzmuster (Newtonsche Ringe), aus dem man prinzipiell die Form des Objektes, d.h. die Höhe $d(x)$ eines Punktes über dem Deckglas, rekonstruieren kann (Abb. 3.7).

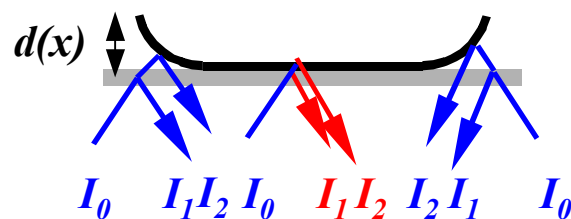


Abb. 3.7: Schema des Strahlenverlaufs beim RICM. I_0 ist der einfallende Strahl, I_1 und I_2 sind die reflektierten interferierenden Strahlen.

[§] Es existiert auch noch die Bezeichnung „interference reflection microscopy“ (IRM). Da jede mikroskopische Methode auf Kontrast beruht, ist das C in RICM eigentlich redundant [115].

Die Gesamtintensität I_r des reflektierten Lichtes setzt sich aus der Summe der reflektierten Intensitäten I_1 und I_2 und einem Term für die Abhängigkeit von der Kohärenzfunktion Γ_{12} zusammen [117].

$$I_r = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \Gamma_{12} \cos[2k_w d(x) + \delta] \quad (3.16)$$

δ ist die zusätzliche Phasenverschiebung die berücksichtigt werden muss, wenn die Membran einen höheren Brechungsindex hat als das Medium. k_w ist der Wellenvektor, der nach $k_w = 2\pi n_M / \lambda$ von der Wellenlänge λ und von dem Brechungsindex des Mediums n_M abhängt. Γ_{12} ist ein Faktor, der die Kohärenz des eingestrahnten Lichtes berücksichtigt. $\Gamma_{12} = 0$ entspricht totaler Inkohärenz, während $\Gamma_{12} = 1$ dem Fall totaler Kohärenz des einfallenden Lichtes entspricht. Wie aus Gl. 3.16 folgt, darf das verwendete Licht nicht völlig inkohärent sein, da sonst das Interferenzmuster verschwindet. Bei vollständiger Kohärenz erzeugt auch das Licht ein Interferenzmuster, welches an weiter entfernten Grenzflächen reflektiert wird, was gleichfalls unerwünscht ist.

Das verwendete Licht muss monochromatisch sein. Bei polychromatischem Licht kommt es zu einer Überlagerung einer Vielzahl von Interferenzmustern, wodurch die Rekonstruktion nicht mehr möglich ist. Sofern keine anderen Anhaltspunkte gegeben sind, bleibt bei der absoluten Bestimmung von Abständen immer die Unsicherheit von Mehrfachen der Wellenlänge, da $d(x)$ zusammen mit λ als Argument im Kosinus steht. Diese kann beseitigt werden, wenn man zwei Bilder nacheinander mit Licht verschiedener Wellenlängen aufnimmt und dann überlagert [118].

Das Licht wird nicht nur an der Unter- sondern auch an der Oberseite der Membran reflektiert. Bei sehr dünnen Membranen ist die Interferenz des an beiden Grenzflächen reflektierten Lichtes fast vollständig destruktiv, da an beiden Seiten $\delta = \pi$ gilt. Daraus ergibt sich eine effektive Phasenverschiebung des von der Membran reflektierten Lichtes.

$$\delta \approx \frac{\pi}{2} + 2k_w h \quad (3.17)$$

Steht die Membran in Kontakt mit dem Substrat, so verschwindet in Gl. 3.16 der Ausdruck für $d(x)$ und die Intensität des reflektierten Lichtes hängt nur noch von der Dicke der Membran h ab.

In der Praxis ist es notwendig das Streulicht zu reduzieren, da auf Grund der geringen Intensität des reflektierten Lichtes ($10^{-3}I_0$) sonst das Interferenzmuster überstrahlt wird. Dazu verwendet man die „Antiflex-Technik“ (Abb. 3.8) [119].

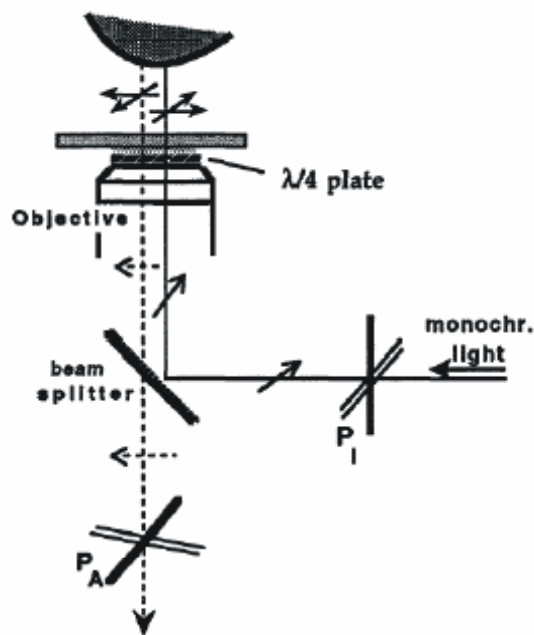


Abb. 3.8: Schema des RICM-Aufbaus nach [117]. Die Polarisierungsebenen der Polarisatoren P_1 und P_A stehen senkrecht aufeinander.

Das Licht wird zunächst linear polarisiert. Im Objektiv befindet sich ein $\lambda/4$ -Plättchen, welches dieses Licht zirkularpolarisiert. Das nach der Reflektion in das Objektiv einfallende Licht wird durch dasselbe Plättchen wieder in linearpolarisiertes Licht zurückgewandelt, dessen Phase jetzt aber um 90° gegenüber dem einfallenden Licht gedreht ist. Mit einem zweiten Polarisationsfilter, dessen Polarisationsrichtung senkrecht zu der des anderen steht, kann dieses Licht vom Streulicht separiert werden.

3.7.4 Fluoreszenzmikroskopie

Eine weitere Möglichkeit, Kontrast zu erzeugen, ist das selektive Einfärben des Objektes mit einem Fluoreszenzfarbstoff. Bei Kapseln kann der Farbstoff z.B. in situ zugegeben werden, wobei die Einfärbung dann auf der Adsorption des Farbstoffes an den Kapseln beruht. Eine weitere Möglichkeit ist, den Farbstoff kovalent an einen Poly-

elektrolyten zu binden und diesen bei der Präparation zu verwenden. Diese Methode empfiehlt sich, wenn die Adsorption des Farbstoffes nicht selektiv genug erfolgt oder zu schwach ist. Bei Beobachtung der Probe mit monochromatischem Licht der Anregungswellenlänge können selektiv die gefärbten Bestandteile sichtbar gemacht werden. Dies sorgt nicht nur für einen neuen Kontrast, sondern ermöglicht auch andere Techniken, wie Fluorescence Recovery After Photobleaching (FRAP) [120]. FRAP wird insbesondere angewendet, um Diffusionskoeffizienten zu bestimmen (vergleiche 2.3.5). Dabei wird in einem Teil der Probe der Farbstoff durch kurzzeitig eingestrahktes Licht hoher Intensität zerstört und dann die Diffusion des Farbstoffes aus umliegenden Gebieten an Hand der Fluoreszenz verfolgt.

4 Experimenteller Teil

4.1 Chemikalien und Materialien

Alle Chemikalien wurden, falls nicht anderes erwähnt, wie geliefert verwendet. Es wurde vollentsalztes Wasser verwendet, welches anschließend ultrafiltriert wurde (Aufbereitungssystem Purelab Plus UV/UF, Elga LabWater). Der Leitwert war kleiner als $0.055 \mu\text{S/cm}$. Der Rest an organischem Material (TOC) wurde regelmäßig überprüft und lag zwischen 2 und 12 ppb.

Zur Herstellung der verwendeten Polyethylenimin-Lösungen (PEI, 0.5 mg/ml , $\approx 0.01 \text{ mol/l}$, ohne NaCl) wurde das PEI ($M_w = 25000 \text{ g/mol}$, verzweigt, $M_w(\text{Monomer}) = 41.05 \text{ g/mol}$) von Aldrich bezogen.

4.1.1 Herstellung der Pufferlösungen

pH-Werte wurden mit Maßlösungen von Merck (Natriumhydroxid, Salzsäure, jeweils 1 mol/l) eingestellt. pH-Werte wurden mit einem pH-Meter (InoLab pH Level 2, WTW) mit Einstabmesskette gemessen. Das pH-Meter wurde mit drei Standardpufferlösungen kalibriert, die Kalibration regelmäßig überprüft. Es wurden drei verschiedene Pufferlösungen verwendet, deren Einwaage jeweils 10 mM bezogen auf die Gesamtmenge Puffer war. Der MES-Puffer (β -Morpholino-ethansulfonsäure Hydrat 98% $M_w = 213.26 \text{ g/mol}$, $pK_a = 6.21$, Aldrich) für pH-Werte von 5 bis 7 und der Tris-Puffer (Tris[hydroxymethyl]aminoethane TRIZMA Base $M_w = 121.1 \text{ g/mol}$, $pK_a = 8.06$, Sigma) für pH-Werte von 7 bis 9 wurden durch Zusatz von Natriumchlorid so eingestellt, dass die Konzentration bezogen auf alle Anionen oder Kationen jeweils 10 mM betrug. Bei dem Phosphat-Puffer (Natriumdihydrogenphosphat, $\text{H}_2\text{NaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_w = 156.01 \text{ g/mol}$, $pK_a(2) = 7.20$, Fluka) wurde der pH-Wert mit Salzsäure eingestellt.

4.1.2 Polyelektrolyte und Polymere

In Tab. 4.1 sind alle PEs aufgeführt, die zur Kapselherstellung verwendet wurden. Die Molmassen sind Gewichtsmittel nach Herstellerangaben. Das Natrium-Polystyrolsulfonat (PSS) wurde zur Entfernung von niedermolekularen Bestandteilen durch eine Membran (Polyethersulfon, Molekulargewichtsausschluss MWCO = 10000 g/mol , Millipore) für ungefähr zwei Wochen gegen Wasser dialysiert, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers einen konstanten Wert erreichte (um $10 \mu\text{S/cm}$). Anschließend wurde es gefriergetrocknet. Im Gegensatz zu dialysiertem

PSS, bildet sich in Lösungen von nicht dialysiertem PSS im Verlauf von zwei Wochen ein Niederschlag, der sich nicht wieder in Lösung bringen lässt.

Tab. 4.1: Übersicht über die zur Kapselherstellung verwendeten Polyelektrolyte und Polymere.

Polymer	Abkürzung	M_w (in g/mol)	M_w (Monomer) (in g/mol)	Hersteller
Polyallylaminhydrochlorid	PAH	70000	93.56	Aldrich
Polystyrolsulfonat (Natrium)	PSS	70000	206.20	Aldrich
Polyallylaminhydrochlorid	PAH _{kurz}	15000	93.56	Aldrich
Poly(-diallyldimethylammonium-chlorid)	PDADMAC	100.000 bis 200.000	161.67	Sigma-Aldrich
Polyacrylsäure (Natrium)	PAA	5100	95.06	Aldrich
Poly(N-vinylpyrrolidon)	PNVP	55000	111.14	Aldrich
Poly(N-vinylcaprolactam)	PVLCM	1800	139.20	-
Polymethacrylsäure	PMAA	150000	86.09	Aldrich

4.1.3 Herstellung von fluoreszenzmarkiertem PAH

Fluoreszenzmarkiertes PAH (RBITC-PAH) wurde nach Richter et al. [121] hergestellt. Zu einer Lösung von 0.1090 g (11 mmol) PAH in 4 ml Natriumhydrogencarbonatpuffer wurden 0.0045 g (0.1 mmol) Rhodamin-B-isothiocyanat (RBITC, $M_w = 536.086$ g/mol, Fluka) in 1 ml Methanol (Fluka) gegeben und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die rotviolette Lösung wurde anschließend mit einem Dialyseschlauch (regenerierte Cellulose, MWCO = 15000 g/mol, Spectrum Laboratories, USA) zwei Wochen dialysiert, bis keine Fluoreszenz im Wasser mehr nachweisbar war. Der Natriumhydrogencarbonatpuffer wurde durch Auflösen von 0.0888 g (8.4 mmol) Natriumcarbonat (Na_2CO_3 , $M_w = 105.99$ g/mol, Merck) und 0.776 g Natriumhydrogencarbonat (92 mmol) (NaHCO_3 , $M_w = 84.01$ g/mol, Fluka) in 100 ml H_2O hergestellt ($\text{pH} \approx 9$). Der Markierungsgrad betrug 1:100, d.h. von 100 Monomeren trug eines ein Farbstoffmolekül. Es wurde ein niedriger Markierungsgrad gewählt, um die Eigenschaften des PE nicht zu beeinflussen [70].

4.1.4 Herstellung der PLA-Template

Poly(D,L)-milchsäure (Polylacticacid, PLA) –Template wurden nach Shenoy et al. [122] hergestellt. Zunächst wurde eine Lösung von Polyvinylalkohol ($M_w = 15000$ g/mol, Fluka) in Wasser mit 0.5 Gew.% zur Emulsionsstabilisation und eine Lösung von 0.5 g PLA ($M_w = 20000$ g/mol, Boehringer Ingelheim) in 2 ml Dichlormethan hergestellt. Die wässrige Lösung wurde dann in ein Becherglas gegeben, in dem 1 bis 2 cm vom Bo-

den entfernt das Ende des Dispergierstabes eines Hochleistungsdispergiergerätes (Ultra-Turrax T-25 basic, IKA Labortechnik) angebracht war. Die Dichlormethan-Lösung wurde dann bei 11000 U/min schnell in der Nähe der Spitze in die Lösung gegeben. Nach einer Minute (min) wurde ausgeschaltet und zur Entfernung des Dichlormethan im offenen Becherglas mit einem Magnetrührer drei Stunden nachgerührt. Die Partikel wurden durch Zentrifugation gesammelt und dreimal mit Wasser gewaschen.

4.1.5 Andere Template

Dispersionen (10 Vol.%) von nicht quervernetzten Polystyren (PS) Latex Partikeln mit verschiedenen Durchmessern ($21.1 \pm 0.34 \mu\text{m}$, Chargennummer PS/Q-R-L70; $16 \mu\text{m}$, PS/Q-F-B495; $4.99 \pm 0.09 \mu\text{m}$, PS/Q-R-L936) wurden von Microparticles GmbH bezogen. Die Partikel tragen auf Grund der Herstellung durch Emulsionspolymerisation Sulfonsäuregruppen auf der Oberfläche und damit eine negative Ladung. Silica-Partikel (SiO_2) mit einem Radius von $2 \mu\text{m}$ wurden von Polysciences erhalten.

4.2 Herstellung der Polyelektrolytmikrokapseln

Die Herstellung von Kapseln mit PE-Kombinationen, die auf elektrostatischer Wechselwirkung beruhen [3, 4], erfolgte auf PS- oder PLA-Template. Die Partikelkonzentration bezogen auf die zugegebene Adsorptionslösung betrug in der Regel 2 Vol. %. Die PE-Lösungen wurden auf eine Konzentration von 0.01 mol/l, bezogen auf die Monomere, eingestellt (PAH 1 mg/ml, PSS 2 mg/ml, PDADMAC 1.5 mg/ml, RBITC-PAH 1 mg/ml). Die Natriumchloridkonzentration (NaCl , $M_w = 58.442 \text{ g/mol}$, Merck) betrug 0.5 mol/l. Der pH der Lösungen wurde nicht eingestellt. Alle Abtrennungen erfolgten durch Zentrifugation oder Sedimentation. Die Adsorptionszeit betrug mindestens 20 min. In der Regel wurde bei der zweiten Lage von positivem PE die Adsorptionslösung im Verhältnis 1:1 bis 1:3 mit RBITC-PAH gemischt. Gewaschen wurde jeweils mit salzfreiem Wasser. Zwischen den Adsorptionsschritten fand keine Trocknung statt. Die PS-Kerne wurden durch Behandlung mit Tetrahydrofuran (THF, stabilisiert mit 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, p.a., Aldrich) aufgelöst. Dazu wurden die beschichteten Partikel vom Überstand abgetrennt und die überstehende Lösung so vollständig wie möglich entfernt. Anschließend wurde THF im Überschuss zugefügt und die Partikel schnell redispersiert. Die Auflösung der Kerne erfolgte innerhalb weniger Sekunden. Danach wurden die Kapseln mindestens dreimal mit THF gewaschen. Die Gesamteinwirkzeit wurde so kurz wie möglich gehalten. Um eine Beschädigung der Kapseln zu vermeiden, wurde auf der geringsten Stufe (30 g) für mindestens 30 min zentrifu-

giert. Dabei wurden bessere Ausbeuten erhalten, wenn in einer Zentrifuge mit aus-schwingendem Rotor gearbeitet wurde. Nach der zweiten Zugabe von THF war in der Regel kein Niederschlag mehr zu sehen. Das THF wurde durch mehrmaliges Wa-schen mit Wasser oder durch Verdunstung entfernt. In Wasser verlängert sich die Zentrifugationszeit auf mindestens 1.5 h. Das THF wurde regelmäßig mit der Iodprobe auf seinen Peroxidgehalt untersucht und gegebenenfalls verworfen. Die Kapselkon-zentration am Ende betrug 350 Kapseln/ μl .

Die Herstellung von Kapseln, die auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhen, erfolgte auf den SiO_2 -Partikeln [17]. Die Adsorption erfolgte aus Lösungen mit einem Polymer-gehalt von 0.2 mg/ml und einem pH-Wert von zwei, der mit Salzsäure eingestellt wur-de. Bei allen Waschschrritten wurde ein Phosphatpuffer mit $\text{pH} = 2$ eingesetzt. Die Kerne wurden durch mehrmalige Behandlung mit 1M Flusssäure (HF , 40 %, $\rho = 1.13 \text{ g/cm}^3$ $M_w = 20.01 \text{ g/mol}$, Fluka) aufgelöst.

Die $(\text{PAH}_{\text{Cu}}/\text{PAA}_{\text{Cu}})_4$ Kapseln wurden wie die PAH/PSS Kapseln hergestellt [16, 123]. Die PE-Lösungen wurden jeweils auf 40 mM bezogen auf die Monomere eingestellt (3.6 mg/ml) und enthielten neben 0.5 M NaCl noch 3.5 mM Kupferchlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_w = 170.48 \text{ g/mol}$, 0.6 mg/ml). Enthält die PAA Lösung zu viele Kupferionen, so bildet sich ein Komplex. Dann ist PAA zuzufügen, bis die Lösung wieder klar wird. Beide Lö-sungen wurde auf $\text{pH} = 5.5$ eingestellt. Nach jeder PAH-Lage wurde statt mit Wasser mit einer Kupferchloridlösung 3.5 mM gewaschen.

Ein Teil der Kapseln wurde als 10 %ige Lösung von Capsulation NanoScience bezo-gen. Diese waren jeweils auf monodispersen MF-Partikel (Melaminformaldehyd, Microparticles) mit rhodaminmarkiertem PAH hergestellt und hatten einen Durchmesser von 7.2 μm . Um die PEM quervernetzen [124], wurde eine Charge bei der Präpara-tion vor dem Auflösen des Kerns mit Glutardialdehyd behandelt. Eine zweite Charge wurde nach jeder Lage mit Glutardialdehyd behandelt, eine dritte Charge blieb unbe-handelt.

4.3 Methoden zur Charakterisierung der Proben

4.3.1 Optische Charakterisierung

Für optischen Untersuchungen wurde das Mikroskop Axiovert 200 (Zeiss), bestückt mit einem 63-fach Ölimmersionsobjektiv (Plan-Neofluar 63x/1,25 Oil Ph3 Antiflex $\infty/0,17$,

Nr. 440469, Zeiss), sowie mit einem Objektiv mit 10-facher (Fluar 10x/0,50 ∞ /0,17, Nr. 440135, Zeiss) und einem Objektiv mit 20-facher Vergrößerung (Epiplan-Neofluar 20x/0,50 ∞ /0, Nr. 1156-522, Zeiss) verwendet. Zur Beleuchtung wurde eine Quecksilberhochdrucklampe mit nachgeschalteten Farbfiltern verwendet (grün 546 nm, blau 450 nm). Der Abbildungsmaßstab wurde kalibriert und die Kalibration überprüft. Bilder wurden mit der Kamera AxioCam HR (Zeiss) aufgenommen und mit dem Programm AxioVision 3.0/3.1 von Zeiss ausgewertet. Bei Verwendung der höchsten Auflösung der Kamera und des 63-fach Objektivs, ohne Verwendung der internen Vergrößerung des Mikroskops, entsprach ein Pixel 0.054 μm .

4.3.2 Kapselzählung

Zur Kapselzählung wurde eine Neubauer improved (Kammertiefe 0.1 mm, Fläche eines Großquadrats 1 mm²) Zählkammer von Optik Labor verwendet. Das Volumen eines Großquadrates V_{Gq} betrug somit 0.1 μl (0.1 mm³). Aus der Anzahl an gezählten Kapseln N_{shell} und der Verdünnung V_{dil} berechnet sich die Kapselkonzentration c_{shell} .

$$c_{shell} = \frac{N_{shell}}{V_{Gq} V_{dil}} \quad (4.1)$$

Die Konzentration der Kapseln wurde durch Verdünnung so eingestellt, dass sie 10 bis 20 pro Großquadrat betrug. Es wurde 15 min gewartet, bis alle Kapseln sedimentiert waren, und ausgezählt. Die Summe von vier Großquadraten wurde zu einer Messung zusammengefasst und von zwei bis vier Messungen der Mittelwert gebildet.

4.3.3 Bestimmung der Dicke

Zur Bestimmung der Dicke wurden AFM-Bilder im „tapping mode“ (vergleiche 3.3) mit einem Multimode Nanoscope IIIA AFM (Veeco Instruments) mit Tapping mode silicon cantilevers (Nanosensors NCH-W, $k_c = 31\text{-}50$ N/m, $f_c = 302\text{-}350$ kHz, NanoWorld Services) von getrockneten Kapseln aufgenommen (Abb. 4.1) [125].

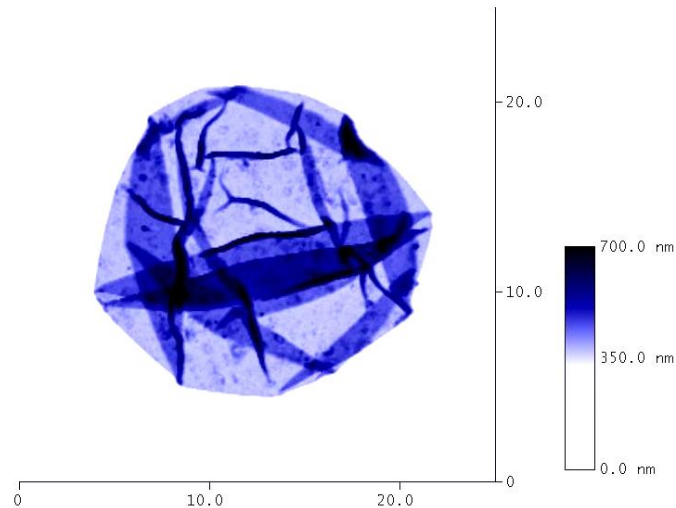


Abb. 4.1: Bild einer auf Glimmer getrockneten $(\text{PAH/PSS})_{10}$ Kapsel.

Dazu wurde ein Tropfen der Kapsellösung auf frischgespaltenen Glimmer (mica) aufgetragen und eingetrocknet oder trocken geblasen. Teilweise wurde der Glimmer durch Inkubation mit einer PEI-Lösung vor der Verwendung umgeladen. Falls sich beim Eintrocknen Salzkristalle abschieden, wurde die Probe mit Wasser gespült. Zur Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Dicke wurde die Probe mit einem Tropfen einer Lösung mit dem entsprechenden pH zwischen 30 und 60 min inkubiert. Bei $\text{pH} = 12$ wurde höchstens 5 min inkubiert, um ein Absinken des pHs zu vermeiden.

Wie man in Abb. 4.1 sieht, entstehen beim Trocknen der Kapsel definierte Falten, die als Maxima in der Höhenverteilung zu sehen sind. Die Dicke der Kapseln wurde bestimmt, indem das Histogramm der Höhen des AFM-Bildes ausgewertet wurde (Abb. 4.2).

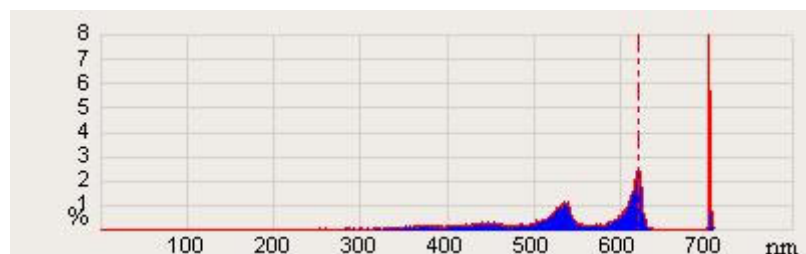


Abb. 4.2: Histogramm der Höhen zu Abb. 4.1. Zur besseren Sichtbarkeit ist das Histogramm der Höhen eines Bildausschnittes gezeigt.

Das erste Maximum (durchgezogene rote Gerade) in der Höhenverteilung entspricht der mittleren Höhe des Substrates, die Abstände zum zweiten (gestrichelte rote Gerade) und dritten Maximum dem doppelten und vierfachen der Dicke der Kapsel. Es

wurden die Höhendaten von mindestens zehn Kapseln pro Probe ausgewertet. Dabei wurden, wenn das dritte Maximum auswertbar war, beide Abstände zu einer Dicke zusammengefasst und dann aus allen Dicken ein Mittelwert gebildet.

4.4 AFM-Experimente

Für die AFM-Experimente wurde sowohl ein MFP-1D (Molecular Force Probe, Asylum) als auch ein MFP-3D verwendet, welches auf ein Mikroskop (IX71, Olympus) mit einer Adapterplatte montiert war (Abb. 4.3).

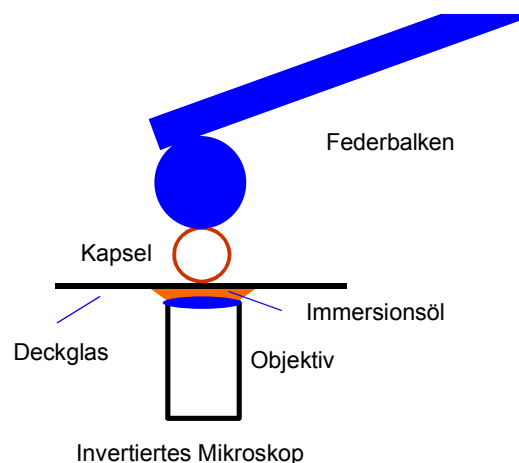


Abb. 4.3: Skizze des für die Deformationsexperiment verwendeten Aufbaus. Kapsel und Kolloid sind in etwa maßstabsgetreu zueinander dargestellt.

Für die Kraftmessungen wurden Federbalken (contact silicon cantilevers CSC12/tipless/50, $f_c = 7$ bis 95 kHz, $k_c = 0.01$ bis 0.45 N/m, Mikromash, Estland) ohne Spitze verwendet. An deren Ende wurde jeweils eine Glaskugel (Durchmesser 30 bis 50 μm , Polyscience Inc, USA) mit Durchmessern in der Größenordnung der Breite des Federbalkens (35 μm) mit Epoxid-Zweikomponentenkleber (UHU plus endfest 300, gelegentlich UHU plus schnellfest) so geklebt, dass die Glaskugel (Kolloid) mittig, direkt unterhalb des Endes des Federbalkens saß. Es wurde darauf geachtet, dass die Glaskugel keine Fehlstellen aufwies und nicht verschmutzt war.

4.4.1 Ablauf eines Experimentes

Sofern erforderlich, wurde zunächst die Federkonstante des Federbalkens in Luft bestimmt (siehe 4.4.2). Die AFM-Experimente wurden in einem Tropfen von 70 bis 150 μl auf einem Deckglas durchgeführt. Dazu wurde die Probe zunächst auf das Deckglas gebracht, der Federbalken eingetaucht und dann gewartet, bis das Signal nach Benet-

zung stabil war. Dann wurde die inverse optische Sensitivität des Federbalkens (InvOLS) durch Aufnahme von Kraftdistanzkurven auf dem Deckglas bestimmt. Es wurde darauf geachtet, dass die Annäherungs- und Rückzugskurve übereinander lagen, und die Glaskugel nicht stark auf dem Glas adhärierte. Die Bestimmung wurde bei jedem Wechsel des Mediums oder Änderung der Laserposition wiederholt und meistens während, aber in jedem Fall am Ende der Messung überprüft. Dies ist wichtig, weil Veränderungen der InvOLS während der Messung zu Artefakten in der Steifigkeit der Kapseln führen. In den wenigen Fällen, in denen sie sich um mehr als 10 % geändert hatte, wurde die Messung verworfen.

Als nächstes wurde der Federbalken in einen Abstand zur Oberfläche gebracht, der es ermöglichte, innerhalb des Piezoweges die Kapsel zu deformieren. Dann wurde eine Kapsel unterhalb des Kolloids positioniert und ein Bild des Äquatorialradius und der Adhäsionsfläche aufgenommen. Es wurde darauf geachtet, dass die Kapsel auf der Ober- oder Unterseite sphärisch war. Dann wurde der Federbalken angenähert und 5 bis 10 Deformationskurven aufgenommen. Es wurde ein Piezoweg von 1 μm und eine Geschwindigkeit von 400 bis 667 nm/s gewählt. Es wurde zwischen 100 nm und 300 nm in die Kapseln gedrückt. Im Falle der Beschichtung der Deckgläschen mit PEI wurde auf das Reinigen (vergleiche 4.5) verzichtet, um bei der Messung einen Tropfen stabil auf die Oberfläche bringen zu können.

In der Regel wurden ex situ 1 bis 2 μl der Kapsellösung mit 70 bis 150 μl der Lösung des entsprechenden pHs inkubiert und diese Lösung dann auf das Deckglas gegeben. Um, vor allem bei kleinen Kapseln, eine hohe Kapseldichte im Beobachtungsfenster zu gewährleisten, wurde alternativ zuerst 1 bis 2 μl einer konzentrierten Kapsellösung auf das Deckglas aufgebracht und nach der Sedimentation oder Adhäsion der Kapseln vorsichtig mit 70 bis 150 μl der Lösung des entsprechenden pHs überschichtet.

4.4.2 Bestimmung der Federkonstante des Federbalkens

Die Federkonstanten der Federbalken wurden mit der „thermal noise“ Methode und einmalig vor der ersten Verwendung mit der Sader-Methode bestimmt (vergleiche 3.5). Es wurden nur solche Federbalken verwendet, bei denen die ermittelten Federkonstanten innerhalb von 15 % übereinstimmten. Bei der Sader-Methode wurde das thermische Spektrum der Federbalken vor dem Kleben mindestens fünf mal bestimmt. Aus den Messungen wurde der Mittelwert für Q und f_c ermittelt. Zusammen mit der

gemessenen Breite und Länge wurden diese Werte in eine Igor-Prozedur (Igor Pro 4.0.9.1, WaveMetrics, USA) für rechteckige Federbalken eingesetzt, um die Federkonstante zu errechnen. Die „thermal noise“ Methode wurde vor der erstmaligen Verwendung des Federbalkens und von Zeit zu Zeit zur Kontrolle angewendet. Dabei wurden nach Bestimmung der InvOLS, die zur Verringerung des Rauschens teilweise auf einem Objektträger durchgeführt wurde, aus fünf thermischen Spektren die Federkonstante bestimmt. In der Regel wurden die Experimente mit diesem Wert ausgewertet. Bei der Bestimmung der InvOLS, k_{shell} und Q aus den thermischen Spektren wurde darauf geachtet, dass die Werte um einen Mittelwert schwankten und keinen systematischen Verlauf aufwiesen.

4.5 Adhäsionsexperimente

Die Deckgläser (24x24 mm, Menzel Gläser) für die Adhäsionsexperimente wurden vor der Verwendung mit der RCA-Methode gereinigt [126]. Dazu wurden sie in einem Becherglas in einer Mischung aus 5 Volumenteilen Wasser, 1 Volumenteil Ammoniak (25 %, Roth) und 1 Volumenteil Wasserstoffperoxid (30 %, p.a., stabilisiert mit Phosphorsäure, Fluka) auf 75° bis 80°C erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Danach wurden sie sofort mit kaltem Wasser mehrmals gespült. Die so gereinigten Deckgläser wurden mit PEI beschichtet, indem sie 15 Minuten mit einem Tropfen einer salzfreien PEI-Lösung inkubiert wurden. Dann wurden die Deckgläser mit Wasser gespült, trockengeblasen und sofort verwendet.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil werden die mechanischen Eigenschaften von PEHs untersucht. Der zweite Teil behandelt die Adhäsion der PEHs.

5.1 Quantifizierung der Kapselmechanik durch Deformationsmessungen

Vor der Präsentation der Ergebnisse der Deformationsmessungen ist es notwendig, einige Vorüberlegungen bezüglich der verwendeten Methode zu skizzieren. Das AFM ist zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften aus mehreren Gründen gewählt worden. Wie sich zeigte, liegen bei den alternativen Techniken, wie optischer oder magnetischer Pinzette, die erzielbaren Kräfte, mit höchstens 200 pN, zu niedrig. Die mit Mikromanipulatoren anwendbaren Kräfte sind hingegen nicht klein genug und lassen sich im gewünschten Bereich nicht genau genug bestimmen. Darüber hinaus können bei der AFM-Methode die Umgebungsbedingungen wie Lösungsmittel, Elektrolytkonzentration oder pH-Wert variiert werden, was bei der Methode von Gao et al. [15], bei der man einen osmotischen Drucke anwendet, nicht möglich ist.

Die Deformationsmessungen wurden auf kleine Deformationen (bis zum Zweifachen der Dicke) beschränkt. Der erste Grund dafür ist, dass man bei kleinen Deformationen erwarten kann, dass ausgehend von der Schalentheorie ein linearer Zusammenhang zwischen Kraft und Deformation besteht (vergleiche 2.4.1). Das ermöglicht die Analyse der Messdaten, ohne komplexe Phänomene wie „buckling“ berücksichtigen zu müssen. Bei den anderen in der Literatur beschriebenen Messungen, etwa bei der Anwendung eines äußeren osmotischen Druckes oder Experimenten mit der Mikropipette [14] wurden jeweils große Deformationen angewandt und „buckling“ beobachtet. Diese Experimente beruhen somit auf der Bestimmung einer kritischen Größe. Diese hängt jedoch nicht mehr in einfacher Weise von der Kraft ab.

Der zweite Grund liegt in der Bedeutung der Volumenerhaltung bei der Deformation von Hohlkugeln [10]. Um den Einfluss der Volumenerhaltung zu untersuchen, muss man die relevanten Kräfte des Systems in Abhängigkeit von der Deformation betrachten. Aus Gl. 2.19 kann man die Kraft $F_{membrane}$ errechnen, die die Kapsel nur auf Grund der Membransteifigkeit der Deformation entgegensetzt ($\nu = 0.5$).

$$F_{membrane} = \frac{4}{3} E h^2 \varepsilon \quad (5.1)$$

Dabei ist $\varepsilon = \Delta/2R$ die relative Deformation. Gl. 5.2 gibt die Kraft F_{volume} an, die bei einer vollständig impermeablen Membran auf Grund der Volumenerhaltung wirkt [84].

$$F_{volume} \approx \frac{16\pi}{3} EhR\varepsilon^3 \quad (5.2)$$

Um beide Kräfte der Größenordnung nach vergleichen zu können, sind in Abb. 5.1 beide Kräfte für ein typisches Verhältnis von $R/h = 100$ gegen ε aufgetragen.

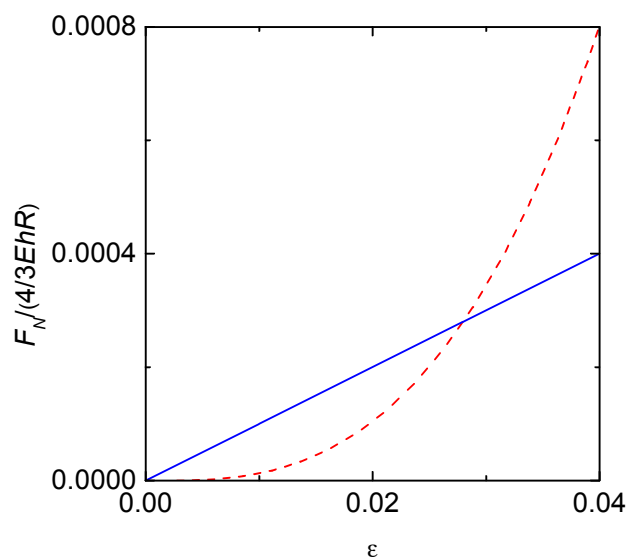


Abb. 5.1: Vergleich des Membran- und des Volumenteils der Kraft bei der Deformation. Blau: Lineare Kraft $F_{membrane}$. Rot: F_{volume} . Der Schnittpunkt hängt vom Verhältnis R/h ab (hier 100).

Für kleine Deformationen, bis etwa $\varepsilon = 0.01$, ist der Membranteil der wesentliche Beitrag, und der Volumenteil kann vernachlässigt werden. Bei größeren Deformationen nimmt der Volumenteil zu, bis schließlich der Membranteil vernachlässigt werden kann. Wenn die Hohlkugel nicht völlig impermeabel ist, verschiebt sich der Bereich, in dem man die Permeabilität vernachlässigen kann, zu größeren Deformationen. Allerdings erhält man dann zusätzlich eine Abhängigkeit des Volumenerhaltungsterms von der Geschwindigkeit, mit der die Volumenänderung durchgeführt wird. Da die PEHs nicht unendlich permeabel sind (vergleiche 2.3.5), folgt aus dem vorher gesagten, dass man sich auf kleine Deformationen beschränken sollte, um das Problem der endlichen Permeabilität zu umgehen.

Das System PAH/PSS wurde von Lulevich et al. parallel zu dieser Arbeit untersucht [127]. Diese Gruppe verwendete jedoch große Deformationen ($\varepsilon > 0.02$) und beschrieb die Ergebnisse wahlweise mit einer impermeablen [128] oder unter Annahme einer unendlich permeablen Membran [129]. Da die PEHs eine endliche Permeabilität besitzen und große Deformationen verwendet wurden, sind beide Annahmen nicht ideal zur Interpretation der Daten. Daher sind die berechneten E-Module mit den in dieser Arbeit gemessenen nicht direkt vergleichbar, sondern müssen unter Einbeziehung der Permeabilität interpretiert werden.

5.1.1 Deformationsmessungen

Vor den eigentlichen Deformationsmessungen wurde der Zustand der Kapseln mit einem Lichtmikroskop untersucht. Von den Kapseln waren 30 % zu stark deformiert, um für Messungen verwendet zu werden (Abb. 5.2). Die Verbleibenden zeigten manchmal kleinere Eindellungen oder Ausbeulungen.

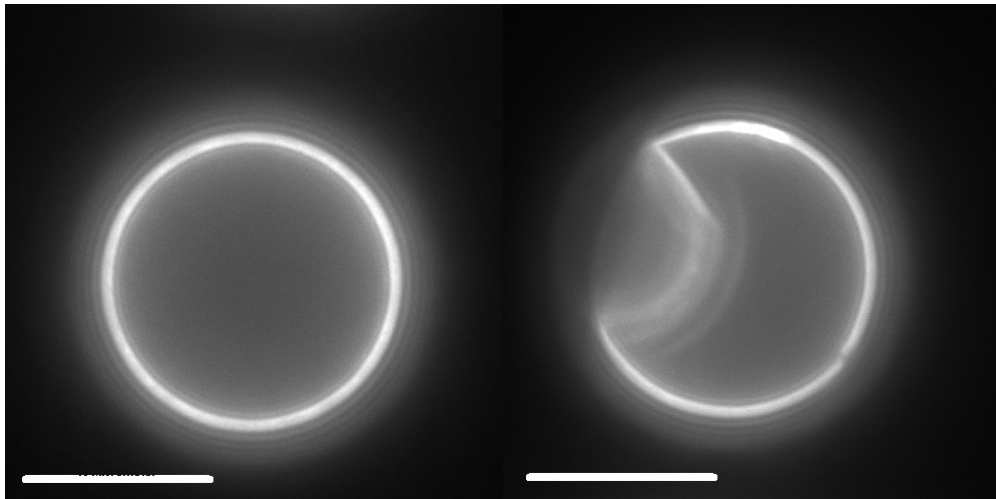


Abb. 5.2: Fluoreszenzbilder von $(\text{PAH/PSS})_{10}$ Kapseln links intakt und rechts deformiert. Die Balken sind jeweils $10\ \mu\text{m}$ lang.

Zunächst ist es notwendig, die Deformationskurven qualitativ zu betrachten. Dazu sind in Abb. 5.3 die Kraftdeformationskurven eines Experimentes verschiedener Kapseln gezeigt. Um einen Vergleich zu ermöglichen, ist der Beginn der Deformation jeweils in den Ursprung verschoben worden.

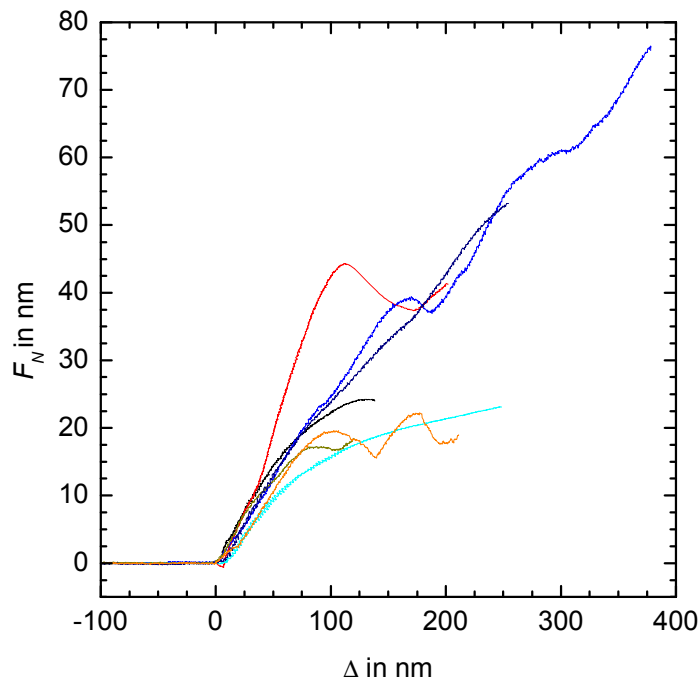


Abb. 5.3: Kraft-Deformationskurven für $(\text{PAH/PSS})_{10}$ von verschiedenen Kapseln. Der anfänglich lineare Bereich bis zum Zweifachen der Dicke ($h = 44.4$ nm) ist gut zu erkennen.

Zunächst sieht man die konstante Basislinie, bis der Federbalken auf die Kapsel trifft. Dann folgt ein linearer Bereich bis zum Zweifachen der Dicke (100 nm). Die Steigung der Kurven weist eine Streuung auf. Nach dem linearen Bereich beginnen einige der Kurven abzuflachen, andere zeigen einen Übergang in einen Bereich negativer Steigung, steigen dann aber wieder an. Für kleine Deformationen findet man das nach der Schalentheorie (vergleiche 2.4.1) vorhergesagte Verhalten eines linearen Verlaufs der Deformation in Abhängigkeit von der Kraft. Die unterschiedlichen Verläufe der Kurven beruhen auf Inhomogenitäten und lokal unterschiedlichen Krümmungen in der PEH.

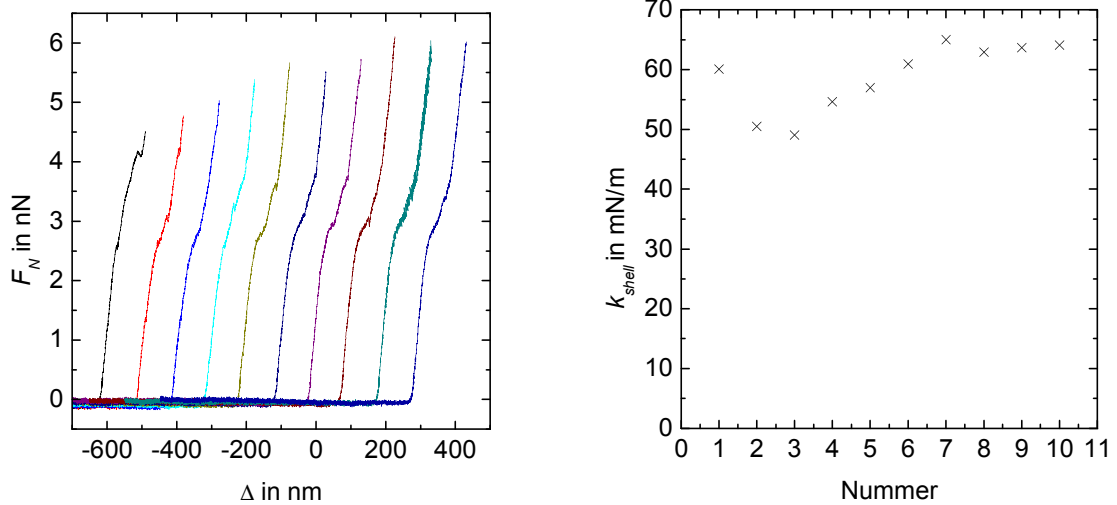


Abb. 5.4: Links: Nacheinander aufgenommene Kraftdeformationskurven ein und derselben (PAH/PSS)₅ Kapsel ($h = 24.6$ nm), zur besseren Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben. Eine Deformationskurve ist praktisch der „Fingerabdruck“ einer Kapsel. Rechts: Die zu den links gezeigten Deformationskurven gehörenden Federkonstanten.

Nacheinander aufgenommene Deformationskurven einer Kapsel liegen, abgesehen von einer geringen horizontalen Drift, meistens übereinander (Abb. 5.4). Die aus diesen Kurven ermittelten Federkonstanten sind gleich. Wendet man zu große Deformationen an, so wird die Kapsel irreversibel deformiert. Dies ist sowohl optisch im Mikroskop, als auch an der völligen Veränderung der Deformationskurven zu erkennen. Dies tritt in der Regel erst bei Deformationen auf, die das Zwanzigfache der Dicke betragen. In Abb. 5.5 ist die Deformationskurve einer Kapsel mit Hin- und Rückweg gezeigt.

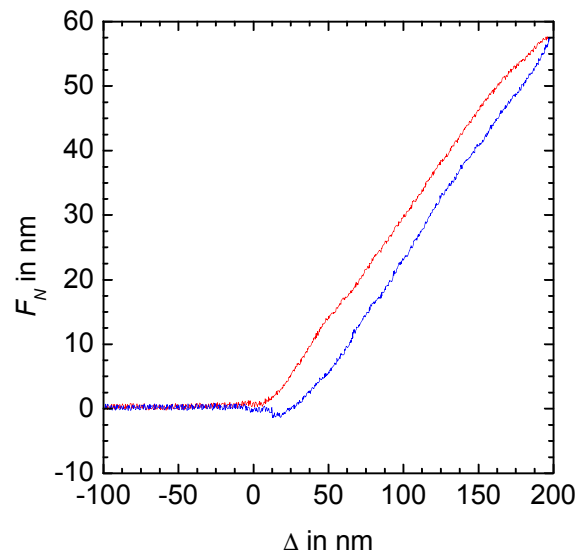


Abb. 5.5 Eine Deformationskurve einer $(\text{PAH/PSS})_{10}$ Kapsel mit Hin- und Rückweg.

Man erkennt eine leichte Hysterese zwischen Hin- und Rückweg von etwa 20 nm. Die Hysterese könnte darauf zurückzuführen sein, dass es an der Kontaktfläche zu geringen plastischen Deformationen kommt. Bei größeren Deformationen, bei denen die Kraftdeformationskurve vom linearen Verlauf abweicht, erhält man eine größere Hysterese.

Betrachtet man die Unterseite der Kapsel, so ist zu erkennen, dass sich die Adhäsionsfläche bei der Deformation ändert (Abb. 5.6).

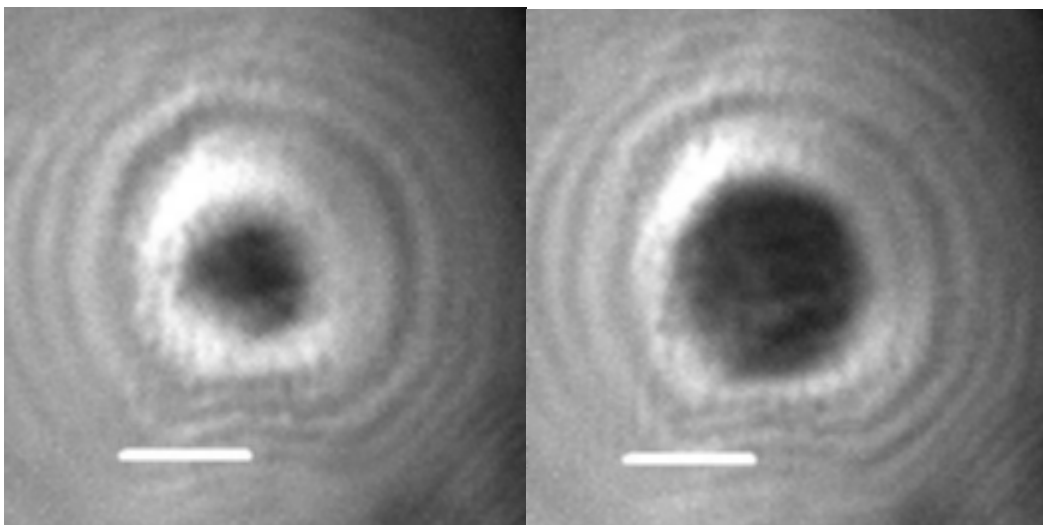


Abb. 5.6: Links: Bild der Adhäsionsfläche einer $(\text{PAH/PSS})_{10}$ Kapsel vor der Deformation. Rechts: Während der Deformation. Der weiße Balken entspricht 2 μm .

Das linke Bild zeigt die Adhäsionsfläche vor der Deformation, das rechte Bild in der Stellung, in der der Federbalken bei der Deformation für kurze Zeit angehalten wurde. Die Deformation betrug in diesem Fall nur eine Kapselwanddicke (44 nm). Damit ist klar, dass die Kapsel zumindest auf der Unterseite deformiert wurde.

Um sicherzustellen, dass die Kapseln auch bei sehr häufigem Drücken nicht mechanisch ermüden, wurden von einer Kapsel für zwei Stunden alle fünf Minuten fünf Deformationskurven aufgenommen (Abb. 5.7).

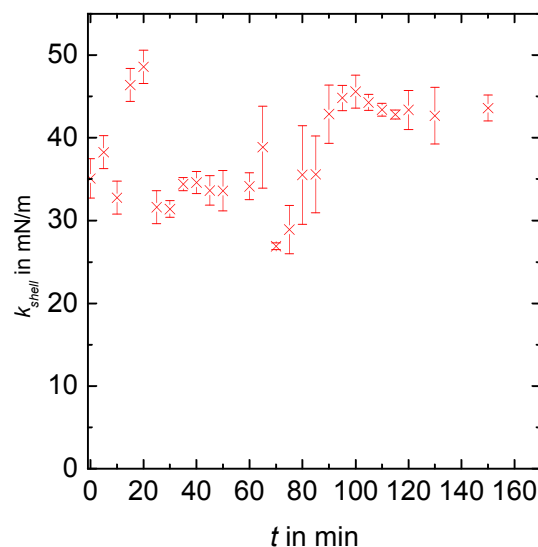


Abb. 5.7: Zeitlicher Verlauf der Federkonstanten einer $(PAH/PSS)_5$ Kapsel in $pH = 7$, von der in fünf Minuten Intervallen jeweils fünf Deformationskurven aufgenommen wurden. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichung aus der Mittelwertbildung.

Man sieht, dass die Federkonstante im Verlauf des Experimentes nicht abnimmt. Die Änderung der Federkonstanten in der Mitte ist auf eine Lageänderung der Kapsel zurückzuführen.

Als nächstes wurde geprüft, ob die Änderung der Geschwindigkeit v des Federbalkens einen Einfluss auf die Federkonstante hat. Dazu wurden von mehreren Kapseln jeweils Deformationskurven über den gesamten experimentell zugänglichen Bereich von Geschwindigkeiten aufgenommen (Abb. 5.8). Die Auflösung des Spektrums und die Länge des Piezoweges wurden konstant gehalten.

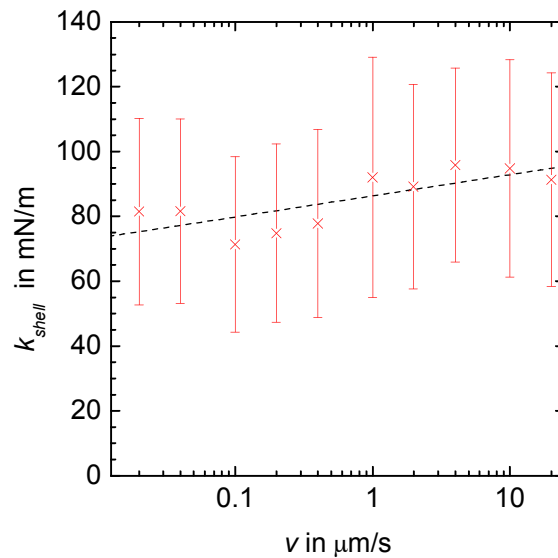


Abb. 5.8: Abhängigkeit der Federkonstante von der Geschwindigkeit des Federbalkens für $(\text{PAH/PSS})_5$ Kapseln. Die Geschwindigkeit ist logarithmisch aufgetragen. Jeder Punkt entspricht dem Durchschnitt aus sieben Messwerten. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichung aus der Mittelwertbildung. Die gestrichelte Linie ist eine Geradenanpassung der Messwerte.

Man sieht, dass sich innerhalb des betrachteten Bereiches eine leichte Zunahme der Federkonstanten mit der Geschwindigkeit ergibt. Die geringe Abhängigkeit der Federkonstanten von der Geschwindigkeit spricht für ein glasartiges System (vergleiche 5.1.3). Bei den Experimenten in dieser Arbeit wurde mit Geschwindigkeiten von 400 bis 667 nm/s gemessen.

In den Experimenten beobachtet man eine starke Streuung der Federkonstanten von Kapsel zu Kapsel, sowie eine weniger starke Verteilung der Dicken. Daher wurde vor der Bildung des Mittelwertes die Verteilung der Einzelwerte untersucht. Die Histogramme für die Federkonstanten bei $\text{pH} = 7$ und der Dicken der aus Wasser getrockneten Kapseln $(\text{PAH/PSS})_{10}$ sind in Abb. 5.9 gezeigt.

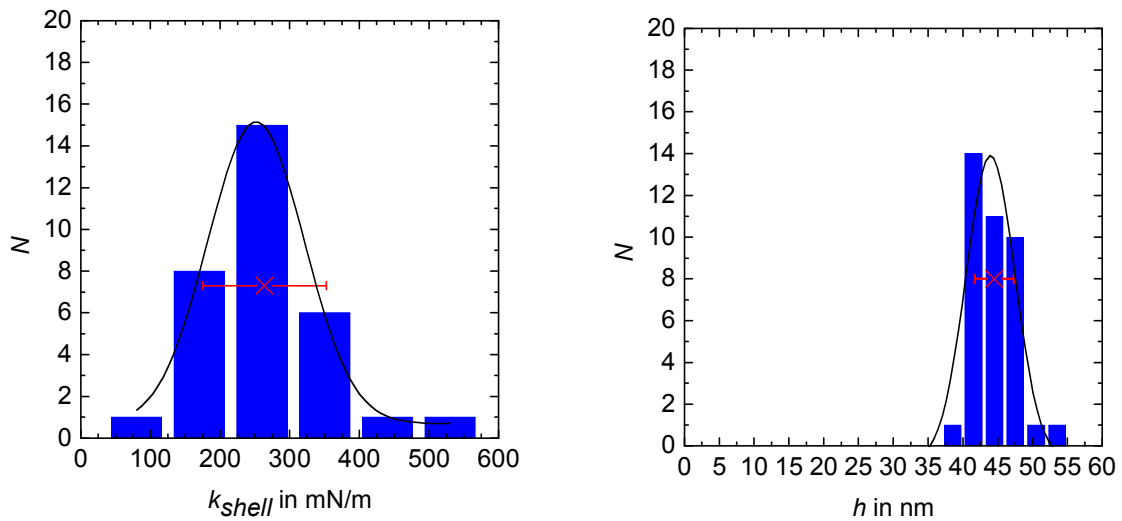


Abb. 5.9: Histogramm der mit einem Federbalken gemessenen Federkonstanten für (PAH/PSS)₁₀ bei pH = 7 MES Puffer (links) und der Dicken (rechts) aus Wasser ohne Einstellung des pH-Wertes. In schwarz ist eine Anpassung mittels einer Normalverteilung gezeigt, in rot der Mittelwert und der Fehler.

Das Histogramm der Federkonstanten enthält 32, das Histogramm der Kapseldicken 38 Werte von unterschiedlichen Kapseln derselben Präparation. Die Messwerte wurden in Intervallen zusammengefasst, deren Breite ungefähr einer Standardabweichung entsprach. Bei der Berechnung der Standardabweichung wurde angenommen, dass eine Mittelwertbildung zulässig ist. Die Histogramme zeigen jeweils in etwa eine Normalverteilung. Daher ist es zulässig, die Mittelwerte zu bilden. Obwohl insbesondere die Verteilung der Dicken leicht asymmetrisch ist, kann man davon ausgehen, dass keine zwei verschiedenen Spezies von Kapseln unterschiedlicher Federkonstanten oder Dicken existieren.

Berechnet man die relativen Fehler dieser beiden Verteilungen, so erhält man für die Federkonstanten $\Delta k / k = 0.34$ und für die Dicken $\Delta h / h = 0.064$. Wäre der Fehler der Dicke im Wesentlichen für den Fehler der Federkonstanten verantwortlich, so müsste nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung, wegen der quadratischen Abhängigkeit der Kraft von der Dicke nach Gl. 2.19, der relative Fehler der Dicke 0.17 ($0.34 / 2$) betragen. Daran sieht man, dass aus statistischer Sicht die Verteilung der Dicke für weniger als die Hälfte der Streuung der Werte der Federkonstanten verantwortlich ist. Der andere Teil des Fehlers ist vermutlich durch Abweichungen von der runden Form bedingt. Diese können verursachen, dass keine Kugelkappe sondern eine Kante

deformiert wird, welche eine andere Federkonstante hat. Die in der Arbeit angegebenen Fehler sind immer die Fehler der Einzelwerte und nicht die Fehler der Mittelwerte.

Nach der Schalentheorie erwartet man eine quadratische Abhängigkeit der Federkonstante von der Dicke. Um dies zu überprüfen sind die Federkonstanten von PAH/PSS Kapseln verschiedener Dicke gemessen worden (Abb. 5.10).

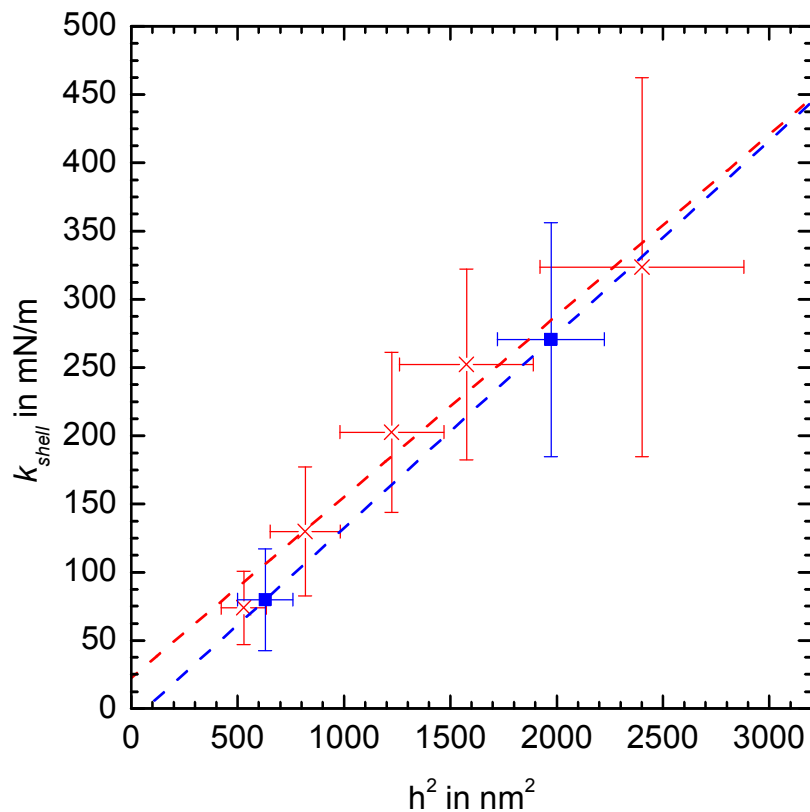


Abb. 5.10: Federkonstante der Kapsel aufgetragen gegen die quadratische Dicke. In blau sind die Werte für die in dieser Arbeit verwendeten Kapseln gezeigt, in rot sind die aus [130] entnommenen Werte. Diese sind zum Vergleich auf den anderen Radius, der in dieser Arbeit verwendeten Kapseln, skaliert.

Die in dieser Arbeit verwendeten Kapseln mit einem Radius von 7.85 μm sind in blau gezeigt. In rot sieht man die Daten von Kapseln mit einem Radius von 9.9 μm [130], die zum Vergleich auf den Radius 7.85 μm skaliert wurden. Beide Messreihen stimmen innerhalb der Fehler überein und zeigen den erwarteten quadratischen Zusammenhang zwischen Federkonstante und Dicke.

Die Schalentheorie gilt für Deformationen, die durch zwei *punktförmige* Kräfte erzielt werden. Diese Situation ist grundsätzlich nicht gegeben, da die PEM immer auf einer Seite mit einer Fläche in Kontakt ist. Auf der dem Substrat abgewandten Seite der Kapsel kann die Kraft mit einem Federbalken mit Spitze oder mit Federbalken mit einem Kolloid ausgeübt werden. Bei einem Federbalken mit Spitze ist der Zustand einer punktförmigen Kraft am besten erfüllt. Die bisher gezeigten Daten wurden alle mit Federbalken mit einem Kolloid gemessen, um sicher zu stellen, dass die Kraft immer senkrecht und in der Mitte der Kapsel angewendet wurde. Es stellt sich die Frage, ob dies im Rahmen der Theorie zulässig ist. In Abb. 5.11 sind zwei typische Kraft-Deformationskurven zum Vergleich gezeigt.

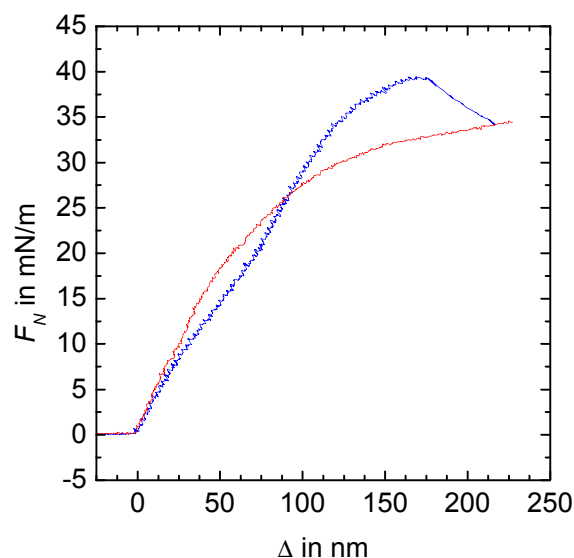


Abb. 5.11: Vergleich zweier Kraftdeformationskurven für $(\text{PAH/PSS})_{10}$ Kapseln bei $\text{pH} = 7$. Blau: mit Federbalken mit Kolloid, Rot: mit Federbalken mit Spitze.

Quantitativ sind keine Unterschiede zu erkennen. Qualitativ unterscheiden sich beide Kurven in dem gemessenen Bereich nicht mehr als Kurven die mit oder ohne Spitze gemessen wurden untereinander. Für die $(\text{PAH/PSS})_{10}$ Kapseln wurde mit $k_{\text{shell}} = (287 \pm 45) \text{ mN/m}$ die gleiche Federkonstante erhalten wie bei den Messungen mit dem Kolloid.

Bei dem Deformationsexperiment ist es wichtig, die Kapsel zentral zu treffen, da die Kapsel sonst lateral ausweichen kann. Ein Teil der Kraft wirkt dann seitlich, was zu

einer Unterschätzung der Federkonstanten führen würde. Da es leichter ist, die Kapsel unter einem Kolloid zu zentrieren, und dieser Aufbau weniger sensitiv auf eine Fehljusste reagiert, wurden im Weiteren nur Federbalken mit Kolloid verwendet.

5.1.2 Bestimmung des E-Moduls verschiedener Kapseln

Zur Berechnung von E-Modulen ist die Kenntnis der Dicke des Materials unter den Bedingungen notwendig, unter denen die AFM-Messung durchgeführt wurde. Da auf Grund der Größe der Kapseln und der geringen Konzentration Lichtstreuung zur Dickenbestimmung ausscheidet, bleibt lediglich die Bestimmung der Dicke der getrockneten Kapseln mit dem AFM [125]. Da die PEMs in Wasser quellen, entspricht die so bestimmte Dicke nicht der Dicke der Kapsel in wässriger Lösung. Das Ausmaß des Schwellens ist mit verschiedenen Methoden untersucht worden, und liegt in der Größenordnung von 10 bis 35 % [59, 60, 131]. Um dem Schwellen Rechnung zu tragen, wurde bei der Berechnung der E-Module in (Tab. 5.1) ein Schwellen von 30 % berücksichtigt. Der Fehler der E-Module ist auf Grund der Fehler der zugrundeliegenden Federkonstanten relativ hoch. Daher ist es schwierig einzelne Werte miteinander zu vergleichen. Da die Poissonzahl für diese Multilagen nicht bekannt ist, sind die E-Module für zwei bei Polymeren typische Werte angegeben.

Tab. 5.1: Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten Kapseln. Die angegebenen Fehler der Federkonstanten sind nur die statistischen Fehler aus der Messung. Die angegebenen Fehler der E-Module sind nur aus den angegebenen Fehlern der Federkonstanten berechnet.

Lagenaufbau	k_{shell} in mN/m	E in GPa		
		$\nu = 0.5$	$\nu = 0.33$	Literaturwerte für $\nu = 0.5$
(PAH/PSS) ₅	80 ± 37	0.23 ± 0.09 ^{a)}	0.25 ± 0.10 ^{a)}	1.5 ^{b)} ; 1.5 ± 1.0 ^{c)} ; ~0.2 ^{e)}
(PAH/PSS) ₁₀	270 ± 86			
(PAH _{kurz} /PSS) ₅	71 ± 22	0.32 ± 0.10	0.35 ± 0.11	2.25 ^{b)}
(PDADMAC/PSS) ₅	99 ± 74	0.20 ± 0.15	0.22 ± 0.16	0.42 ^{b)} ; 0.051 ± 0.021 ^{d)}
(PAH _{Cu} /PAA _{Cu}) ₄	38 ± 26	0.045 ± 0.030	0.049 ± 0.032	k.a.

a) Der E-Modul ist der Durchschnitt von den Kapseln mit 10 und 20 Lagen.

b) Berechnet aus den Werten aus [15, 132].

c) Aus [133] für getrocknete PEMs.

d) Berechnet aus den Werten aus [134].

e) Aus Schwellenexperimenten [135].

Wie man sieht, ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede durch die Wahl der Poissonzahl. Beim Vergleich stellt man fest, dass sich die E-Module für die verschiedenen Arten von Multilagen nicht stark unterscheiden. Bei dem PAH, das mit PAH_{kurz} bezeichnet wird, handelt es sich um PAH mit $M_w = 15000$ g/mol anstatt des sonst ver-

wendeten PAH mit $M_w = 70000$ g/mol. Lediglich die Kapseln aus PAH/PAA, zeigen einen wesentlich geringeren E-Modul. Dies hängt möglicherweise damit zusammen, dass diese PEHs unter Einbau von Kupfer in die Multilage hergestellt wurden. Da ein Teil der ortsgebundenen Ladungen in der PEM durch das Kupfer kompensiert werden könnte dies zu einer Schwächung der Bindungen in der PEM führen. Ein weiterer Grund könnte der gegenüber PAH/PSS höhere Wassergehalt in der PEM sein.

Aus dieser PEM lässt sich durch Behandlung mit Salzsäure das Kupfer herauslösen [16]. Dabei konnten jedoch keine reproduzierbaren Schichtdicken erhalten werden. Diese Kapseln schrumpften, wenn die Lösung auf ein PEI-beschichtetes Deckglas gebracht wurde. Das Schrumpfen konnte auch durch Zugabe kleinerer Mengen von PEI in die Lösung hervorgerufen werden. Daher wurde in den weiteren AFM-Experimenten auf die PEI Beschichtung der Deckgläser verzichtet, auch wenn sich kein Effekt bei PAH/PSS-Kapseln gezeigt hatte.

Von Gao et al. wurde der kritische osmotische Druck bestimmt, bei dem die PEHs deformiert werden [15]. Mit einer Poissonzahl von 0.5 ergeben sich die in Tab. 5.1 angegebenen Werte. Für PDADMAC/PSS Schichten existieren von Salomäki et al. Messungen, bei denen mit einer Quarzkristallmikrowaage der Speicher- G' und der Verlusttorsionsmodul G'' bei Frequenzen im MHz-Bereich bestimmt wurde [134]. Aus den Beziehungen [136][§]

$$G^* = G' + iG'' \qquad G = |G^*| \qquad (5.3)$$

ergibt sich $G = (17 \pm 7)$ MPa. Daraus berechnet sich mit Gl. 2.13 der in Tab. 5.1 gezeigte E-Modul. Jiang et. al haben den E-Modul von getrockneten freistehenden PAH/PSS-Filmen durch AFM-Messungen bestimmt [133].

Bei den in dieser Arbeit ermittelten E-Modulen konnte keines der Ergebnisse bestätigt werden, die von Gao et al. [15, 132] gefunden wurden. Die E-Module sind alle signifikant kleiner als die von Gao et al. Es wurde weder die Erhöhung des E-Moduls bei den Kapseln mit dem kurzkettigen PAH, noch der deutlich niedrigere E-Modul für Kapseln mit PDADMAC gefunden. Der von Salomäki et al. [134] gefundene E-Modul liegt eine Größenordnung unter dem in dieser Arbeit ermittelten. Dies könnte zum einen daran

[§] S. 300

liegen, dass die Messungen im MHz-Bereich lagen. Da bei Polymeren nach Williams et al. [137] das Superpositionsprinzip gilt, das heißt, dass eine Erhöhung der Temperatur äquivalent einer Erhöhung der Frequenz bei der Messung einer elastischen Eigenschaft ist, messen die Autoren im Vergleich zu den AFM-Messungen bei einer deutlich höheren Temperatur. Zum anderen haben die Experimentatoren nicht dialysiertes PSS verwendet. Durch die niedermolekularen Verunreinigungen im PSS könnte die Glas-temperatur der PEM sinken, wodurch die Messungen ebenfalls nicht mehr vergleichbar wären.

5.1.3 Diskussion

Für kleine Deformationen wurde eine lineare Abhängigkeit der Kraft von der Deformation gefunden. Dies entspricht der Vorhersage der Schalentheorie. Die Messungen stimmen ebenfalls mit Kraft-Deformationskurven, die durch Finite-Elemente-Analyse berechnet wurden überein (Abb. 5.12).

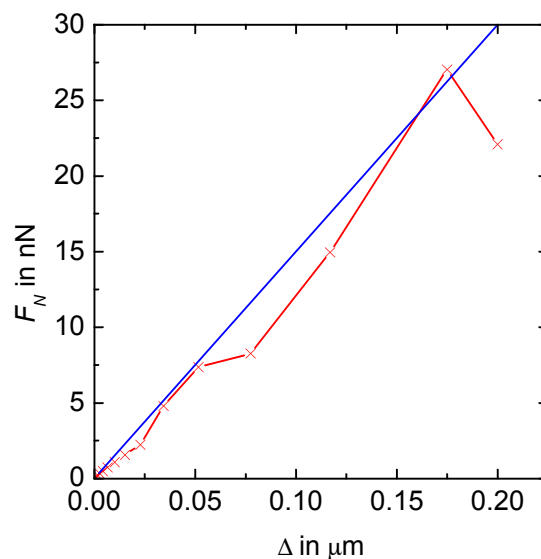


Abb. 5.12: Vergleich der Deformationskurven nach der Schalentheorie (blau) und aus Finite-Elemente-Analyse (rot) für $h = 50 \text{ nm}$ [138]. Man kann deutlich die Übereinstimmung der Finite-Elemente-Analyse für einen flächigen Kontakt mit Schalentheorie für einen punktförmigen Kontakt erkennen.

Hierbei ist anzumerken, dass die Berechnungen für einen flächigen Kontakt angestellt wurden. Die Übereinstimmung mit der Schalentheorie die für einen punktförmigen Kontakt gilt, spiegelt sich experimentell in der Übereinstimmung der Messungen, die

mit Spitze und Kolloid durchgeführt wurden, wieder. Auch die vorhergesagte quadratische Abhängigkeit der Kraft von der Dicke konnte bestätigt werden.

Die gemessenen E-Module für PAH/PSS liegen mit 0.25 GPa in der Größenordnung eines Glases. Des Weiteren lassen sich die Kapseln plastisch deformieren. Dafür, dass die PEM in einem glasartigen Zustand vorliegt, sprechen auch die geringe Geschwindigkeitsabhängigkeit der Federkonstanten der Kapsel und die geringe Hysterese der Deformationskurven. Eine hohe Geschwindigkeitsabhängigkeit der Federkonstanten würde man in der Nähe des Glasübergangs erwarten [139]. Dazu passt die Beobachtung, dass für fluoreszenzmarkiertes PAH, in der PEM bei FRAP-Messungen in Wasser, sehr niedrige Diffusionskonstanten gefunden wurden [140]. Eine obere Abschätzung ergab $D_{diff} < 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ [141][#]. Die niedrigen Diffusionskonstanten bedeuten eine geringe Beweglichkeit der Polymerketten und damit einen glasartigen Zustand. Das glasartige Verhalten wurde auch von Kulscár et al. durch Messungen mit dem „surface force apparatus“ bestätigt [142].

Die meisten Polymere haben unterhalb der Glas temperatur einen E-Modul um 3 GPa [136][&]. Dazu passen die Ergebnisse von Jiang et al., die für *getrocknete* PAH/PSS-Filme einen E-Modul von 1.5 GPa gefunden haben. Eine mögliche Ursache für den geringeren E-Modul der PEM in Wasser könnte sein, dass die PEM quillt und Wasser aufnimmt. Dadurch könnte die Beweglichkeit der Ketten erhöht werden und der E-Modul abnehmen. Dass der E-Modul von gequollenen PEMs niedriger ist als von getrockneten wurde schon an anderen Systemen beobachtet [143].

Die in dieser Arbeit gefundenen E-Module stimmen nicht mit denen von Gao et al. überein [15]. Mögliche Ursachen hierfür könnten die Anwendung großer Deformationen oder die Verwendung von MF-Templaten sein, deren Rückstände an der Wand adsorbieren und damit die Schale verstärken.

Das man das glasartige Verhalten nicht apriori erwarten konnte, zeigen Untersuchungen an anderen PEMs, bei denen eher fluides Verhalten gefunden wurde [38]. Daher ist es interessant, ob sich in den PAH/PSS Lagen ein Glasübergang initiieren lässt.

[#] S. 54

[&] S. 301f.

5.2 Auswirkung des pHs auf die Morphologie und Mechanik

Wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, liegen die PAH/PSS Multilagen bei Raumtemperatur in einem glasartigen Zustand vor. In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob der pH einen Einfluss auf dieses Verhalten hat. Da PAH ein schwacher PEI ist, kann man erwarten, dass sich durch Änderung des pHs des die PEC umgebenden Mediums, der Dissoziationsgrad des PAH verändern lässt. Dies könnte die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Es sollen zunächst die morphologischen Änderungen betrachtet werden, um dann anschließend die Deformationsmessungen durchführen zu können. Daher wurden die PEHs zunächst mit Lösungen verschiedener pH-Werte für 24 h inkubiert und anschließend die Zahl der Kapseln als Maß für deren Stabilität ermittelt. In Abb. 5.13 ist das Ergebnis für PAH/PSS-Kapseln mit 10 und 20 Lagen gezeigt. Zur besseren Orientierung sind in diesem Abschnitt die Kapseln mit 10 Lagen (24.6 nm) immer in rot, die Kapseln mit 20 Lagen (44.4 nm) immer in blau dargestellt.

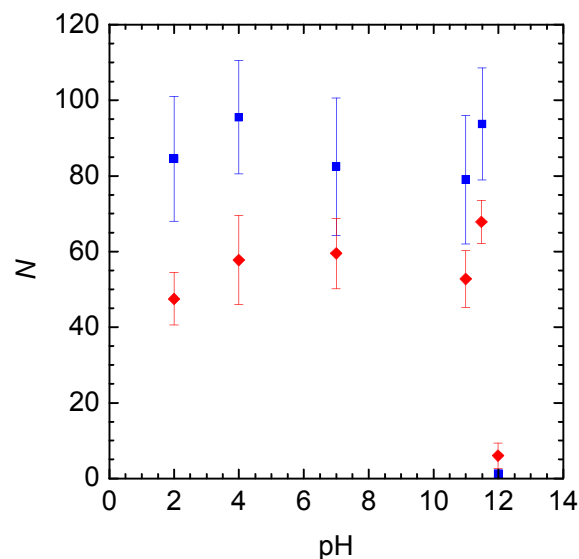


Abb. 5.13: Stabilität der PAH/PSS Kapseln mit zehn ◆ und zwanzig ■ Lagen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die Kapselzahl bleibt im Vergleich zur Ausgangskonzentration bei pH-Werten zwischen 2 und 11.5 innerhalb des Fehlers konstant. Bei Inkubation mit einer Lösung mit dem pH-Wert 12 hatten sich nach einem Tag alle Kapseln aufgelöst. Hierbei handelt es sich nicht um einen Effekt der Ionenstärke, da diese konstant gehalten wurde. Um die Vorgänge genauer zu verstehen, wurde die Änderung der Morphologie anhand des

Radius betrachtet. In Abb. 5.14 ist der Radius gezeigt, der sich nach Inkubation mit verschiedenen pH-Werten und Beobachtung nach erfolgter Sedimentation innerhalb von 15 min ergibt.

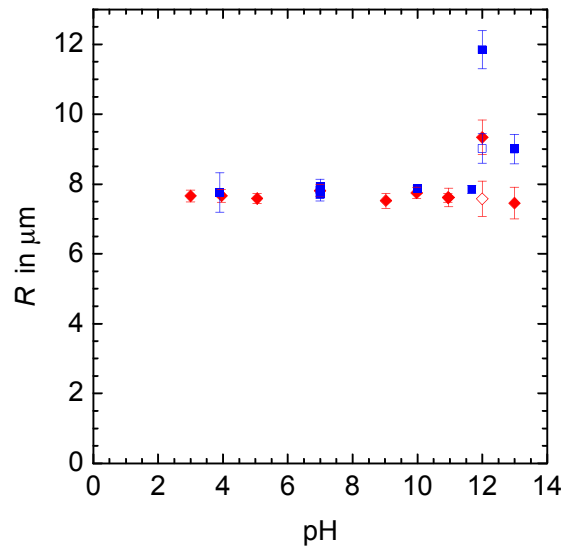


Abb. 5.14: Radius der PAH/PSS-Kapseln mit zehn \blacklozenge und zwanzig \blacksquare Lagen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Jeder Punkt repräsentiert den Mittelwert von mindestens zehn Kapseln. Die Elektrolytkonzentration wurde konstant bei 10 mM gehalten. Die offenen Symbole werden im Text erläutert.

Der Radius der PEHs ändert sich im Bereich von pH = 2 bis 11 nicht gegenüber dem Ausgangsradius von 8 μm . Bei pH = 12 findet man ein Schwellen der Kapseln mit 20 Lagen auf 12 μm (50 %), bei pH = 13 auf 9 μm . Das Schwellen geschieht augenblicklich. Die Kapseln mit 10 Lagen schwellen bei pH = 12 nur auf 9 μm (20 %). Bei pH = 13 ist kein Schwellen zu beobachten. Der Radius der Kapseln ändert sich für mindestens eine Stunde nicht. Das Schwellen ist nicht von der Geschwindigkeit der pH-Änderung abhängig, da man es auch findet, wenn man die Kapseln erst in pH = 11 inkubiert und den pH dann auf 12 erhöht. Das Schwellen wurde ebenfalls von Déjurgant et al. beobachtet [69]. Inkubiert man die Kapseln in einer Lösung mit pH = 12, deren Ionenstärke, und damit die Gesamtkonzentration bezogen auf Anionen oder Kationen durch Zugabe von NaCl auf 0.1 M eingestellt wurde, so findet man ziemlich genau ein ebenso starkes Schwellen wie bei pH = 13 (offene Symbole in Abb. 5.14). Bei (PDADMAC/PSS)₅ Kapseln findet man kein Schwellen. Außerdem sind diese Kapseln über mehr als 2 Tage bei pH = 12 stabil. Beides ist ein weiteres Indiz, dass es sich bei den gefundenen morphologischen Änderungen um einen Effekt des pH-

Wertes handelt. Es ist außerdem interessant, ob das Schwellen auf einer kurzen Zeitskala reversibel ist. Um dieses zu untersuchen, wurden $(\text{PAH/PSS})_{10}$ Kapseln alternierend $\text{pH} = 7$ (Wasser) und $\text{pH} = 12$ ausgesetzt und der Radius bestimmt (Abb. 5.15).

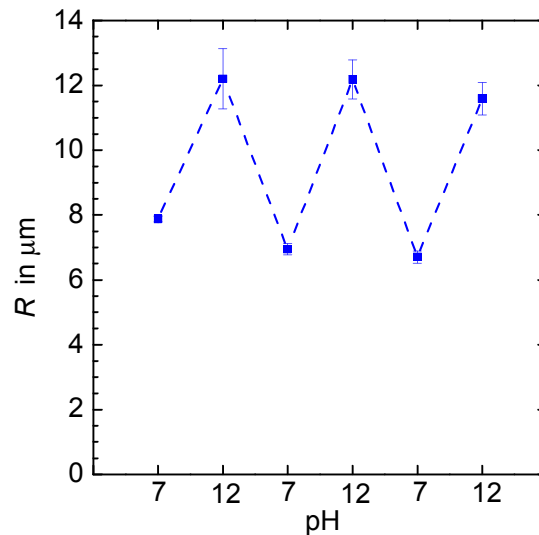


Abb. 5.15: Radius von adhärierenden $(\text{PAH/PSS})_{10}$ Kapseln bei alternierendem pH. Jeder Punkt ist der Mittelwert aus mindestens zehn Kapseln.

Die Kapseln schwellen zunächst in $\text{pH} = 12$ auf einen Radius von $12 \mu\text{m}$ an. Dies ist reversibel. Die Kapseln schrumpfen nach dem ersten Schwellen in Wasser auf einen Radius von $7 \mu\text{m}$. Erhöhung des pH-Wertes auf 12 führt zu einem erneuten Schwellen. Beim Schwellen sowie beim Schrumpfen verliert ein Teil der Kapseln ihre runde Form. Wegen der geringen mechanischen Stabilität im geschwollenen Zustand können Scherkräfte die Kapsel an den Stellen, an denen die Wand dünner ist, eindellen. Die Verformung ist irreversibel, das heißt die Deformationen bleiben.

Nach drei Zyklen ist schließlich eine Bestimmung des Radius nicht mehr möglich. In Abb. 5.16 sind zwei Bilder von Kapseln nach dem dritten Schwellen gezeigt.

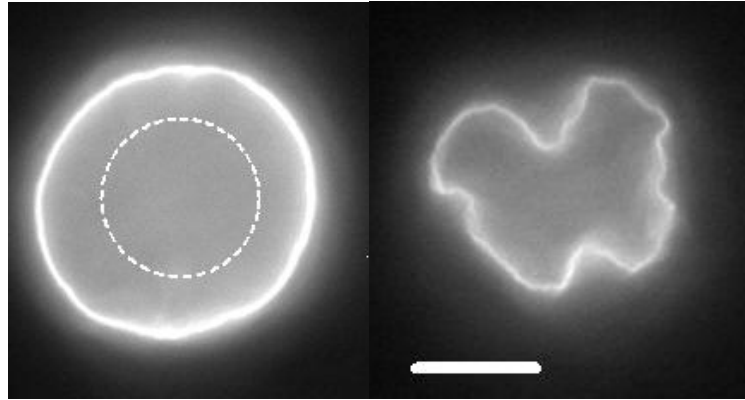


Abb. 5.16: Bilder von $(\text{PAH/PSS})_{10}$ Kapseln nach drei mal Schwellen bei $\text{pH} = 12$. Links Kapsel wenig, rechts stark deformiert. Der gestrichelte weiße Kreis gibt die Größe der Kapsel vor dem Schwellen an ($R = 7.9 \mu\text{m}$). Der Balken ist $10 \mu\text{m}$ lang.

Bei der Kapsel im linken Bild ist ein Radius immer noch definierbar. Bei der Kapsel im rechten Bild ist dies nicht mehr möglich. Man kann aber sehen, dass der Umfang der Kapsel, und damit die Kapseloberfläche sich im Vergleich zum Umfang im Wasser vergrößert hat. Die $(\text{PAH/PSS})_5$ Kapseln zeigen ein ähnliches Verhalten. Hier schrumpfen die Kapseln, deren ursprünglicher Radius $8 \mu\text{m}$ in Wasser betrug, auf einen Radius von $5 \mu\text{m}$ bei $\text{pH} = 7$. Außerdem steigt der Anteil deformierter Kapseln deutlich stärker, was mit der geringeren Wandstärke zu erklären ist. Während der Radius, auf den die Kapseln mit 20 Lagen schrumpfen, konstant bleibt, schwankt dieser bei den Kapseln mit 10 Lagen von Experiment zu Experiment. Dies liegt vermutlich an unterschiedlich schneller Änderung des pH oder beginnender Auflösung der Kapseln.

Das Schwellen und dessen Reversibilität wurden schon bei PAH/PMAA Kapseln beschrieben [144]. Bei diesem System liegen die Kapseln bei $\text{pH} = 2.5$ im geschwollenen Zustand vor, und wurden durch Erhöhung des pH auf 6 geschrumpft.

Die Kapseln sind über mehr als ein Jahr stabil, zeigen etwas Aggregation aber keine Änderung des Radius. Obwohl nach dieser Zeit die Kapseln mit 20 Lagen bei Inkubation über Nacht bei $\text{pH} = 11$ stabil sind und sich auch der Radius nicht ändert, lösen sie sich bereits bei Inkubation über Nacht bei $\text{pH} = 11.5$ auf. Außerdem schrumpfen die Kapseln bei diesem pH innerhalb einer Stunde auf etwa $6 \mu\text{m}$. Frisch hergestellte Kapseln dagegen schrumpfen nur bei Inkubation über Nacht bei $\text{pH} = 11.5$ auf etwa $7 \mu\text{m}$ und werden deutlich steifer. Offensichtlich gibt es auf einer größeren Zeitskala Umlagerungen innerhalb der PEM, die durch die höhere Beweglichkeit ermöglicht werden. Der Punkt, an dem diese Destabilisierung einsetzt, verändert sich jedoch mit dem Alter

der Kapseln. Der Grund für diesen Alterungsprozess könnte die beginnende Auflösung der Kapseln sein.

Um aus den ermittelten Federkonstanten E-Module zu erhalten, ist die Kenntnis der Kapseldicke unter den jeweiligen Bedingungen notwendig. Daher wurden die Kapseldicken der getrockneten Kapseln nach Inkubation mit einer Lösung des entsprechenden pHs untersucht. In Abb. 5.17 ist die Dicke, die aus der Höhenverteilung der AFM-Bilder der Kapseln ermittelt wurde, gegen den pH der Inkubationslösung aufgetragen.

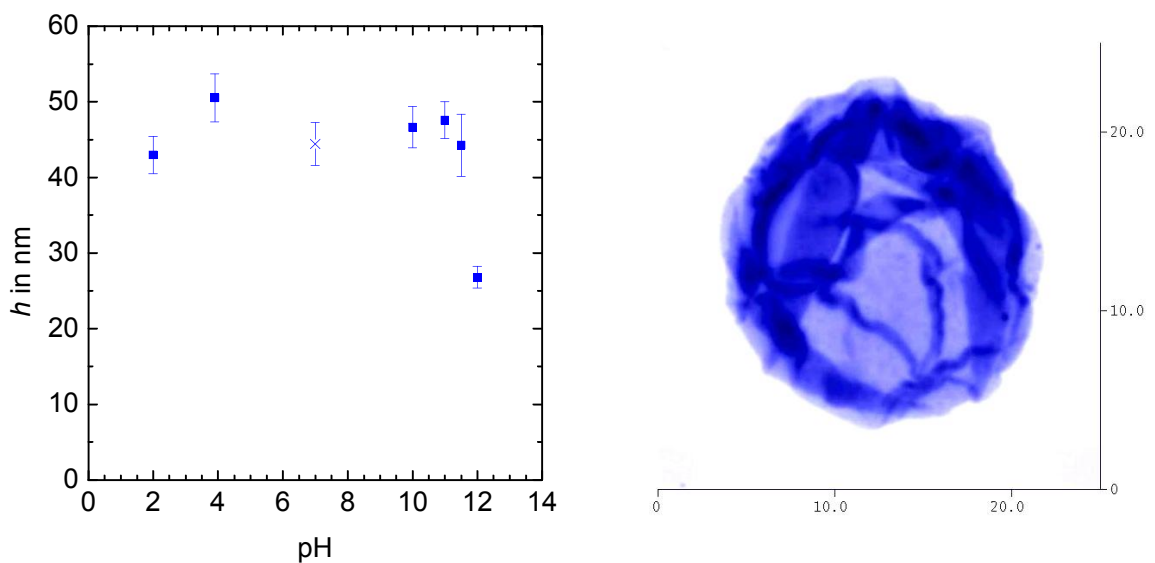


Abb. 5.17: Die Dicke der getrockneten (PAH/PSS)₁₀ Kapseln nach 30 min Inkubation mit Lösungen verschiedener pH-Werte. Jeder Punkt repräsentiert den Mittelwert von fünf Kapseln. Der Messpunkt bei pH = 7 ist der Durchschnitt aus ungefähr 40 Messungen aus Wasser. Rechts: Das Bild einer Kapsel nach drei Minuten Inkubation in pH = 12.

Es zeigt sich innerhalb des Messfehlers keine signifikante Änderung der Dicke zwischen pH = 2 und 11.5. Die Messung bei pH = 12 zeigt eine deutliche Abnahme der Dicke. Die gemessene Dicke liegt jedoch mit $26 (\pm 1)$ nm unter der von etwa 45 nm bei den anderen pH-Werten. Bei pH = 12 ändert sich auch die Morphologie der getrockneten PEH. Die Falten sind weniger scharf und die Maxima in der Höhenverteilung deutlich breiter (vergleiche Abb. 4.1). Misst man den Durchmesser der getrockneten Kapseln anhand von Querschnitten durch das AFM-Bild, so findet man eine Zunahme von $17.0 (\pm 0.4)$ μm bei pH = 7 auf $19.3 (\pm 0.6)$ μm bei pH = 12.

Schätzt man das Volumen V einer getrockneten Kapsel ab, so erhält man für $\text{pH} = 7$ $V = 82 \mu\text{m}^3$ für $\text{pH} = 12$ $V = 61 \mu\text{m}^3$.

Für einen Vergleich der Dicken der getrockneten Kapseln mit den Dicken der Kapseln in Lösung kann man annehmen, dass sich das Volumen der Schale V beim Schwellen nicht ändert. Dann erhält man aus der Zunahme des Radius im geschwollenen Zustand eine Abnahme der Dicke.

$$V = 4\pi R^2 h \qquad h_2 = \frac{R_1^2 h_1}{R_2^2} \qquad (5.4)$$

Mit $R_1 = 8 \mu\text{m}$, $R_2 = 12 \mu\text{m}$ und $h_1 = 45 \text{ nm}$ ergibt sich $h_2 = 20 \text{ nm}$. Dieser Wert stimmt ziemlich gut mit dem gemessenen überein.

Es ist allerdings zu sagen, dass die Messung bei $\text{pH} = 12$ nicht einfach zu reproduzieren ist. Teilweise kommt es insbesondere bei Umladung des Glimmers mit PEI zum Reißen der Kapselwände, was die Bestimmung einer Dicke nicht möglich macht. Des Weiteren wurde die signifikante Abnahme der Dicke nur gefunden, wenn die Kapseln nur für eine Zeit von 3 min inkubiert wurden. Inkubiert man länger, so findet man nur eine geringe oder keine Abnahme der Dicke. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der pH mit der Zeit durch Absorption von CO_2 aus der Luft abnimmt.

Von Itano et al. wurden in situ Dickenmessungen an flachen PAH/PSS-Schichten in Abhängigkeit vom pH durchgeführt [145]. Diese Messungen zeigen, dass die Schicht zwischen $\text{pH} = 2$ und $\text{pH} = 10.5$ unabhängig vom pH um etwa 15 % schwellen. Dies bestätigt das in dieser Arbeit gefundene Verhalten. Der Umfang des Schwellens, könnte darum geringer sein, weil die PEM ohne zusätzlichen Elektrolyten adsorbiert wurden. Die dadurch bedingte geringere Schichtdicke verursacht möglicherweise ein quantitativ anderes Schwellverhalten. Das qualitative Verhalten sollte sich aber nicht ändern. Dieses Beispiel zeigt, dass die Ionenstärke der Absorptionslösung ein wichtiger Parameter ist. Bei der Berechnung der E-Module kann also von einer konstanten Dicke in diesem Bereich ausgegangen werden.

Nachdem die morphologischen Änderungen und die relevanten Zeitskalen bekannt waren, konnten nun die elastischen Eigenschaften untersucht werden. Eine Änderung des pHs, des die Kapsel umgebenden Mediums, gegenüber dem pH, der bei der Prä-

paration verwendet wurde, sollte den Ladungszustandes des PAH in der PEM ändern. Dies sollte sowohl bei Erhöhung als auch bei Erniedrigung des pH zum Schwellen der Multilage und damit zur Abnahme der Steifigkeit führen. Im Weiteren soll daher die Abhängigkeit von k_{shell} vom pH untersucht werden. In Abb. 5.18 sind die Federkonstanten in Abhängigkeit vom pH für $(PAH/PSS)_{10}$ Kapseln gezeigt. Die Elektrolytkonzentration, wurde mit Natriumchlorid auf 10 mM eingestellt.

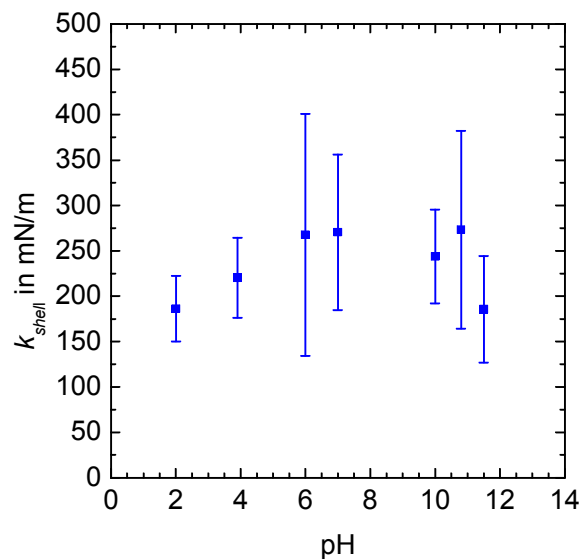


Abb. 5.18: Die Federkonstanten der $(PAH/PSS)_{10}$ Kapseln in Abhängigkeit von dem pH. Ein Punkt entspricht dem Mittelwert von mindestens zehn Messungen.

Wie man sehen kann, zeigt sich keine signifikante Änderung der Steifigkeit der Kapsel in dem pH-Bereich von 2 bis 11.5, das heißt in dem Bereich, in dem auch keine morphologischen Änderungen beobachtet wurden. Die Größe der Fehler zeigt keine Abhängigkeiten vom pH. Die Ursachen für den Fehler sind bereits diskutiert worden (vergleiche 5.1.1). Die Steifigkeitsmessungen bei $pH = 12$ müssen gesondert diskutiert werden. In Abb. 5.19 ist die Kraft-Distanzkurve bei der Messung dieser Kapseln bei $pH = 12$ gezeigt.

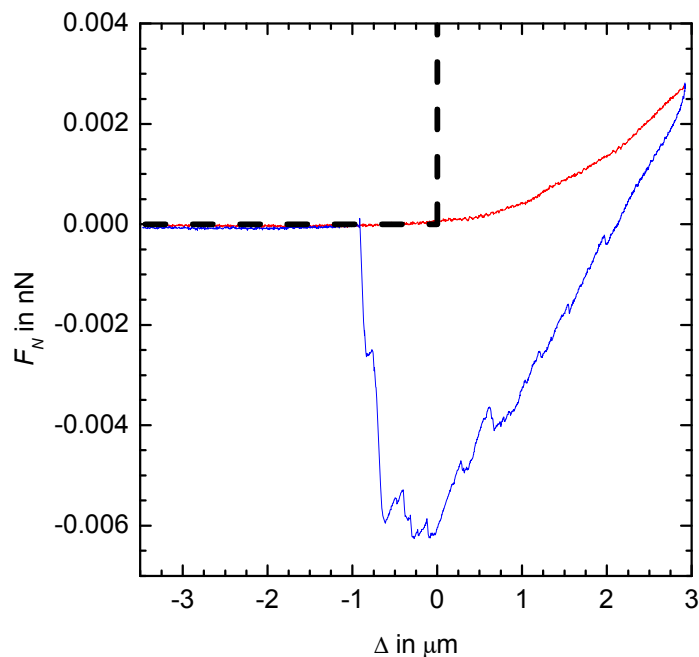


Abb. 5.19: Kraft-Deformationskurven einer $(\text{PAH/PSS})_{10}$ Kapsel bei $\text{pH} = 12$. Rot: der Hinweg, blau: der Rückweg des Federbalkens. Die Federkonstante des Federbalkens betrug 45 mN/m . Zum Vergleich die schwarz gestrichelte Linie eine Kapsel bei $\text{pH} = 7$.

Man sieht, dass die gesamte Deformation sich über einen Bereich von $4 \mu\text{m}$ erstreckt. Der Beginn der Deformation ist nicht mehr eindeutig festlegbar, da die Kurve nicht den charakteristischen Knick beim Berühren der Kapsel durch das an dem Federbalken befestigte Kolloid zeigt. In diesen Experimenten ist lediglich ein leichter Anstieg in der Kraft zu sehen. Schätzt man die Federkonstante auf Grund der erhaltenen Steigung ab, so erhält man $k_{\text{shell}} = 1 \text{ mN/m}$. Die kleinsten erhältlichen Federkonstanten von Federbalken liegen in der Größenordnung von 10 mN/m . Um Federkonstanten in der Größenordnung von 1 mN/m zu bestimmen, benötigt man Federbalken, die eine Federkonstante von unter 10 mN/m besitzen. Somit liegt die Federkonstante der Kapsel bei $\text{pH} = 12$ außerhalb des messbaren Bereichs.

Die Abnahme der Federkonstanten kann sowohl auf eine Abnahme des E-Moduls als auch auf die Abnahme der Dicke zurückzuführen sein. Mit dem vergrößerten Radius, und der Dicke aus den AFM-Messungen kann man mit einem Dreisatz die Federkonstante abschätzen, die sich ergeben würde, wenn der E-Modul sich nicht geändert hätte. Mit $R = 12 \mu\text{m}$ und $h = 25 \text{ nm}$ ergibt sich eine Federkonstante von 56 mN/m . Eine Federkonstante dieser Größenordnung würde mit dem verwendeten Federbalken eine

Steigung von $\frac{1}{2}$ in der Kraft-Distanzkurve ergeben. Der Unterschied könnte durch die beginnende Auflösung der Kapsel erklärt werden. Dies ist wenig wahrscheinlich, da die Messung innerhalb einer halben Stunden nach Zugabe der Lösung mit $\text{pH} = 12$ durchgeführt wurde. Außerdem ist zu bedenken, dass das Schwellen eher eine Zunahme der Kapseldicke bewirken sollte. Geht man davon aus, dass der verbleibende Unterschied auf die Änderung des E-Moduls zurückzuführen ist, so erhält man $E = 37 \text{ MPa}$. Dieser Wert ist um eine Größenordnung niedriger als der in Wasser gemessene. Dieser Wert dürfte aus den oben diskutierten Gründen eher eine obere Abschätzung des E-Moduls sein. (PDADMAC/PSS)₅ Kapseln aus zwei starken PEs zeigen erwartungsgemäß bei $\text{pH} = 12$ keine Änderung der Federkonstanten gegenüber $\text{pH} = 7$.

Bei der Einstellung des pHs müssen zwei Gesichtspunkte berücksichtigt werden. Zum einen, wie oben bereits erwähnt, ist es nötig, die Ionenstärke konstant zu halten, um den Einfluss des pH selektiv zu untersuchen. Zum anderen ist die Möglichkeit von spezifischen Wechselwirkungen insbesondere von mehrwertigen Salzen mit der Multilage in Betracht zu ziehen. Für eine Reihe von Salzen ist dies untersucht worden, wobei sich zeigte, dass diese auch schon bei Konzentrationen von unter 1 mol/l einen Einfluss auf den Radius der PECs haben können [7]. Phosphatpuffer zeigen bereits bei Konzentrationen von 1 mM einen starken Einfluss auf das Multilagenwachstum [146]. Die PAH-Lösung, die zur Herstellung der PEHs verwendet wurde, bildet bei Zugabe eines 10 mM Phosphat-Puffers von $\text{pH} = 7.4$ einen Niederschlag. Daher wurden keine Puffer mit mehrwertigen Ionen verwendet.

Da es ohne mehrwertige Puffer nicht möglich ist, den gesamten pH-Bereich mit einem einzelnen Puffer zu überspannen, müssen somit mehrere verschiedene Puffer verwendet werden, welches die Vergleichbarkeit der Messungen weiter erschweren würde. Daher wurde in der Arbeit bei der Einstellung der pH-Werte so weit wie möglich auf Puffer verzichtet. Bei pH-Werten von unter 5 und über 9 ist dies unter Hinnahme einer schlechteren pH-Stabilität möglich. Hierbei ist, auf Grund des offenen Systems, insbesondere die Absorption von Kohlendioxid aus der Luft bei hohen pH-Werten zu beachten. Daher wurde in diesen Fällen das Experiment innerhalb von 45 min durchgeführt.

Es zeigte sich, dass bei zu langen Zeiten bei $\text{pH} = 12$ die Kapseln schrumpfen, und die Federkonstanten anstiegen. In dem Bereich um $\text{pH} = 7$ ist der Verzicht auf Puffer nicht möglich. Daher wurden, für die Messungen in diesem Bereich, zwei Puffersysteme

gewählt, bei denen angenommen werden konnte, dass sie die Multilage wenig beeinflussen. In Abb. 5.20. sind die Messungen für die (PAH/PSS)₅ Kapseln gezeigt.

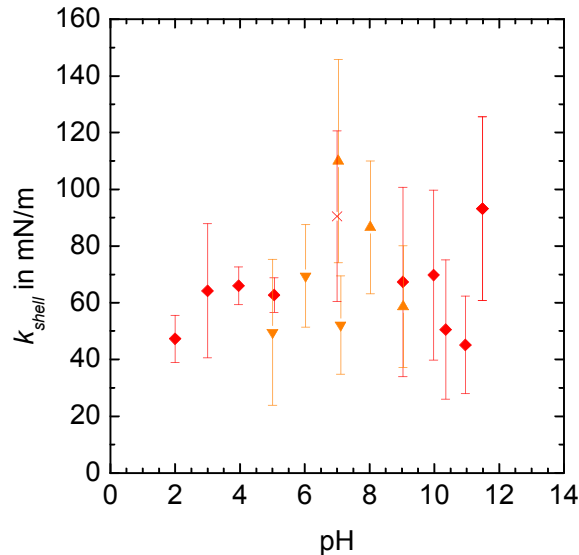


Abb. 5.20: Überblick über alle Deformationsexperimente an (PAH/PSS)₅ Kapseln. Die verschiedenen Symbole stehen für Messungen unter verschiedenen Bedingungen. Erläuterungen siehe Text.

Die verschiedenen Symbole dienen der Unterscheidung verschiedener Messungen, bei denen unterschiedliche Puffer verwendet wurden. Die Dreiecke stehen für Messungen, bei denen zwei verschiedene Puffer verwendet wurden (\blacktriangledown MES, \blacktriangle Tris). Die Puffer wurden so gewählt, dass der Pufferbereich ($pK_a \pm 1$) bei $pH = 7$ überlappt, und außerdem am anderen Ende des Pufferbereichs die Messungen mit den Messungen ohne Puffer verglichen werden konnten. Wie man sieht, stimmen die Messungen bei $pH = 7$ für den MES- und den Tris-Puffer innerhalb der Fehlerbalken überein. Auch sonst sind keine signifikanten Abweichungen von den Messungen ohne Puffer oder von der Messung in 10 mM Natriumchloridlösung zu erkennen (\times). Die anderen Messpunkte (\blacklozenge) wurden aus verdünnten Kapsellösungen durch Zugabe einer Lösung des entsprechenden pHs ohne Puffer gemessen. Bei $pH = 7$ scheint es ein kleines Maximum in der Federkonstanten zu geben. Dies kann allerdings unter Berücksichtigung der Fehlerbalken bei dieser Messung nicht als signifikant angesehen werden.

5.2.1 Diskussion

Es wurde gefunden, dass die Kapseln bei Erhöhung des pH schwellen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass durch die Erhöhung des pH das PAH in der Multilage

deprotoniert wird. Die PEM enthält also negative Ladungen am PSS, die nicht mehr durch die Gegenionen am PAH kompensiert sind. Daher diffundieren Kationen in die PEM, um die Ladungen zu kompensieren. Der Teil der Ionen, der nicht am PSS kondensiert, erhöht die Ionenkonzentration in der PEM gegenüber der Umgebung und ein osmotischer Druck baut sich auf. Als Folge davon dringt Wasser in die PEM ein und diese schwillt. Bei einer PEH führt dieses Schwellen, da es auf Grund der isotropen Struktur der PEM (vergleiche 2.3.2) in alle Richtungen gleich ist, neben der Zunahme der Dicke, zu einer Vergrößerung des Radius. Dies erklärt das stärkere Schwellen der dickeren Kapseln.

Erhöht man die Elektrolytkonzentration des Mediums, so geht die osmotische Druckdifferenz zurück und der Umfang des Schwellens nimmt ab. Im Bezug auf die mechanischen Eigenschaften bedeutet das Schwellen eine Änderung der Zusammensetzung, und damit eine Änderung des E-Moduls. Der E-Modul der PEH könnte sich aber auch ändern, weil auf Grund der Abnahme der ortsgebundenen Ladungen die Beweglichkeit der Polymerketten zunimmt. Diese beiden Einflüsse lassen sich experimentell nicht trennen, da bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration die Ladungen in der PEM abgeschirmt werden und dieser Effekt in die gleiche Richtung wie eine Verringerung der Ladung führt. Nach Petrov et al. beträgt der pK_a des PAH in einer PAH/PSS-Multilage 10.7. Dann ergibt sich nach Gl. 2.1, dass bei $\text{pH} = 11.5$ das PAH noch zu 16 %, bei $\text{pH} = 12$ zu 5 % geladen ist. Das heißt, dass das PAH einen kritischen Ladungsgrad von ungefähr 10 % hat, unterhalb dessen die Multilage instabil wird und dem osmotischen Druck nicht mehr standhalten kann.

Nimmt man die Federkonstanten und die Dicken bei den jeweiligen pH-Werten zusammen, so ergibt sich, dass sich der E-Modul zwischen $\text{pH} = 2$ und $\text{pH} = 11.5$ nicht messbar ändert. Die PEM bleibt in einem glasartigen Zustand, obwohl die Zahl der Ionenbindungen bei $\text{pH} = 11.5$ bis auf ein Zehntel sinkt. Bei $\text{pH} = 12$ hat die Zahl der ionischen Bindungen soweit abgenommen, dass das Material elastisch wird. Die Beweglichkeit der Polymerketten gegeneinander ist soweit erhöht, dass sich die PEM schließlich auflöst.

Lulevich et al. haben parallel zur Erstellung dieser Arbeit eine ähnliche Messung publiziert [129]. Diese Gruppe verwendete Kapseln von acht Lagen PAH/PSS die auf MF Partikeln von $2 \mu\text{m}$ Radius hergestellt wurden. Dabei wurde bei AFM-Messungen mit

großen Deformationen gefunden, dass die Federkonstante bei $\text{pH} = 6$ ein Maximum erreicht, bei pH -Werten von drei bis zehn sonst aber konstant bleibt. Es wurden keine höheren pH -Werte untersucht. Der gefundene Effekt widerspricht allerdings anderen experimentellen Befunden der gleichen Gruppe, die in Schwellenexperimenten mit gefüllten Kapseln kein Maximum der Steifigkeit bei $\text{pH} = 6$ mehr fanden [147]. Für die Berücksichtigung des Einflusses der Permeabilität auf die AFM-Messungen gilt das in 5.1 diskutierte. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Permeabilität auf Grund des Schwellens der PEM bei hohen pH -Werten zunimmt [148].

Bei den Schwellenexperimenten wurde ein Schwellen und ein dadurch angezeigtes Weicherwerden der Kapsel bereits bei $\text{pH} = 10$ gefunden. Der Unterschied könnte allerdings durch die Verwendung von MF-Templaten bedingt sein. Außerdem ist nicht klar, welchen Einfluss das Füllen und die Füllung der Kapseln auf deren mechanische Eigenschaften haben, da das Füllen mit einem zwischenzeitlichen Wechsel des Lösungsmittels verbunden ist.

5.3 Einfluss von Quervernetzung

Wie im letzten Abschnitt gesehen, zeigen die PAH/PSS Kapseln in einem pH -Bereich, in dem sich die Morphologie nicht ändert, ebenfalls keine ausgeprägte Änderung der Federkonstanten. Bei $\text{pH} = 12$ werden die Kapseln deutlich weicher. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob sich dieses Verhalten beeinflussen lässt. Dazu wurden PAH/PSS Kapseln untersucht, die mit Glutardialdehyd behandelt worden waren, um eine Quervernetzung zu erzielen [124]. Glutardialdehyd wird zur Fixierung von Gewebe verwendet, wobei man ausnutzt, dass es primäre Aminogruppen vernetzt [149].

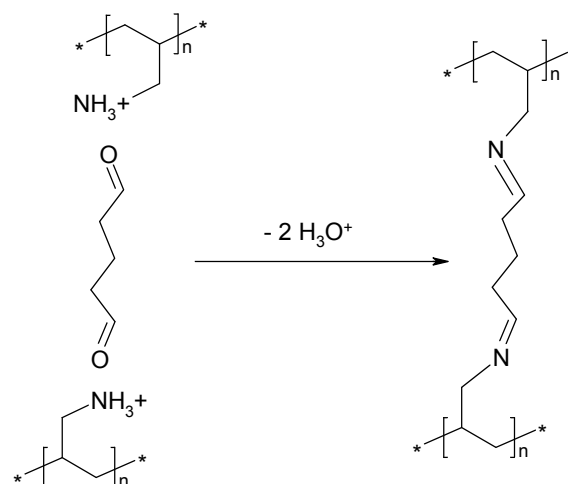


Abb. 5.21: Reaktionsschema zur Wirkungsweise des Glutardialdehyds.

Dabei reagieren die Carbonyl-Gruppen des Glutardialdehyds mit den Amino-Gruppen des PAHs (Abb. 5.21). Im Folgenden sollen parallel drei verschiedenen Chargen von auf MF-Template hergestellten Kapseln untersucht werden. Eine Charge wurde vor dem Auflösen des Kerns mit Glutardialdehyd behandelt, eine andere nach jeder Lage. Die dritte Probe wurde nicht behandelt.

Zunächst wurde wieder ein Stabilitätstest, durch Auszählen der Kapseln nach Inkubation für 24 Stunden bei pH-Werten zwischen 2 und 12, durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass alle Kapseln stabil waren, also auch jene die nicht mit Glutardialdehyd behandelt waren. Dies ist ein Unterschied zu den Kapseln, die auf PS-Partikeln hergestellt wurden und bei $\text{pH} = 12$ nicht stabil waren. Der Unterschied ist vermutlich auf Reste von MF in der Kapselwand zurückzuführen. Daher sollen im Folgenden nur die auf MF hergestellten Kapseln verglichen werden. Um festzustellen, ob trotzdem ein Einfluss der Behandlung auf die mechanische Stabilität messbar ist, wurde der Radius der Kapseln in Abhängigkeit vom pH untersucht (Abb. 5.22).

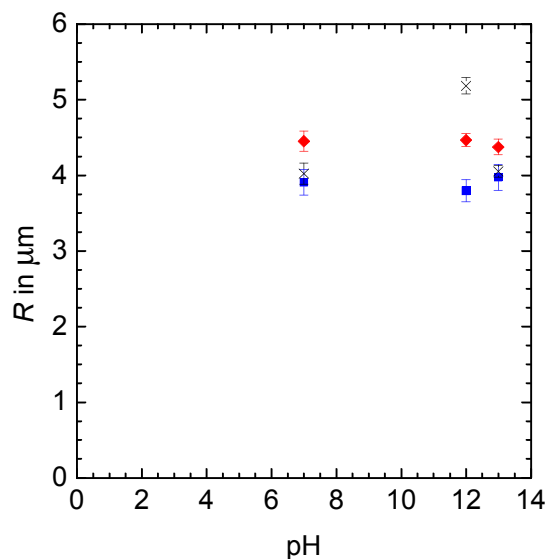


Abb. 5.22: Der Radius der $(\text{PAH/PSS})_4$ Kapseln (x ohne Behandlung, ◆ letzte Lage behandelt, ■ nach jeder Lage behandelt) in Abhängigkeit vom pH. Die einzelnen Punkte sind Durchschnittswerte von wenigstens zehn Kapseln.

Dabei zeigt sich, dass die Kapseln die mit Glutardialdehyd behandelt wurden kein Schwellen bei $\text{pH} = 12$ zeigen. Die unbehandelten Kapseln schwellen jedoch um 30 % von 4 auf $5.2 \mu\text{m}$. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der Wert bei

auf PS hergestellten Kapseln. Dass quervernetzte Kapseln keine Reaktion auf pH-Änderung mehr zeigen, ist bei einem anderen System ebenfalls beobachtet worden [144]. Der Grund für das Fehlen des Schwellens bei $\text{pH} = 13$ ist die höhere Ionenstärke (vergleiche 5.2.1). Das unterschiedliche Schwellverhalten ist ein erster Hinweis, dass man eine Abhängigkeit der Mechanik vom Vernetzungsgrad bei Erhöhung des pHs erwarten kann. Daher wurde die Federkonstante der verschiedenen Kapseln in Abhängigkeit vom pH gemessen.

Tab. 5.2: Federkonstanten der verschiedenen Kapseln bei $\text{pH} = 7$ und $\text{pH} = 12$ in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad. Jeder Punkt ist ein Durchschnitt von mindestens zehn verschiedenen Kapseln. Die angegebenen Fehler sind jeweils nur die statistischen Fehler aus der Messung.

Vernetzungsgrad	Federkonstante in mN/m	
	pH = 7	pH = 12
unvernetzt	64 ± 37	$> 1^{\text{a)}$
letzte Lage vernetzt	57 ± 12	18 ± 5
vollvernetzt	78 ± 27	48 ± 21

a) Wert geschätzt.

Wie schon im Experiment mit den auf PS hergestellten Kapseln sind die Fehler bei der Bestimmung der Federkonstanten sehr groß. Bei $\text{pH} = 7$ unterscheiden sich die Federkonstanten der Kapseln nicht wesentlich voneinander. Bei $\text{pH} = 12$ jedoch zeigen sich deutliche Unterschiede. Während bei den Kapseln, die nach jeder Lage mit Glutaraldehyd behandelt wurden, keine pH-abhängige Änderung in den Federkonstanten feststellbar ist, sind die nur nach der letzten Lage behandelten Kapseln deutlich weicher. Der größte Unterschied ist bei den unbehandelten Kapseln zu sehen. Hier ist wie auch schon bei den auf PS hergestellten Kapseln die Steifigkeit so klein, dass sie mit dem weichsten Federbalken nicht mehr sicher gemessen werden konnte. Eine Abschätzung ergab ebenfalls eine Federkonstante von 1 mN/m . Der Grad der Quervernetzung ist nur schwer zu ermitteln, da auf Grund der Fluoreszenzmarkierung der Kapseln Konfokal-Ramanmikroskopie nicht möglich ist. Für Reflektions-Infrarotspektroskopie oder Kernspinresonanzaufnahmen war die vorhandene Substanzmenge zu klein.

5.3.1 Diskussion

Die auf MF hergestellten Kapseln lösen sich bei $\text{pH} = 12$ nicht auf, zeigen aber im Bezug auf das Schwellen und auf die Abnahme der Steifigkeit bei $\text{pH} = 12$ das gleiche

Verhalten wie die auf PS hergestellten Kapseln. Daher stellt sich die Frage in wie weit das MF einen quantitativen Einfluss auf den E-Modul hat. Zur besseren Übersichtlichkeit sind in Tab. 5.3 die gemessenen Federkonstanten und die sich daraus ergebenden E-Module zusammengestellt.

Tab. 5.3: Übersicht über die Eigenschaften der in diesem Abschnitt verwendeten Kapseln. Zum Vergleich sind auch die Werte für die auf PS hergestellten Kapseln angegeben. Die angegebenen Fehler sind jeweils nur die statistischen Fehler aus der Messung. Die angegebenen Fehler der E-Module sind aus den Fehlern der Federkonstanten berechnet.

Kern	Lagenaufbau	Dicke einer Doppellage in nm	Federkonstante in mN/m	E-Modul in GPa	
				$\nu = 0.5$	$\nu = 0.33$
MF	(PAH/PSS) ₄	2.8 ± 0.1	64 ± 37	0.45 ± 0.26	0.49 ± 0.28
MF	(PAH/PSS) ₄ ^{a)}	3.3 ± 0.1	57 ± 12	0.32 ± 0.07	0.35 ± 0.08
MF	(PAH/PSS) ₄ ^{b)}	2.7 ± 0.3	78 ± 27	0.56 ± 0.19	0.61 ± 0.21
PS	(PAH/PSS) ₅	5.0 ± 0.5	80 ± 37	$0.23 \pm 0.09^c)$	$0.25 \pm 0.10^c)$

a) Diese Kapseln wurden vor dem Herauslösen nach der letzten Lage mit Glutardialdehyd behandelt.

b) Diese Kapseln wurden nach jeder Lage mit Glutardialdehyd behandelt.

c) Der E-Modul ist der Durchschnittswert aus dem der Kapseln mit 10 und 20 Lagen.

Die berechneten E-Module sind nicht sehr unterschiedlich, jedoch scheinen die auf MF hergestellten Kapseln etwas härter zu sein. Dies könnte an Resten von MF in der PEM liegen.

Es zeigten sich keine qualitativen Unterschiede in den AFM-Bildern der verschiedenen getrockneten Kapseln. Jedoch sind die auf MF hergestellten Kapseln deutlich dünner als die auf PS hergestellten Kapseln. Die Dicke einer Doppellage der auf PS hergestellten Kapseln entspricht dem, was andere [8, 150] gefunden haben. Die Dicke für auf MF hergestellte nicht vernetzte Kapseln liegt ebenfalls in der gleichen Größenordnung wie in der Literatur beschrieben [125, 151].

Ein Grund für den Unterschied zwischen den Templaten könnte sein, dass MF-Kapseln bei der Auflösung des Kerns stark anschwellen und danach nicht mehr auf den ursprünglichen Radius zurückschrumpfen [68]. Dadurch wird eine einzelne Lage insgesamt dünner. Bei den auf PS-Templaten hergestellten Kapseln konnte, im Gegensatz zur Literatur [69], kein Schwellen bei der Auflösung des Kerns beobachtet werden. Es war jedoch experimentell nicht möglich, die ersten Sekunden des Auflösungsprozesses zu beobachten. Da der Radius der Kapsel dem des Templates entspricht, ist zumindest von einem vollständig reversiblen Schwellen auszugehen.

Weitere Gründe für unterschiedliche Dicken können in unterschiedlichen Substraten, unterschiedlichen Präparationsbedingungen und Messmethoden liegen, oder mit der Tatsache zusammenhängen, dass andere Autoren offensichtlich nicht dialysiertes PSS verwenden.

Durch die Behandlung mit Glutardialdehyd lässt sich die PEM modifizieren, so dass die pH-Abhängigkeit der Steifigkeit verloren geht. Außerdem scheint es so zu sein, dass durch die Art der Behandlung der Umfang der pH-Abhängigkeit verändert wird. Unklar bleibt, ob und in welchem Ausmaß es tatsächlich zu einer Quervernetzung kommt. Zwar gibt es Berichte, dass bei der Behandlung mit Glutardialdehyd nur die äußere Schicht der PEM reagiert [70], jedoch erscheint dies aus chemischer Sicht nicht ganz schlüssig. Sicher ist jedoch, dass schon durch leichte Modifikation der Multilage das Schwellen bei pH = 12 unterbunden wird, und der E-Modul nur noch geringfügig abnimmt.

5.4 Kapseln mit Wasserstoffbrückenbindungen

Als nächstes soll die Mechanik eines Systems betrachtet werden, bei dem die Stabilität nicht auf elektrostatischen Wechselwirkungen, sondern auf Wasserstoffbrückenbindungen beruht (Abb. 5.23).

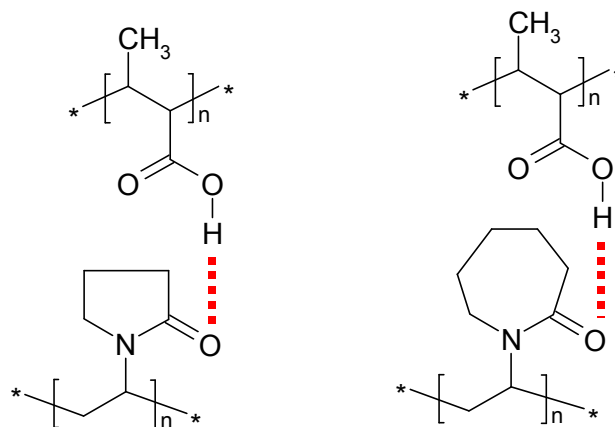


Abb. 5.23: Schema der Bindungsverhältnisse. In rot sind die Wasserstoffbrückenbindungen angedeutet.

Links: PNVP und rechts: PVCL.

Dies ist zum einen interessant, weil der Zusammenhalt des Systems auf anderen Wechselwirkungen beruht und daher andere Eigenschaften haben könnte. Zum anderen ist bekannt, dass eine Reaktion auf pH-Änderungen schon bei sehr viel kleineren

pH-Werten eintritt, was das System für Anwendungen interessant macht. Die Kapseln waren $2\ \mu\text{m}$ im Radius und bestanden jeweils aus PMAA in Kombination mit PNVP und PVCL. Kapseln aus PNVP/PMAA, die auf Kadmiumpkarbonat-Templaten hergestellt wurden, sind in der Literatur schon beschrieben worden [17]. Diese Kapseln werden bei $\text{pH} = 2$ hergestellt und lösen sich bei Erhöhung des pH-Wertes auf. Dies hängt damit zusammen, dass das PMAA mit zunehmendem pH-Wert deprotoniert wird. Das führt zum einen zu einer Verringerung der Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen und, wie bei den PAH/PSS-Kapseln, zu einem Aufbau von nichtkompensierter Ladung innerhalb der Multilage. Beides bedingt schließlich die Auflösung der Kapsel. Der Einfluss des pH auf die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften wurde anhand des Systems PNVP/PMAA untersucht

Um zunächst zu sehen, ob bei diesen Kapseln die quadratische Abhängigkeit der Federkonstante von der Dicke gegeben ist, wurde die Federkonstante von Kapseln dreier verschiedener Dicken untersucht (16.4 nm; 27.9 nm; 32.4 nm). Aus präparativen Gründen konnten keine dickeren oder dünneren Kapseln erhalten werden. Dünnere Kapseln sind nicht stabil genug, während sich bei Erhöhung der Lagenzahl das Problem ergab, dass die Dickenzunahme abnahm und die Lagen immer inhomogener wurden. In Abb. 5.24 ist die Federkonstante in Abhängigkeit von der quadrierten Dicke aufgetragen.

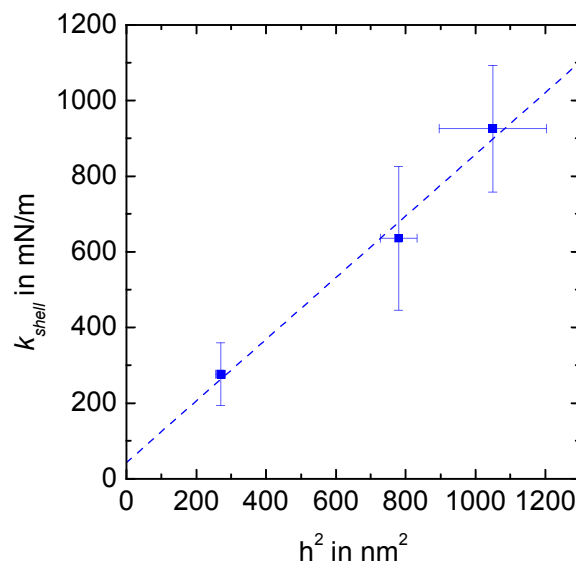


Abb. 5.24: Die Federkonstante der PNVP/PMAA Kapseln, aufgetragen in Abhängigkeit von der quadrierten Dicke h der Kapseln. Die Punkte sind jeweils Mittelwerte von mindestens zehn Kapseln. Die Linie ist eine durch lineare Regression angepasste Gerade.

Die Federkonstante der Kapseln steigt mit der Dicke an. Die Abhängigkeit der Federkonstante von der quadratischen Dicke kann mit einer Geraden beschrieben werden. Aus der Geradengleichung kann dann der E-Modul berechnet werden. Dieses Verfahren ist genauer, da einzelne Fehler weniger stark ins Gewicht fallen. In Tab. 5.4 ist für die PVNP/PMAA, PVLC/PMAA und zum Vergleich der PAH/PSS Kapseln der errechnete E-Modul gezeigt.

Tab. 5.4: Übersicht über die Eigenschaften der in diesem Abschnitt verwendeten Kapseln. Zum Vergleich ist der E-Modul der PAH/PSS Kapseln gezeigt. Die angegebenen Fehler der E-Module ergaben sich jeweils aus der Geradenanpassung oder aus den Fehlern der Federkonstanten.

Lagenaufbau	E-Modul in GPa	
	$\nu = 0.5$	$\nu = 0.33$
(PNVP/PMAA) ₄₋₁₀	$0.61 \pm 0.07^{\text{a)}$	$0.67 \pm 0.08^{\text{a)}$
(PVCL/PMAA) ₇ ^{b)}	1.0 ± 0.2	1.1 ± 0.2
(PAH/PSS) _x	$0.23 \pm 0.09^{\text{c)}$	$0.25 \pm 0.10^{\text{c)}$

a) Der E-Modul wurde aus der Steigung der Geraden in Abb. 5.24 berechnet.

b) $k_c = 1370 \pm 280 \text{ mN/m}$.

c) Der E-Modul ist der Durchschnitt von 10 und 20 Lagen.

Bei Messungen auf flachen Substraten wurde gefunden, dass die Multilagen kein Schwellen bei der Messung in Lösung mit $\text{pH} = 2$ gegenüber den getrockneten Multilagen zeigen. Daher wurden die E-Module mit der Dicke der getrockneten Multilage be-

rechnet. Die PNVP/PMAA und PVCL/PMAA Kapseln besitzen einen deutlich größeren E-Modul, als die PAH/PSS Kapseln. Der Unterschied wäre immer noch signifikant, wenn beide Systeme in Wasser im gleichen Umfang schwellen würden.

Von flachen Substraten war bekannt, dass sich die PNVP/PMAA-Schichten bei $\text{pH} = 6.9$ auflösen [152]. Da hier auf Silika-Templaten hergestellte Kapseln verwendet wurden, wurde die Stabilität neu untersucht. Die auf einem Deckglas adhären den Kapseln (PNVP/PMAA)₄ wurden schrittweise erhöhten pH-Werten ausgesetzt. Bis einschließlich $\text{pH} = 6$ waren die Kapseln für wenigstens eine Stunde stabil, d.h. es konnte keine Änderung im Radius oder den Adhäsionsflächen festgestellt werden. Lässt man die Kapseln bei $\text{pH} = 6$ sedimentieren und adhären und erhöht dann den pH auf 6.26, so lösen sich die Kapseln innerhalb von 5 bis 10 min auf. Das ist daran zu erkennen, dass die Kapseln einfallen und dann schließlich verschwinden. Eine Erhöhung von 6 auf 6.5 führte innerhalb von ungefähr 30 Sekunden zur Auflösung der Kapseln. Ausgehend von diesen Beobachtungen wurde die Federkonstante der Kapseln in Abhängigkeit vom pH für $\text{pH} = 2$ bis $\text{pH} = 6$ gemessen, da die Kapseln in diesem Bereich ausreichend stabil waren. Das Ergebnis ist in Abb. 5.25 dargestellt.

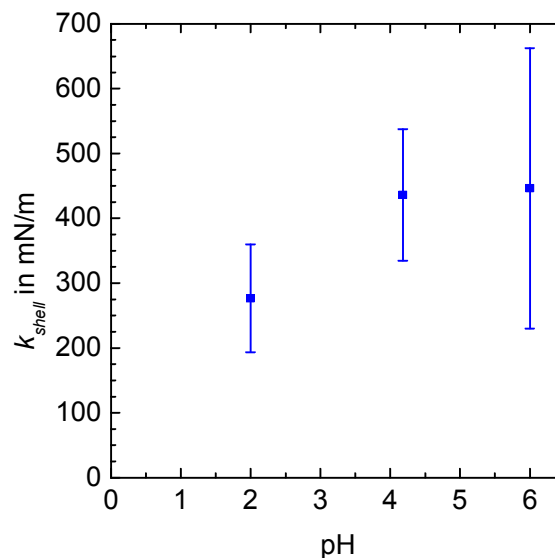


Abb. 5.25: Abhängigkeit der Steifigkeit der (PNVP/PMAA)₄ Kapseln vom pH. Jeder Punkt ist ein Durchschnitt von mindestens zehn Messwerten.

Wie man sehen kann, ändert sich die Federkonstante der Kapseln nicht signifikant, lediglich die Streuung der Messwerte bei $\text{pH} = 6$ ist etwas höher. Dies könnte unter

anderem darauf zurückzuführen sein, dass dieser pH nahe dem pH ist, bei dem die Zersetzung während des Experimentes einsetzt. Bei Messungen an flachen Substraten wurde gefunden, dass die Dicke der Multilage in dem betrachteten pH-Bereich konstant ist. Daraus folgt, dass sich der E-Modul zwischen $\text{pH} = 2$ und $\text{pH} = 6$ ebenfalls kaum ändert.

Setzt man die Kapseln einem pH von 6.1 aus, und bestimmt die Federkonstante mehrerer Kapseln über einen längeren Zeitraum, so findet man eine signifikante Abnahme der Federkonstanten über die Dauer des Experimentes. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem der zeitliche Verlauf der Federkonstanten einer Kapsel untersucht wurde (Abb. 5.26).

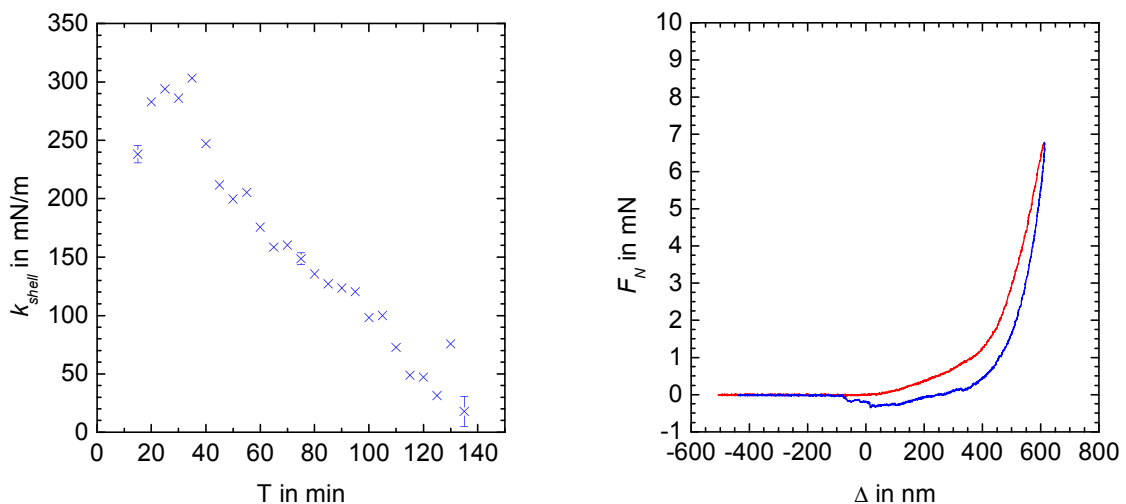


Abb. 5.26: Links: Zeitlicher Verlauf der Federkonstanten einer $(\text{PNVP/PMAA})_4$ Kapsel bei $\text{pH} = 6.1$. Zu Anfang, nach 70 min und am Ende wurden fünf Messungen hintereinander gemacht und der Mittelwert gebildet. Rechts: eine typische Deformationskurve am Ende des Experimentes. Rot die Annäherung, blau die Rückzugskurve.

Der Startzeitpunkt wurde bei der ersten Zugabe des Phosphatpuffers mit $\text{pH} = 6.1$ festgelegt. Man kann gut erkennen, dass zu Anfang die Federkonstanten in einem Bereich von 275 mN/m liegen, den man aus den vorhergehenden Experimenten erwartet. Nach 40 min beginnt die Federkonstante kontinuierlich abzufallen, um dann nach zwei Stunden Gesamtzeit mit 22 mN/m die untere Grenze zu erreichen, die mit dem Federbalken noch sinnvoll zu messen ist. Aus den Mittelwerten, die am Anfang, nach 70 min und am Ende aus jeweils fünf Messungen gebildet wurden, sieht man, dass die Abnahme der Federkonstanten im zeitlichen Verlauf signifikant ist. Die mechanische Be-

lastung ist als Grund unwahrscheinlich, da die Federkonstante bei dem anderen System im Verlauf von zwei Stunden bei Aufnahme von mehr als 100 Deformationskurven nicht abnahm (siehe Abb. 5.7).

Eingetrocknete PNVP/PMAA-Kapseln zeigen bei Inkubation in $\text{pH} = 6$ auch nach 90 Minuten nur geringe Auflösungserscheinungen. Daher wird dies nur für einen Teil der Abnahme des E-Moduls verantwortlich sein. Der andere Teil könnte durch eine beginnende Umlagerung der Polymerketten innerhalb der Multilage bedingt sein. An der Deformationskurve im rechten Teil von Abb. 5.26 ist zu sehen, dass sich das elastische Verhalten der Kapsel auch qualitativ verändert hat. Der zunächst flache Anstieg der Kurve könnte darauf hindeuten, dass einzelne Polymerketten in die Lösung ragen. Die Hysterese zwischen „approach“ und „retract“ Kurve deutet auf ein beginnendes viskoelastisches Verhalten hin. Schätzt man den E-Modul der Kapseln nach zwei Stunden unter der Annahme ab, dass sie sich nicht aufgelöst hat, so erhält man einen E-Modul von 60 MPa.

Diskussion

Obwohl dieses System eine völlig andere Zusammensetzung aufweist, als das PAH/PSS System, gehorcht es mit der quadratischen Abhängigkeit der Kapselsteifigkeit von der Wanddicke dem Schalenmodell. Dies spricht für die Universalität des Modells. Man findet bezüglich der Abnahme der Steifigkeit ein ähnliches Verhalten wie bei dem PAH/PSS System, jedoch ist bei diesem System der Auflösungsprozess deutlich schneller. Grund dafür dürfte die geringere Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen im Vergleich zu den elektrostatischen Wechselwirkungen sein.

Der Grund, warum diese Lagen einen deutlich größeren E-Modul besitzen, ist nicht offensichtlich. Bei einem Verhältnis von $h/R = 40$ sollte die Schalentheorie trotz des kleinen Radius von $2 \mu\text{m}$ immer noch gültig sein. Der Fehler, den man durch die Vereinfachung nach Reissner macht, beträgt nur etwa 3 %. Der wahrscheinlichste Grund dürfte ein geringerer Wasseranteil in den Multilagen sein. Ein Indiz dafür ist die Tatsache, dass die PNVP/PMAA Multilagen nicht quellen.

5.5 Adhäsionsexperimente

Im folgenden Kapitel soll die Adhäsion von PEH untersucht werden. Dabei sollen im Rahmen dieser Arbeit die Wechselwirkungen konstant gehalten werden. Variiert werden sollen hingegen die Dicke und der Radius der Kapseln. Die Adhäsionsflächen werden mit Hilfe eines Mikroskops und der RICM-Technik (vergleiche 3.7.3) bestimmt. Um die Anzahl der Einflüsse auf ein Minimum zu reduzieren, wurde ein möglichst einfaches System gewählt, nämlich PAH/PSS-Kapseln, deren äußere Lage PSS ist, und die auf mit PEI beschichtetem Glas zur Adhäsion gebracht werden sollen. Die Oberfläche des Glases wird von unten in Reflexion betrachtet.

5.5.1 Qualitative Beschreibung

Die PEHs benötigen je nach Größe bis zu 15 Minuten, um zu sedimentieren. Dabei sieht man das sich verändernde Interferenzmuster, welches durch die Abstandsfluktuation der Kapseln vom Glas verursacht wird. Bei Berührung der Kapsel mit der Glasoberfläche sieht man die Ausbildung einer grauen Fläche, der Adhäsionsfläche. Der Vorgang erfolgt innerhalb einiger Sekunden und kann zwei- oder dreistufig sein. Es adhären nicht alle Kapseln sofort bei der ersten Annäherung. Bringt man die Kapseln in Kontakt mit einem RCA-gereinigten Glas, so kommt es nicht zur Adhäsion. Die Kapseln bewegen sich lediglich mit Brownscher Bewegung über das Glas. Auf unge reinigtem Glas kommt es häufig zum Festkleben der Kapseln, aber nur selten zur Ausbildung von Adhäsionsflächen. In diesem Fall sind die Adhäsionsflächen klein im Vergleich zu PEI-beschichtetem Glas. Die treibende Kraft für die Adhäsion sind elektrostatische Wechselwirkungen, wie man auf Grund von AFM-Kraftmessungen mit beschichteten Kolloiden weiß [153]. Abb. 5.27 zeigt eine typische Adhäsionsfläche mit geöffneter und geschlossener Aperturblende.

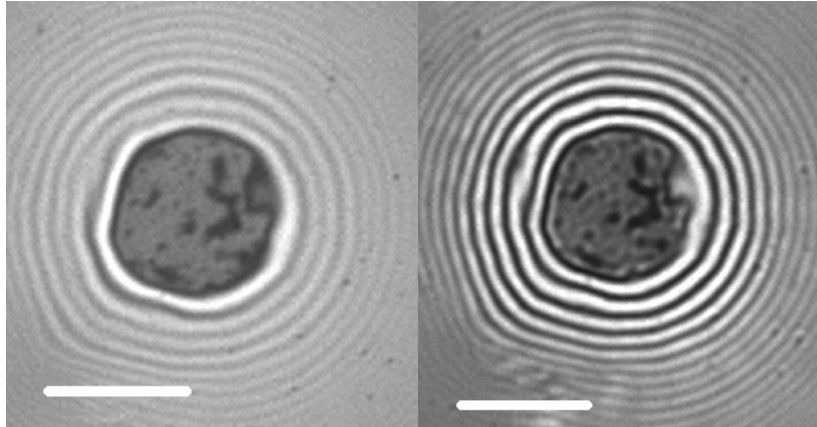


Abb. 5.27: Typisches Bild einer adhärierenden Kapsel, welche von unten in Reflexion betrachtet wird (RICM). Links mit geöffneter, rechts mit geschlossener Aperturblende. Die Adhäsionsfläche ist links durch den einheitlichen Grauwert gut zu erkennen. Der weiße Balken ist jeweils 5 μm lang.

Die eigentliche Adhäsionsfläche ist der graue Bereich, der immer etwas dunkler ist als der Hintergrund des Bildes. Um diesen Bereich kann man das Interferenzmuster erkennen, welches durch den Einsatz der Antiflextechnik sichtbar wird. Beim Vergleich beider Bilder erkennt man, dass das Interferenzmuster sich durch Schließen der Aperturblende nicht verändert, der Kontrast jedoch besser wird. Der schwarze Streifen um den grauen Bereich gehört nicht mehr zur Adhäsionsfläche, sondern ist das erste Minimum des Interferenzmusters. Im Einzelfall kann es jedoch schwierig sein, beide Bereiche voneinander abzugrenzen. Bei großen Adhäsionsflächen kommt es auf Grund von sterischen Einschränkungen nicht mehr zur Ausbildung von runden Adhäsionsflächen. Eine Adhäsionsfläche wurde als rund angesehen, wenn der Unterschied zwischen einem Innen- und einem Außenkreis, den man um die Adhäsionsfläche legt, weniger als 20 % beträgt. In solchen Fällen wurde ein mittlerer Kreis zur Auswertung herangezogen. Die Adhäsionsflächen können auch leicht irreguläre Formen, wie in Abb. 5.27 zu sehen, aufweisen. Diese Irregularitäten werden verursacht durch Deformationen der Kapsel, wodurch die Kapsel nicht mit einer Kugelkappe sondern mit Ecken und Kanten in Kontakt mit dem Glas kommt. Die Deformationen sind nicht durch den Adhäsionsvorgang verursacht, sondern wahrscheinlich durch die mechanische Belastung bei der Herstellung entstanden, da man die Deformationen auch bei Kapseln sieht, die noch nicht adhärirt sind. Die Adhäsionsflächen sind nicht homogen grau, sondern zeigen kleinere schwarze Stellen, an denen die Kapsel nicht adhärirt. Dies deutet darauf hin, dass zumindest eine der beiden in Kontakt stehenden Flächen nicht perfekt glatt, sondern etwas rau ist. In etwa 70 % der Fälle waren die Adhäsionsflächen ausreichend rund, um zur Bestimmung herangezogen werden zu können. Im

Weiteren wird der Radius der Adhäsionsfläche r_{adh} als Maß für die Adhäsion verwendet. Von Interesse war im folgenden die Abhängigkeit der Adhäsion von der Dicke und dem Radius der Kapsel. Um diese zu untersuchen, wurden polydisperse (PAH/PSS)₁₀₋₁₆ Kapseln, die auf PLA hergestellt wurden, zum Adhären gebracht, und die Adhäsionsradien in Abhängigkeit von dem Kapselradius bestimmt (Abb. 5.28).

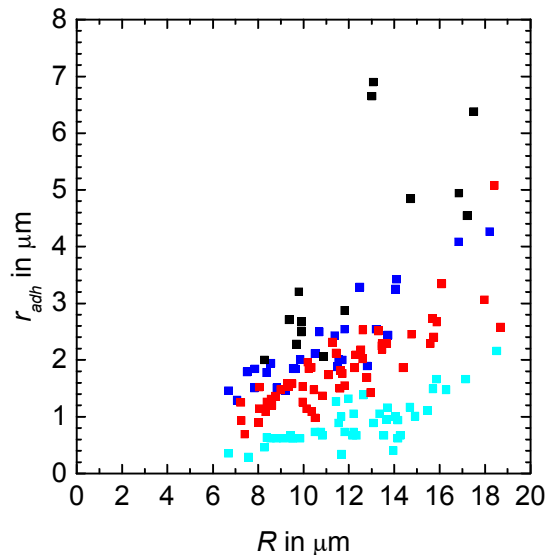


Abb. 5.28: Adhäsionsradien in Abhängigkeit vom Kapselradius, für vier verschiedene Kapseldicken. Schwarz ~20 nm (10 Lagen), blau 25 nm (12 Lagen), rot 28 nm (14 Lagen) und hellblau 34 nm (16 Lagen).

Man erkennt zwei vorherrschende Trends. Die Adhäsionsfläche nimmt mit steigendem Radius der Kapsel zu und mit steigender Dicke der Kapsel ab. Um den Einfluss der Dicke näher zu untersuchen, wurden Kapseln gleichen Radius, aber unterschiedlicher Dicke präpariert, und dann zur Adhäsion gebracht. Zunächst können qualitativ drei Fälle unterschieden werden (Abb. 5.29).

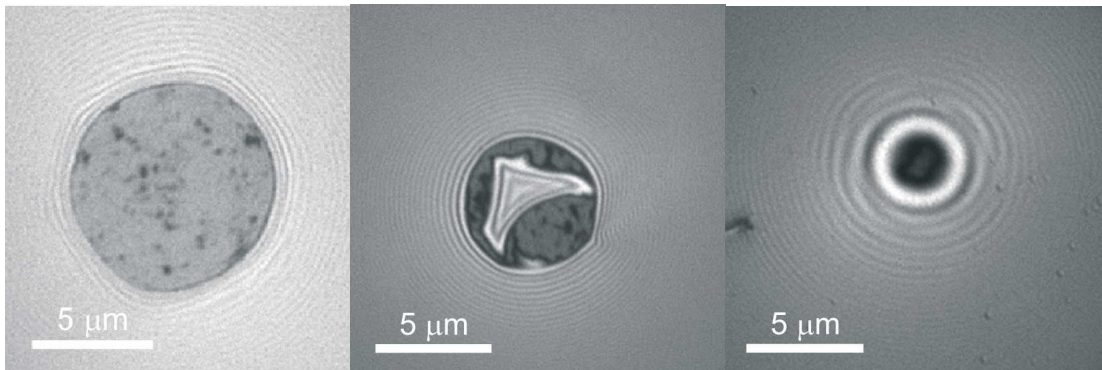


Abb. 5.29: RCM Bilder von Kapseln drei verschiedenen Dicken bei gleichem Radius. Dicke links: 20.3 nm; Mitte: 24.4 nm; rechts: 26.4 nm. Im mittleren Bild ist „buckling“ zu sehen, welches im Text näher erläutert wird.

Im linken Bild ist eine große Adhäsionsfläche zu sehen. Der Radius liegt in der Größenordnung der Kapsel. Im mittleren Bild, ist die Adhäsionsfläche deutlich kleiner. Nur bei dieser Dicke trat in 20 % der Fälle „buckling“ auf. Die Deformation, die sich aus dem Adhäsionsradius ergibt, ist ungefähr 190 nm und beträgt damit das 7.8-fache der Dicke $h = (24.4 \pm 1.4)$ nm. Dieser Wert stimmt mit dem Vorhergesagten von $\Delta/h \approx 1$ bis $\Delta/h \approx 2.8$ gut überein (vergleiche 2.4.1). Der Grund, warum sich bei den dünneren Kapseln kein „buckling“ zeigt, könnte darin liegen, dass diese bereits zu weich sind und somit die Adhäsion dominiert. Bei den nächstdickeren Kapseln beträgt das Verhältnis $\Delta/h = 1.5$. Dies scheint schon zu klein zu sein, um „buckling“ beobachten zu können. Im rechten Bild ist die Adhäsionsfläche kaum noch zu erkennen. Bei den Kapseln dieser Dicke zeigte sich bei genauerer Analyse, dass bei 50 % der Kapseln kein grauer Bereich der auf eine Adhäsion hindeuten würde, mehr feststellbar war.

Die Adhäsionsflächen nehmen mit zunehmendem Alter der Kapseln ab. Da Zeta-Potential-Messungen an vergleichbaren Kapseln (PAH/PSS)₅ ($R = 2.5 \mu\text{m}$), keine Abnahme des Zeta-Potentials im Verlauf von sechs Monaten zeigten, kommt als Grund hierfür nur eine Erhöhung der Rauigkeit in Frage. Mit der Zeit können sich einzelne Polymerketten teilweise lösen und in die Lösung ragen. Dies verhindert dann die Adhäsion.

Es wurde vorher gezeigt, dass die Kapseln bei $\text{pH} = 12$ deutlich weicher werden (vergleiche 5.2). Dies sollte auch auf die Adhäsion Auswirkungen haben. Daher wurden Kapseln bei $\text{pH} = 12$ in Kontakt mit Glas und mit PEI-beschichtetem Glas gebracht (Abb. 5.30).

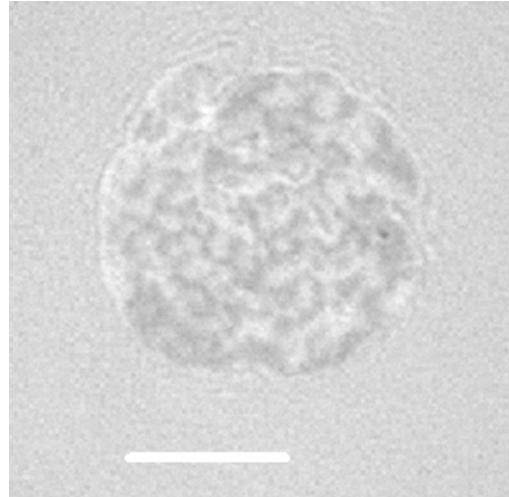


Abb. 5.30: Bild der Adhäsionsfläche einer $(\text{PAH/PSS})_{10}$ Kapsel auf Glas bei $\text{pH} = 12$. Der weiße Balken entspricht $5 \mu\text{m}$.

Wie man sehen kann, bilden die Kapseln Adhäsionsflächen in der Größenordnung des ursprünglichen Radius. Die gleichen Kapseln bilden bei $\text{pH} = 7$ keine Adhäsionsflächen aus. Die Ausbildung der Adhäsionsflächen dauert auf PEI-beschichtetem Glas deutlich länger als auf unbeschichtetem Glas. Dies könnte daran liegen, dass durch die PEI-Beschichtung die Rauigkeit der Oberfläche erhöht ist. Die Adhäsionsflächen sind mit und ohne PEI-Beschichtung gleich groß. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Adhäsion nicht auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht.

5.5.2 Quantitative Analyse

Zunächst stellt sich die Frage, welche Adhäsionsflächen man bei einer quantitativen Analyse betrachten sollte, da diese eine erhebliche Streuung aufweisen. Zum einen kann man argumentieren, dass, da die Dicke ebenfalls streut und auch hier ein Mittelwert gebildet wurde, es also folgerichtig ist, den Mittelwert aus einer Vielzahl von ermittelten Adhäsionsflächen zu nehmen. Handelt es sich bei den ermittelten Adhäsionsflächen nicht um Gleichgewichtszustände, so rührt zumindest ein Teil der Flächen aus Zuständen her, bei dem sich das System in einem lokalen energetischen Minimum befindet. Das heißt, dass die beobachteten Adhäsionsflächen kleiner als die Adhäsionsflächen sind, die die Kapseln im globalen Minimum bilden. Gründe hierfür können Inhomogenitäten der Oberflächen und Reibung sein. Das würde bedeuten, dass man nur die größten Adhäsionsflächen berücksichtigt, da diese am wahrscheinlichsten ein Gleichgewichtszustand sind. Da man jedoch beide Einflüsse nicht trennen kann, macht es Sinn, den Mittelwert der Adhäsionsflächen zu verwenden, um zumindest dem Einfluss der Dickenverteilung Rechnung zu tragen. Dadurch werden die Ad-

häsionsflächen eher unterschätzt. Der Aspekt der Reibung wäre in ein erweitertes Modell einbeziehbar.

In Abb. 5.31 soll versucht werden, die gemessenen Adhäsionsradien mit beiden Modellen für die große und die kleine Deformation (vergleiche 2.5) zu beschreiben. Dazu ist jeweils der Radius der Adhäsionsfläche einmal gegen den Radius für eine konstante Dicke und für verschiedene Dicken bei einem Radius aufgetragen und die theoretisch vorhergesagten Kurven eingezeichnet. Da der E-Modul in dieser Arbeit bestimmt wurde, wurde die Adhäsionsenergie γ als freier Parameter gewählt.

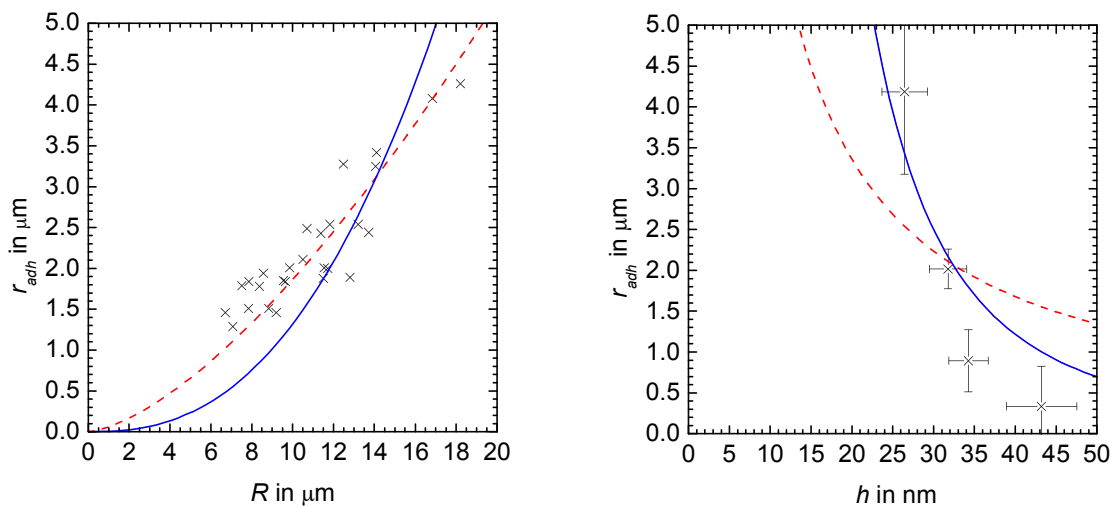


Abb. 5.31: Anpassung des Verlaufs der Adhäsionsradien für (PAH/PSS) Kapseln auf PEI. Links konstante Dicke $h = 25.4 \text{ nm}$. Rechts: konstanter Radius $R = 10.5 \mu\text{m}$. Es wurde 30 % Schwellen berücksichtigt. Durchgezogene blaue Linie: Modell der großen Deformation. Gestrichelte rote Linie: Modell der kleinen Deformation. Als Parameter wurde γ_{adh} gewählt.

Im linken Teil von Abb. 5.31 gibt das Modell der kleinen Deformation die Daten am besten wieder, während das Modell der großen Deformation deutlich abweicht. Im rechten Teil von Abb. 5.31 ist es hingegen umgekehrt. Hier passt das Modell der großen Deformation besser. Aus der Funktionsanpassung in Abhängigkeit vom Radius ergeben sich mit dem Modell der kleinen Deformation $\gamma_{adh} = (-0.18 \pm 0.01) \text{ mJ/m}^2$ und mit dem Modell der großen Deformation $\gamma_{adh} = (-0.0062 \pm 0.0004) \text{ mJ/m}^2$. Aus der Funktionsanpassung für die verschiedenen Dicken ergeben sich mit dem Modell der kleinen Deformation $\gamma_{adh} = (-0.19 \pm 0.02) \text{ mJ/m}^2$ und mit dem Modell der großen Deformation $\gamma_{adh} = (-0.008 \pm 0.001) \text{ mJ/m}^2$. Bei der Berechnung wurde ein E-Modul von

0.23 GPa zugrundegelegt und ein Schwellen von 30 % berücksichtigt. Obwohl die Anpassungen für zwei unterschiedliche Abhängigkeiten vorgenommen wurden, ergeben sie für beide Modelle jeweils übereinstimmende Werte. Das Modell der großen Deformation liefert in beiden Fällen Werte, die mehr als eine Größenordnung kleiner sind als die Werte für die kleine Deformation.

5.5.3 Diskussion

Betrachtet man die Adhäsionsflächen in Abhängigkeit von der Dicke qualitativ, so findet man bis zu einer Dicke von 25 nm, dass die PEH stark deformiert wird. In diesem Bereich passt auch das Modell für die große Deformation besser. Bei höheren Dicken sieht man qualitativ den Übergang zu kleineren Deformationen. In diesen Übergang fällt das Auftreten der „buckling“ Instabilität.

Bei einer quantitativen Betrachtung muss man sagen, dass die Werte für die Oberflächenenergie von -0.2 mJ/m^2 , die man mit dem Modell für die kleine Deformation erhält, in einer vernünftigen Größenordnung liegen. Aus AFM-Messungen, bei denen die Abreißkraft zweier Multilagen ermittelt wurde, erhält man den gleichen Wert [154][§]. Aus Adhäsionsexperimenten an einem anderen ebenfalls auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhendem System wurden -0.1 mJ/m^2 erhalten [21].

Insgesamt scheint das Modell der großen Deformation die Deformationsenergie deutlich zu unterschätzen. Eine Erklärung für die Diskrepanz, dass das Modell der großen Deformation bei den großen Adhäsionsflächen die Daten besser beschreibt, aber dennoch zu kleine Adhäsionsenergien liefert, kann die Finite-Elemente-Analyse liefern (vergleiche 5.1.3). Diese geht von einem flächigen Kontakt aus, wie er auch bei der Adhäsion gegeben ist. Die Deformationskurve zeigt jedoch für Deformationen, bei denen schon „buckling“ aufgetreten ist, den gleichen Verlauf wie die Lösung der Schalentheorie für einen punktförmigen Kontakt. Das Modell der großen Deformation überschätzt also die Abweichung vom linearen Verlauf. Da die Schalentheorie dem Modell für die kleine Deformation zugrunde liegt, gilt diese zumindest quantitativ über den ursprünglichen Bereich hinaus. Der gefundene „buckling“ Übergang stimmt auch bezüglich des Auftretens bei $\Delta/h \approx 2.8$ in etwa mit dem theoretisch vorhergesagten überein [89].

[§] S. 87

Das gleiche gilt für die Tatsache, dass es sich um einen diskontinuierlichen Übergang handelt.

Um die Experimente mit den Simulationen [89] vergleichen zu können, muss man den dimensionslosen Parameter C_b/ε errechnen. Dabei ist C_b die Biegesteifigkeit κ nach Gl. 2.15 und ε die Adhäsionsenergie U_{adh} , die zum Vergleich als $k_B T$ angenommen wird. Mit einer Dicke von 26.39 nm (30 % Schwellen), $\nu = 0.5$ und einem E-Modul von 0.23 GPa ergibt sich dann $C_b = 5.11 \times 10^{-16} J$ und ein Wert $C_b/\varepsilon = 1.3 \times 10^5$ bei Raumtemperatur.

Daran kann man sehen, dass die Kapseln nicht durch van-der-Waals-Wechselwirkung adhären können. Da die Autoren in dieser Publikation noch nicht den Parameter L_0/o , das Verhältnis von Hohlkugelradius zu Tiefe des Potentials, variiert haben, lässt sich leider nicht sagen, in welchem Bereich des von den Autoren aufgestellten Phasendiagramms sich das hier gezeigte System befindet.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit zwei Themengebieten. Es ging zum einen um die mechanischen Eigenschaften von Polyelektrolythohlkapseln und zum anderen um die Adhäsion von Polyelektrolythohlkapseln.

Die mechanischen Eigenschaften wurden mit der AFM „colloidal probe“ Technik untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Kraftdeformationskurven für kleine Deformationen den nach der Schalentheorie vorhergesagten linearen Verlauf haben. Ebenso wurde die quadratische Abhängigkeit der Federkonstanten von der Dicke bestätigt. Für PAH/PSS findet man einen E-Modul von 0.25 GPa. Zusammen mit der Tatsache, dass die Deformationskurven unabhängig von der Geschwindigkeit sind und praktisch keine Hysterese zeigen, sowie der Möglichkeit die Kapseln plastisch zu deformieren, kann man schließen, dass das System in einem glasartigen Zustand vorliegt.

Erwartungsgemäß zeigte der pH einen starken Einfluss auf die PEM. Während in einem pH-Bereich zwischen 2 und 11.5 keine morphologischen Änderungen festgestellt werden konnten, vergrößerte sich der Radius bei pH = 12 um bis zu 50 %. Diese Radienänderung war reversibel und ging einher mit einem sichtbaren Weicherwerden der Kapseln. Eine Abnahme des E-Moduls um mindestens drei Größenordnungen wurde durch Kraftdeformationsmessungen bestätigt. Die Kraftdeformationskurven zeigen eine starke Hysterese. Das System befindet sich nun nicht mehr in einem glasartigen Zustand, sondern ist viskos bis gummiartig geworden.

Messungen an Kapseln, die mit Glutardialdehyd behandelt wurden, zeigten, dass die Behandlung das pH-abhängige Verhalten verändert. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das PAH durch den Glutardialdehyd quervernetzt wird. Bei einem hohen Quervernetzungsgrad, zeigen die Kapseln keine Änderung des mechanischen Verhaltens bei pH = 12. Schwach quervernetzte Kapseln werden immer noch signifikant weicher bei pH = 12, jedoch ändert sich der Radius nicht.

Außerdem wurden Multilagenkapseln untersucht, deren Stabilität nicht auf elektrostatischen Wechselwirkungen sondern auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhte. Diese Kapseln zeigten eine deutlich höhere Steifigkeit mit E-Modulen bis zu 1 GPa. Es wurde gefunden, dass auch dieses System für kleine Deformationen ein lineares Kraft-Deformationsverhalten zeigt, und dass die Federkonstante quadratisch von der Dicke

abhängt. Die Kapseln lösen sich praktisch sofort bei $\text{pH} = 6.5$ auf. In der Nähe dieses pHs konnte das Abnehmen der Federkonstanten verfolgt werden.

Außerdem wurde das Adhäsionsverhalten von PAH/PSS Kapseln auf mit PEI-beschichtetem Glas untersucht. Die Adhäsionsflächen waren zu einem großen Teil rund und ließen sich quantitativ auswerten. Der Adhäsionsradius nimmt mit dem Kapselradius zu und mit der Dicke ab. Das Verhalten konnte mit zwei Modellen, einem für die große und einem für die kleine Deformation beschrieben werden. Das große Deformationsmodell liefert um eine Größenordnung niedrigere Adhäsionsenergien als das kleine Deformationsmodell, welches mit Werten von -0.2 mJ/m^2 Werte in einem plausiblen Bereich liefert. Es wurde gefunden, dass bei einem Verhältnis von Dicke zu Deformation von etwa eins „buckling“ auftritt. Dieser Punkt markierte zugleich den Übergang von der großen zur kleinen Deformation.

Ausblick

Bezüglich der Deformationsmessungen in Abhängigkeit vom pH eröffnen sich zwei Perspektiven. Zum einen ist es interessant, die Reversibilität der pH-Abhängigkeit der Federkonstanten zu untersuchen. Dazu bräuchte man Kapseln mit einem Quervernetzungsgrad, bei dem die Kapseln deutlich weicher werden, jedoch die Form nicht ändern. Eine andere Möglichkeit wäre, die Kapseln aus PNVP/PMAA querzuzunetzen. Dies ist ein Grund, warum dieses System so interessant ist. Es wird schon bei pH-Werten von etwa 6 instabil. Dadurch ist der Punkt, an dem das Material schaltbar wird in einen deutlich interessanteren pH-Bereich verschoben. Die Einführung von Quervernetzung sollte die Auflösung der Kapseln verhindern aber ein Weicherwerden immer noch zulassen.

Bei den Adhäsionsexperimenten wurden bis jetzt lediglich elektrostatische Wechselwirkungen verwendet. Hier bietet sich der Übergang zu spezifischen Wechselwirkungen an. Dies könnte zum Beispiel durch Beschichtung der Kapseln mit Biotin tragenden Polymeren geschehen. Die so beschichteten Kapseln könnte man dann selektiv auf mit Avidin beschichteten Flächen zur Adhäsion bringen. Eine Schwierigkeit hierbei könnte sein, dass die Kapseln schon bei der sehr starken elektrostatischen Wechselwirkung relativ kleine Adhäsionsflächen zeigen. Daher ist es eventuell notwendig weichere Kapseln zu verwenden oder sich auf die Auswertung der Deformation in der Nähe des Kontaktes mittels RICM zu beschränken. Bleibt man bei den elektro-

statischen Wechselwirkungen, so ist es interessant, ob sich durch den Einfluss von pH oder Salz die Adhäsion gezielt und eventuell reversibel steuern lässt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] L. Schleicher, B. K. Green, Patent 2730456, US, **1956**.
- [2] H. Verschueren, *J. Cell Sci.* **1985**, 75 (1), 279-301.
- [3] E. Donath, G. B. Sukhorukov, F. Caruso, S. A. Davis, H. Möhwald, *Angew. Chem.* **1998**, 110 (16), 2324-2327.
- [4] E. Donath, G. B. Sukhorukov, F. Caruso, S. A. Davis, H. Möhwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37 (16), 2202-2205.
- [5] G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 831-835.
- [6] G. Decher, *Science* **1997**, 277 (5330), 1232-1237.
- [7] M. Zappa, Diplomarbeit, ETH Zürich (Potsdam), **2004**.
- [8] J. Heuvingh, M. Zappa, A. Fery, *Langmuir* **2005**, 21 (7), 3165-3171.
- [9] F. Dubreuil, D. G. Shchukin, G. B. Sukhorukov, A. Fery, *Macromol. Rapid Comm.* **2004**, 25 (11), 1078-1081.
- [10] A. Fery, F. Dubreuil, H. Möhwald, *New J. Phys.* **2004**, 6 (18), 13 S.
- [11] Z. Zhang, R. Saunders, C. R. Thomas, *Inst. Chem. Eng. Res. Event.* **1994**, 2, 722-724.
- [12] K. K. Liu, D. R. Williams, B. J. Briscoe, *Phys. Rev. E* **1996**, 54 (6), 6673-6680.
- [13] A. W. L. Jay, M. A. Edwards, *Can. J. Physiol. Pharmacol.* **1968**, 46, 731-737.
- [14] H. Bäumlner, G. Artmann, A. Voigt, R. Mitlöhner, B. Neu, H. Kiesewetter, *J. Microencapsul.* **2000**, 17 (5), 651-655.
- [15] C. Gao, E. Donath, S. Moya, V. Dudnik, H. Möhwald, *Eur. Phys. J. E* **2001**, 5 (1), 21-27.
- [16] P. Schuetz, F. Caruso, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13 (12), 929-937.
- [17] V. Kozlovskaya, S. Ok, A. Sousa, M. Libera, S. A. Sukhishvili, *Macromolecules* **2003**, 36 (23), 8590-8592.
- [18] H. J. Hertz, *Reine Angew. Math.* **1881**, 92, 156-171.
- [19] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, Y. P. Toporov, *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, 53 (2), 314-326.
- [20] K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **1971**, 324 (1558), 301-313.
- [21] K. K. Liu, V. Chan, Z. Zhang, *Med. Biol. Eng. Comput.* **2002**, 40 (4), 491-495.
- [22] K. Linderström-Lang, *Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg Ser. Chim.* **1924**, 15, 1-29.
- [23] R. L. Young, P. A. Lovell, *Introduction to polymers*, 2. ed., Chapman & Hall, London, **1991**.
- [24] T. Odijk, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1977**, 15 (3), 477-486.
- [25] J. Skolnick, M. Fixman, *Macromolecules* **1977**, 10 (5), 944-948.
- [26] S. Förster, M. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, 120, 51-133.
- [27] R. R. Netz, D. Andelman, *Phys. Rep.* **2003**, 380 (1-2), 1-95.
- [28] H. Dautzenberg, B. Philipp, C. Seidel, D. Stscherbina, W. Jaeger, J. Kötz, in *Polyelectrolytes: formation, characterization, and application*, Carl Hanser Verlag, Munich, **1994**.
- [29] B. Philipp, H. Dautzenberg, K.-J. Linow, J. Kötz, W. Dawydoff, *Prog. Polym. Sci.* **1989**, 14 (1), 91-172.
- [30] A. S. Michaels, R. G. Miekka, *J. Phys. Chem.* **1961**, 65 (10), 1765-1773.
- [31] V. Kabanov, in *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials* (Hrsg.: G. Decher, J. B. Schlenoff), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 47-86.

- [32] R. K. Iler, *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21* (4), 569-594.
- [33] N. A. Kotov, *Nanostruc. Mater.* **1999**, *12* (5-8), 789-796.
- [34] P. T. Hammond, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, *4* (6), 430-442.
- [35] S. L. Clark, P. T. Hammond, *Langmuir* **2000**, *16* (26), 10206-10214.
- [36] V. Shubin, P. Linse, *Macromolecules* **1997**, *30* (19), 5944-5952.
- [37] P. Lavalle, C. Picart, J. Mutterer, C. Gergely, H. Reiss, J. C. Voegel, B. Senger, P. Schaaf, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (2), 635-648.
- [38] C. Picart, P. Lavalle, P. Hubert, F. J. G. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J. C. Voegel, *Langmuir* **2001**, *17* (23), 7414-7424.
- [39] M. Salomäki, P. Tervasmäki, S. Areva, J. Kankare, *Langmuir* **2004**, *20* (9), 3679-3683.
- [40] N. A. Kotov, S. Magonov, E. Tropsha, *Chem. Mat.* **1998**, *10* (3), 886-895.
- [41] S. L. Clark, M. Montague, P. T. Hammond, *Supramol. Sci.* **1997**, *4* (1-2), 141-146.
- [42] J. J. Ramsden, Y. M. Lvov, G. Decher, *Thin Solid Films* **1995**, *254* (1-2), 246-251.
- [43] M. Lösche, J. Schmitt, G. Decher, W. G. Bouwman, K. Kjaer, *Macromolecules* **1998**, *31* (25), 8893-8906.
- [44] J. Ruths, F. Essler, G. Decher, H. Riegler, *Langmuir* **2000**, *16* (23), 8871-8878.
- [45] S. T. Dubas, J. B. Schlenoff, *Macromolecules* **1999**, *32* (24), 8153-8160.
- [46] R. Steitz, V. Leiner, R. Siebrecht, R. v. Klitzing, *Colloids Surf. A* **2000**, *163* (1), 63-70.
- [47] G. Ladam, P. Schaad, J. C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, F. Cuisinier, *Langmuir* **2000**, *16* (3), 1249-1255.
- [48] U. Voigt, V. Khrenov, K. Thuer, M. Hahn, W. Jaeger, R. v. Klitzing, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15* (1 Special Issue SI), S213-S218.
- [49] U. Voigt, W. Jaeger, G. H. Findenegg, R. v. Klitzing, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (22), 5273-5280.
- [50] R. Steitz, W. Jaeger, R. v. Klitzing, *Langmuir* **2001**, *17* (15), 4471-4474.
- [51] W. B. Stockton, M. F. Rubner, *Macromolecules* **1997**, *30* (9), 2717-2725.
- [52] L. Y. Wang, Z. Q. Wang, X. Zhang, J. C. Shen, L. F. Chi, H. Fuchs, *Macromol. Rapid Comm.* **1997**, *18* (6), 509-514.
- [53] S. A. Sukhishvili, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (39), 9550-9551.
- [54] G. Decher, J. Schmitt, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1992**, *89*, 160-164.
- [55] Y. Lvov, G. Decher, H. Möhwald, *Langmuir* **1993**, *9* (2), 481-486.
- [56] H. Hong, D. Davidov, H. Chayet, Y. Avny, E. Z. Faraggi, R. Neumann, *Adv. Mater.* **1995**, *7* (10), 846-849.
- [57] J. Schmitt, T. Grünwald, G. Decher, P. S. Pershan, K. Kjaer, M. Lösche, *Macromolecules* **1993**, *26* (25), 7058-7063.
- [58] D. Korneev, Y. Lvov, G. Decher, J. Schmitt, S. Yaradaikin, *Physica B* **1995**, *213-214* (1-4), 954-956.
- [59] R. Kügler, J. Schmitt, W. Knoll, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203* (2), 413-419.
- [60] I. Dönch, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, **2004**.
- [61] S. T. Dubas, J. B. Schlenoff, *Langmuir* **2001**, *17* (25), 7725-7727.
- [62] R. v. Klitzing, **2005** (wird veröffentlicht).
- [63] A. Fery, B. Schöler, T. Cassagneau, F. Caruso, *Langmuir* **2001**, *17* (13), 3779-3783.
- [64] J. D. Mendelsohn, C. J. Barrett, V. V. Chan, A. J. Pal, A. M. Mayes, M. F. Rubner, *Langmuir* **2000**, *16* (11), 5017-5023.
- [65] X. Arys, A. Jonas, A. Laschewsky, R. Legras, in *Supramolecular Polymers* (Hrsg.: A. Ciferri), Marcel Dekker, New York, **2000**, S. 505-563.
- [66] G. Decher, in *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials* (Hrsg.: G. Decher, J. B. Schlenoff), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 1-46.

- [67] S. Moya, L. Dähne, A. Voigt, S. Leporatti, E. Donath, H. Möhwald, *Colloids Surf. A* **2001**, 183-185, 27-40.
- [68] C. Y. Gao, S. Moya, H. Lichtenfeld, A. Casoli, H. Fiedler, E. Donath, H. Möhwald, *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, 286 (6), 355-361.
- [69] C. Déjournat, G. B. Sukhorukov, *Langmuir* **2004**, 20 (17), 7265-7269.
- [70] L. Dähne, **2004** (persönliche Mitteilung).
- [71] G. Ibarz, L. Dähne, E. Donath, H. Möhwald, *Adv. Mater.* **2001**, 13 (17), 1324-1327.
- [72] G. Ibarz, L. Dähne, E. Donath, H. Möhwald, *Macromol. Rapid Comm.* **2002**, 23 (8), 474-478.
- [73] G. Ibarz, L. Dähne, E. Donath, H. Möhwald, *Chem. Mat.* **2002**, 14 (10), 4059-4062.
- [74] A. A. Antipov, G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105 (12), 2281-2284.
- [75] X. P. Qiu, E. Donath, H. Möhwald, *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, 286 (10), 591-597.
- [76] R. v. Klitzing, H. Möhwald, *Macromolecules* **1996**, 29 (21), 6901-6906.
- [77] A. A. Antipov, G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, *Langmuir* **2003**, 19 (6), 2444-2448.
- [78] S. Leporatti, C. Gao, A. Voigt, E. Donath, H. Möhwald, *Eur. Phys. J. E* **2001**, 5 (1), 13-20.
- [79] K. Köhler, D. G. Shchukin, G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, *Macromolecules* **2004**, 37 (25), 9546-9550.
- [80] C. S. Peyratout, L. Dähne, *Angew. Chem.* **2004**, 116 (29), 3850-3872.
- [81] C. S. Peyratout, L. Dähne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43 (29), 3762-3783.
- [82] H. Möhwald, E. Donath, G. Sukhorukov, in *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials* (Hrsg.: G. Decher, J. B. Schlenoff), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 363-392.
- [83] L. Bergmann, in *Bergmann Schaefer; Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 1, Mechanik, Akustik, Wärme (Hrsg.: H. Gobrecht, J. H. Gobrecht, K. H. Gobrecht), de Gruyter, Berlin, New York, **1990**, S. 253-301.
- [84] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, in *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Band 7, Elastizitätstheorie, 7. Aufl., Akademie Verlag, Berlin, **1991**.
- [85] F. I. Niordson, *Shell Theory*, Elsevier, Amsterdam, **1985**.
- [86] W. T. Koiter, in *Progress in Applied Mechanics*, Band Prager Anniversary, Macmillan, New York, **1963**, S. 155-169.
- [87] E. Reissner, *J. Math. Phys.* **1946**, 25, 80-85.
- [88] E. Reissner, *J. Math. Phys.* **1946**, 25 (2), 279-300.
- [89] K. Tamura, S. Komura, T. Kato, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004** (39), L421-L428.
- [90] E. Helfer, S. Harlepp, L. Bourdieu, J. Robert, F. C. MacKintosh, D. Chatenay, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87 (8), 08810301-08810304.
- [91] L. Pauchard, Y. Pomeau, S. Rica, *C. R. Acad. Sci. Paris. Série II b* **1997**, 324 (7), 411-418.
- [92] L. Pauchard, S. Rica, *Phil. Mag. B* **1998**, 78 (2), 225-233.
- [93] D. Maugis, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, 150 (1), 243-269.
- [94] U. S. Schwarz, S. Komura, S. A. Safran, *Europhys. Lett.* **2000**, 50 (6), 762-768.
- [95] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56 (9), 930-933.
- [96] B. Cappella, G. Dietler, *Surf. Sci. Rep.* **1999**, 34 (1-3), 1-104.
- [97] H. J. Butt, *Biophys. J.* **1991**, 60 (6), 1438-1444.
- [98] W. A. Ducker, T. J. Senden, R. M. Pashley, *Nature* **1991**, 353 (6341), 239-241.
- [99] S. M. Notley, S. Biggs, V. S. J. Craig, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, 74 (9), 4026-4032.
- [100] R. Garcia, R. Perez, *Surf. Sci. Rep.* **2002**, 47 (6-8), 197-301.
- [101] D. E. Aston, J. C. Berg, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 235 (1), 162-169.

- [102] A. Torii, M. Sasaki, K. Hane, S. Okuma, *Meas. Sci. Technol.* **1996**, 7 (2), 179-184.
- [103] N. A. Burnham, X. Chen, C. S. Hodges, G. A. Matei, E. J. Thoreson, C. J. Roberts, M. C. Davies, S. J. B. Tendler, *Nanotechnology* **2003**, 14 (1), 1-6.
- [104] C. T. Gibson, D. A. Smith, C. J. Roberts, *Nanotechnology* **2005**, 16 (2), 234-238.
- [105] C. T. Gibson, G. S. Watson, S. Myhra, *Nanotechnology* **1996**, 7 (3), 259-262.
- [106] H.-J. Butt, P. Siedle, K. Seifert, K. Fendler, T. Seeger, E. Bamberg, A. L. Weisenhorn, K. Goldie, A. Engel, *J. Microsc.* **1993**, 169 (1), 75-84.
- [107] T. Senden, W. Ducker, *Langmuir* **1994**, 10 (4), 1003-1004.
- [108] J. P. Cleveland, S. Manne, *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, 64 (2), 503-504.
- [109] J. E. Sader, J. W. M. Chon, P. Mulvaney, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, 70 (10), 3967-3969.
- [110] J. L. Hutter, J. Bechhoefer, *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, 64 (4), 1868-1873.
- [111] H.-J. Butt, M. Jaschke, *Nanotechnology* **1995**, 6 (1), 1-7.
- [112] R. Levy, M. Maaloum, *Nanotechnology* **2002**, 13 (1), 33-37.
- [113] F. L. Pedrotti, L. S. Pedrotti, W. Bausch, H. Schmidt, *Optik Eine Einführung*, Prentice Hall, München, **1996**.
- [114] H. Niedrig, in *Bergmann Schaefer; Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 3, Optik, de Gruyter, Berlin, New York, **1993**.
- [115] A. S. G. Curtis, in *Studying Cell Adhesion* (Hrsg.: P. Bongrand, P. M. Claesson, A. S. G. Curtis), Springer, Berlin, **1994**, S. 185-193.
- [116] A. S. G. Curtis, *J. Cell Sci.* **1964**, 63, 113-124.
- [117] J. Rädler, E. Sackmann, *J. Phys. II* **1993**, 3, 727-748.
- [118] J. Schilling, K. Sengupta, S. Goennenwein, A. Bausch, E. Sackmann, *Phys. Rev. E* **2004**, 69, 021901.
- [119] J. S. Ploem, in *Mononuclear Phagocytes in Immunity, Infection and Pathology* (Hrsg.: R. V. Furth), Blackwell Scientific Programms, Oxford, **1975**.
- [120] T. K. L. Meyvis, S. C. De Smedt, P. Van Oostveldt, J. Demeester, *Pharm. Res.* **1999**, 16 (8), 1153-1162.
- [121] B. Richter, S. Kirstein, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111 (11), 5191-5200.
- [122] D. B. Shenoy, A. A. Antipov, G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, *Biomacromolecules* **2003**, 4 (2), 265-272.
- [123] A. M. Balachandra, J. H. Dai, M. L. Bruening, *Macromolecules* **2002**, 35 (8), 3171-3178.
- [124] A. A. Mamedov, N. A. Kotov, M. Prato, D. M. Guldi, J. P. Wicksted, A. Hirsch, *Nature Mater.* **2002**, 1 (3), 190-194.
- [125] S. Leporatti, A. Voigt, R. Mitlöhner, G. Sukhorukov, E. Donath, H. Möhwald, *Langmuir* **2000**, 16 (9), 4059-4063.
- [126] W. Kern, D. A. Puotinen, *RCA Rev.* **1970**, 31, 187-206.
- [127] V. V. Lulevich, I. L. Radtchenko, G. B. Sukhorukov, O. I. Vinogradova, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (12), 2735-2740.
- [128] V. V. Lulevich, D. Andrienko, O. I. Vinogradova, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120 (8), 3822-3826.
- [129] V. V. Lulevich, O. I. Vinogradova, *Langmuir* **2004**, 20 (7), 2874-2878.
- [130] F. Dubreuil, N. Elsner, A. Fery, *Eur. Phys. J. E* **2003**, 12 (2), 215-221.
- [131] J. E. Wong, F. Rehfeldt, P. Hänni, M. Tanaka, R. v. Klitzing, *Macromolecules* **2004**, 37 (19), 7285-7289.
- [132] C. Y. Gao, S. Leporatti, S. Moya, E. Donath, H. Möhwald, *Langmuir* **2001**, 17 (11), 3491-3495.
- [133] C. Jiang, S. Markutsy, Y. Pikus, V. V. Tsukruk, *Nature Mater.* **2004**, 3 (10), 721-728.
- [134] M. Salomäki, T. Laiho, J. Kankare, *Macromolecules* **2004**, 37 (25), 9585-9590.

- [135] O. I. Vinogradova, D. Andrienko, V. V. Lulevich, S. Nordschild, G. B. Sukhorukov, *Macromolecules* **2004**, *37* (3), 1113-1117.
- [136] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 3. ed., Wiley Interscience, New York, **2001**.
- [137] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (14), 3701-3707.
- [138] N. Elsner, F. Dubreuil, R. Weinkamer, M. Wasicek, F. D. Fischer, A. Fery, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **2005** (eingereicht).
- [139] B. Cappella, S. K. Kaliappan, H. Sturm, *Macromolecules* **2005**, *38* (5), 1874-1881.
- [140] B. Schoeler, **2005** (wird veröffentlicht).
- [141] M. Auch, Dissertation, Potsdam, **1999**.
- [142] A. Kulcsar, J. C. Voegel, P. Schaaf, P. Kekicheff, *Langmuir* **2005**, *21* (4), 1166-1170.
- [143] P. V. Pavor, A. Bellare, A. Strom, D. Yang, R. E. Cohen, *Macromolecules* **2004**, *37* (13), 4865-4871.
- [144] T. Mauser, C. Déjournat, G. B. Sukhorukov, *Macromol. Rapid Comm.* **2004**, *25* (20), 1781-1785.
- [145] K. Itano, J. Choi, M. F. Rubner, *Macromolecules* **2005**, *38* (8), 3450-3460.
- [146] D. Kovacevic, S. van der Burgh, A. de Keizer, M. A. C. Stuart, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (32), 7998-8002.
- [147] B.-S. Kim, O. I. Vinogradova, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (24), 8161-8165.
- [148] J. J. Harris, M. L. Bruening, *Langmuir* **2000**, *16* (4), 2006-2013.
- [149] D. Hopwood, *Histochem J* **1972**, *4*, 267-303.
- [150] B. Schwarz, M. Schönhoff, *Langmuir* **2002**, *18* (8), 2964-2966.
- [151] G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, A. Budde, H. Möhwald, *Colloids Surf. A* **1998**, *137* (1-3), 253-266.
- [152] S. A. Sukhishvili, S. Granick, *Macromolecules* **2002**, *35* (1), 301-310.
- [153] V. Bosio, F. Dubreuil, G. Bogdanovic, A. Fery, *Colloids Surf. A* **2004**, *243* (1-3), 147-155.
- [154] V. Bosio, Dissertation, Universität Potsdam, **2003**.
- [155] N. Elsner, F. Dubreuil, A. Fery, *Phys. Rev. E* **2004**, *69* (3), 031802-031806.

8 Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

α	Deformationswinkel
$\alpha_{1/2}$	halbe Öffnungswinkel des Objektivs
β_{Ob}	Vergrößerungen des Objektivs
$\gamma \approx 0.577$	Euler-Mascheroni-Konstante
γ_{adh}	Oberflächenenergie
Γ_i	hydrodynamische Funktion
Γ_M	Gesamtvergrößerung des Mikroskops
Γ_{Ok}	Vergrößerungen des Okulars
Γ_{12}	Faktor zur Berücksichtigung der Kohärenz
δ	Phasenverschiebung
δ_c	Auslenkung des Federbalkens
δ_σ	Deformation des Substrates
Δ	Deformation
ε	relative Streckung, relative Deformation
ε_w	Permittivität der Lösung
θ	Bindungswinkel
σ	Spannung
κ	Biegesteifigkeit
λ	Wellenlänge
ν	Poisson-Zahl
ρ_f	Medium mit der Dichte
$a(A^-)$	Aktivität der deprotonierten Säuregruppen
$a(AH)$	Aktivität der protonierten Säuregruppen
$a(H^+)$	Aktivität der Wasserstoffionen
A	Fläche
AFM	Rasterkraftmikroskop
b	Breite des Federbalkens
$c_i^{(0)}$	Konzentration der Ionen in der Lösung
c_{shell}	Kapselkonzentration
d_c	Dicke des Federbalkens
d_{min}	minimale Abstand zwischen zwei Punkten
$d(x)$	Höhe über dem Substrat
$\langle d_c^2 \rangle$	mittlere quadratische Auslenkung des Federbalkens
D	Abstandes des Federbalkens vom Substrat

D_{diff}	Diffusionskoeffizienten
D'	Streckungswiderstand
e	Elementarladungen
E	Elastizitätsmodul; E-Modul; Youngscher-Modul
f_c	Resonanzfrequenz
F	Kraft
F_N	Kraft bei Deformationsexperimenten
$F_{membrane}$	Gegenkraft der Membran
FRAP	Fluorescence Recovery After Photobleaching
F_{volume}	Kraft auf Grund der Volumenerhaltung
G	Torsionsmodul
G'	Speichertorsionsmodul
G''	Verlusttorsionsmodul
h	Dicke
I_r	Intensität des reflektierten Strahls
I_0	Intensität des einfallenden Strahls
$I_1; I_2$	Intensitäten der reflektierten Strahlen
InvOLS	inverse optische Sensitivität des Federbalkens
k	Federkonstante (allgemein)
$k_B T / RT$	thermische Energie
k_c	Federkonstante des Federbalkens
k_{eff}	effektive Federkonstante des Federbalkens
k_{shell}	Federkonstante der Kapsel
K	Kompressionsmodul
K_{int}	mikroskopischen Bindungskonstante für den Fall ohne Wechselwirkung
K_n	Gleichgewichtskonstante eines Monomeren
l	Länge eines Monomers
l_B	Bjerrum-Länge
l_D	Debye-Länge
l_p	gesamte Persistenzlänge
$l_{p,0}$	sterische Persistenzlänge
$l_{p,E}$	elektrostatische Persistenzlänge
L	Länge
n	Anzahl der Monomere
n_M	Brechungsindex des Mediums
NA	numerische Apertur

N_{shell}	gezählten Kapseln
m	Gewicht
MES	β -Morpholino-ethanosulfonsäure Hydrat
MF	Melaminformaldehyd (Template)
M_w	Molekulargewicht (Gewichtsmittel bei Polymeren)
MWCO	Molekulargewichtsausschluss
p	Druck
p_m	Impuls
pK_a	negative dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten
PAA	Polyacrylsäure
PAH	Polyallylaminhydrochlorid
PAH _{kurz}	Polyallylaminhydrochlorid mit $M_w = 15000$ g/mol
PDADMAC	Poly(-diallyldimethylammoniumchlorid)
PE	Polyelektrolyt
PEC	Polyelektrolytkomplex
PEH	Polyelektrolythohlkapsel
PEI	Polyethylenimin
PEM	Polyelektrolytmultilage
PLA	Poly(D,L)-milchsäure
PMAA	Polymethacrylsäure
PNVP	Poly(N-vinylpyrrolidon)
PS	Polystyren (Template)
PSS	Natrium Polystyrensulfonat
PVLCM	Poly(N-vinylcaprolactam)
q	Abstand der Spitze vom Ende des Federbalkens
Q	Qualitätsfaktor
r_{adh}	Radius der Adhäsionsfläche
R	Radius der Hohlkugel oder Kapsel
RICM	Reflektions- Interferenz- Kontrast Mikroskopie
$\sqrt{\langle R^2 \rangle}$	Wurzel des mittleren quadratischen Abstands
t	Zeit
THF	Tetrahydrofuran
Tris	Tris[hydroxymethyl]aminoethane
U	Energie
U_{ges}	Gesamtenergie des Systems
U_{def}	Deformationsenergie

U_{adh}	Adhäsionsenergie
V_0	Volumen
V_{dil}	Verdünnung
V_{Gq}	Volumen eines Großquadrates
ΔV	Volumenänderung
W	Wechselwirkungsparameter
z_i	Ladungszahl
Z	Weg des Piezos

9 Danksagung

Danksagungen zu schreiben ist immer schwierig. Man muss so vielen danken, möchte niemanden vergessen. Gleichzeitig möchte ich mich kurz fassen, da dies meine Art ist.

Zu allererst möchte ich Prof. Möhwald danken, für die Möglichkeit, in seiner Abteilung zu promovieren, für die Betreuung und für die interessanten Diskussionen. Andreas Fery danke ich für die Stellung des Themas, für die Unterstützung und Betreuung sowie seine guten Ideen und Motivation. Meinen jetzigen und ehemaligen Kollegen in meiner Arbeitsgruppe danke ich für die Unterstützung bei verschiedensten Dingen und dafür, dass sie auch mal das Labor geputzt haben. Besonders danken muss ich Frédéric Dubreuil für die Einführung ins AFM und dafür, dass er geduldig alle meine Fragen beantwortet hat. Mit Philippe Carl hat es richtig Spaß gemacht, sich über das AFM auszutauschen und zu versuchen, diverse Probleme zu lösen. Nicht unerwähnt bleiben soll Punias, das die Arbeit enorm erleichtert hat. Renate Müller danke ich für das aufopferungsvolle Korrekturlesen meiner Arbeit. Anneliese Heilig danke ich für die unendlich vielen AFM-Bilder, die sie für mich aufgenommen hat, und Heidemarie Zastrow für verschiedene Messungen und dass sie immer ein kalibriertes pH-Meter zur Hand hatte.

Ich danke allen Kollegen insbesondere der Kaffecke für das angenehme Arbeitsklima.

Ich danke meinen Freunden und Michelle für das Verständnis das Sie meiner zeitbeanspruchenden Arbeit entgegengebracht haben. Meinen Eltern und meiner Schwester danke ich für die fortwährende Unterstützung während meines Studiums, meiner Schwester insbesondere für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

ANHANG

Tab. 9.1: Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten Kapseln. Die angegebenen Fehler sind jeweils nur die statistischen Fehler aus der Messung. Die angegebenen Fehler der E-Module sind nur aus den Fehlern der Federkonstanten berechnet. Bei den PAH/PSS Kapseln ist jeweils ein Schwellen von 30 % berücksichtigt.

Lagenaufbau	Hersteller	Art des Kerns	Radius der Kapsel in μm	Dicke der Kapselwand in nm	Dicke einer Doppellage in nm	Federkonstan- te in mN/m	E-Modul in GPa	
							$\nu = 0.5$	$\nu = 0.33$
(PAH/PSS) ₅	selbst	PS	7.8 ± 0.2	25.1 ± 2.6	5.0 ± 0.5	80 ± 37	$0.23 \pm 0.09^{\text{a}}$	$0.25 \pm 0.10^{\text{a}}$
(PAH/PSS) ₁₀	selbst	PS	7.9 ± 0.2	44.4 ± 2.8	4.4 ± 0.3	270 ± 86		
(PAH _{kurz} /PSS) ₅	selbst	PS	7.7 ± 0.3	19.4 ± 0.2	3.88 ± 0.05	71 ± 22	0.32 ± 0.10	0.35 ± 0.11
(PDADMAC/PSS) ₅	selbst	PS	8.0 ± 0.2	29.4 ± 3.9	5.9 ± 0.8	99 ± 74	0.20 ± 0.15	0.22 ± 0.16
(PAH _{Cu} /PAA _{Cu}) ₄	selbst	PS	7.8 ± 0.1	38.3 ± 5.4	4.8 ± 0.7	38 ± 26	0.045 ± 0.030	0.049 ± 0.032
(PNVP/PMAA) ₄	selbst	SiO ₂	2.0	16.4 ± 0.4	4.1 ± 0.1	262 ± 72		
(PNVP/PMAA) ₇	selbst	SiO ₂	2.0	27.9 ± 0.9	4.0 ± 0.1	640 ± 190	$0.61 \pm 0.07^{\text{b}}$	$0.67 \pm 0.08^{\text{b}}$
(PNVP/PMAA) ₁₀	selbst	SiO ₂	2.0	32.4 ± 2.4	3.2 ± 0.2	930 ± 170		
(PVCL/PMAA) ₇	selbst	SiO ₂	2.0	32.0 ± 3.5	4.6 ± 0.5	1370 ± 280	1.0 ± 0.2	1.1 ± 0.2
(PAH/PSS) ₄	Capsulation	MF	4.0 ± 0.2	11.2 ± 0.5	2.8 ± 0.1	64 ± 37	0.45 ± 0.26	0.49 ± 0.28
(PAH/PSS) ₄ ^{c)}	Capsulation	MF	4.4 ± 0.2	13.2 ± 0.5	3.3 ± 0.1	57 ± 12	0.32 ± 0.07	0.35 ± 0.08
(PAH/PSS) ₄ ^{d)}	Capsulation	MF	3.8 ± 0.1	10.8 ± 1.0	2.7 ± 0.3	78 ± 27	0.56 ± 0.19	0.61 ± 0.21

a) Der E-Modul ist der Durchschnitt von 10 und 20 Lagen.

b) Der E-Modul wurde aus der Steigung der Geraden in Abb. 5.24 berechnet.

c) Diese Kapseln wurden vor dem Herauslösen nach der letzten Lage mit Gluterdialdehyd behandelt.

d) Diese Kapseln wurden nach jeder Lage mit Glutardialdehyd behandelt.

Tab. 9.2: Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten Kapseln. Die angegebenen Fehler sind jeweils nur die statistischen Fehler aus der Messung. Die angegebenen Fehler der E-Module sind nur aus den Fehlern der Federkonstanten berechnet.

Lagenaufbau	Eigenschaften Art des Kerns	Radius der Kapsel in μm	Dicke der getrockneten Kapselwand in	Dicke einer Doppellage in nm	Adhäsionsra- dius in μm
(PAH/PSS) ₄	PS		20.3 ± 2.1	5.1 ± 0.5	4.2 ± 1.0
(PAH/PSS) ₅	PS	10.5 ± 0.2	24.4 ± 1.8	4.9 ± 0.4	2.0 ± 0.2
(PAH/PSS) ₆	PS		26.4 ± 1.9	4.4 ± 0.3	0.90 ± 0.38
(PAH/PSS) ₇	PS		33.2 ± 3.3	4.7 ± 0.5	0.34 ± 0.49
(PAH/PSS) ₅	PLA		k.a.	k.a.	k.a.
(PAH/PSS) ₆	PLA	~ 6 bis 20	25.4 ± 1.7	4.2 ± 0.3	k.a.
(PAH/PSS) ₇	PLA		28.1 ± 1.6	4.0 ± 0.2	k.a.
(PAH/PSS) ₈	PLA		34.3 ± 1.4	4.3 ± 0.2	k.a.