

Aufbau und Mechanische Eigenschaften von Mischkomponent Polyelektrolytfilmen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

im Fach Chemie der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften

der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Katja Trenkenschuh

geboren in Stepnogorsk/Kasachstan

Bayreuth, im März 2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2009 bis März 2012 am Lehrstuhl Physikalische Chemie II unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Andreas Fery an der Universität Bayreuth angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Dissertation eingereicht am:	06.03.2012
Wissenschaftliches Kolloquium:	06.09.2012
Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Beate Lohnert

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Andreas Fery	(Erstgutachter)
Prof. Dr. Stephan Förster	(Zweitgutachter)
Prof. Dr. Peter Strohrigl	(Vorsitzender)
Prof. Dr. Carlo Unverzagt	

Meiner Familie

INHALTSVERZEICHNIS

1	MOTIVATION.....	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	3
2.1	Systeme.....	3
2.1.1	Polyelektrolyte	3
2.1.1.1	Polyelektrolyte in Lösung.....	3
2.1.1.1.1	Konformation von Polyelektrolyten	3
2.1.1.1.2	Schwache und starke Polyelektrolyte	6
2.1.1.2	Polyelektrolytkomplexe.....	8
2.1.2	Polyelektrolyt-Multilagen.....	9
2.1.2.1	Adsorption von Polyelektrolyten an Grenzflächen.....	10
2.1.2.2	Aufbau von Polyelektrolyt-Multilagen	12
2.1.2.2.1	Layer-by-Layer-Technik	12
2.1.2.2.2	Struktur von Multilagen	15
2.1.3	Quellverhalten von Polyelektrolyt-Multilagen	16
2.1.4	Mechanische Eigenschaften von Polyelektrolyt-Multilagen.....	18
2.1.4.1	Allgemeine Begriffe.....	18
2.1.4.2	Mechanisches Verhalten von Polymeren	21
2.2	Methoden	26
2.2.1	Lichtmikroskopie	26
2.2.2	Ellipsometrie	26
2.2.3	UV-Vis-Spektroskopie	28
2.2.4	ATR-FTIR-Spektroskopie	28
2.2.5	Quarz-Kristall-Mikrowaage.....	29
2.2.6	Dynamische Differenzkalorimetrie	31
2.2.7	Rasterkraftmikroskopie	32
2.2.7.1	Colloidal-Probe-Technik	34
2.2.8	SIEBIMM-Methode	38

3	EXPERIMENTELLER TEIL	42
3.1	Materialien.....	42
3.1.1	Polyelektrolyte und Polymere	42
3.1.2	Substrate und Objektträger.....	43
3.2	Probenpräparation	44
3.2.1	Herstellung von PDMS	44
3.2.2	Oberflächenmodifizierung von PDMS	45
3.2.3	Herstellung und Auftragung von Polyelektrolyt-Lösungen	46
3.2.4	Faltenbildung	47
3.3	Methoden zur Probencharakterisierung	48
3.3.1	Schichtdickenbestimmung der PEM auf Si-Wafer und PDMS via Ellipsometrie	48
3.3.2	Untersuchung des Schichtwachstums der PEM via QCM-D.....	48
3.3.3	Bestimmung der Oberflächenrauigkeit und Morphologie der PEM via Rasterkraftmikroskopie	49
3.3.4	Wellenlängenbestimmung der PEM via Lichtmikroskopie	49
3.3.5	Bestimmung der Filmzusammensetzung der PEM mittels UV-Vis-Spektroskopie	50
3.3.6	Bestimmung der Filmzusammensetzung der PEM mittels ATR-FTIR- Spektroskopie	50
3.3.7	Bestimmung des Elastizitätsmoduls der PEM mittels Colloidal-Probe-Technik...	51
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	53
4.1	Untersuchung des Schichtaufbaus der PEM	53
4.1.1	Ein-Komponenten-Systeme.....	55
4.1.1.1	Filmaufbau aus PAH/PSS	55
4.1.1.2	Filmaufbau aus PAH/PAA	59
4.1.1.3	Filmaufbau aus PAH/PGA.....	65
4.1.2	Misch-Komponent-Systeme	68
4.1.2.1	PEM-Aufbau aus (PAH/PAA-PSS).....	68

4.1.2.1.1	Effekt der Zusammensetzung der Polyelektrolytlösungen auf die Schichtdicke.....	68
4.1.2.1.2	Effekt der Zusammensetzung der Polyelektrolytlösungen auf die Oberflächenrauigkeit und Morphologie	69
4.1.2.2	PEM-Aufbau aus (PAH/PGA _x -PSS _{1-x}).....	74
4.1.2.2.1	Abhängigkeit der Schichtdicke von der Zusammensetzung der Polyelektrolytlösungen.....	74
4.1.2.2.2	Einfluss der Zusammensetzung der Polyelektrolytlösungen auf die Morphologie	75
4.2	Untersuchung der Filmzusammensetzung der PEM.....	79
4.2.1	Bestimmung der Filmzusammensetzung des (PAH/PAA-PSS)-Systems.....	79
4.2.2	Untersuchung der Filmzusammensetzung des (PAH/PGA _x -PSS _{1-x})-Systems....	81
4.3	Mechanische Charakterisierung der PEM	84
4.3.1	Untersuchung des E-Moduls von (PAH/PGA _x -PSS _{1-x})-Multilagen.....	85
4.3.1.1	Bestimmung des E-Moduls mittels SIEBIMM-Methode.....	86
4.3.1.1.1	Überprüfung der ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken auf PDMS via Rasterkraftmikroskopie	91
4.3.1.1.2	Bestimmung der Relativdeformation des PDMS bei der Faltenherstellung	94
4.3.1.2	Bestimmung des E-Moduls mittels Colloidal-Probe-Technik.....	95
4.3.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse aus der SIEBIMM-Methode und Colloidal-Probe-Technik	98
4.3.2	Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf den E-Modulus von (PAH/PGA _x -PSS _{1-x})-Multilagen.....	101
4.3.2.1	Bestimmung des E-Moduls bei unterschiedlichen Umgebungsfeuchten via SIEBIMM-Methode	102
4.3.2.2	Untersuchung des E-Moduls in der Luftfeuchtigkeitszelle via Colloidal-Probe-Technik.....	103
4.4	Kalorimetrische Charakterisierung der PEM.....	105
4.4.1	Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen von (PAH/PGA _x -PSS _{1-x})-Multilagen.....	106

5	ZUSAMMENFASSUNG.....	109
6	SUMMARY.....	111
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	113
	PUBLIKATIONSLISTE.....	124
	DANKSAGUNG.....	125
	ERKLÄRUNG	127

1 MOTIVATION

In der heutigen Zeit finden Polymerbeschichtungen in vielen technischen Anwendungsbereichen ihre Einsatzmöglichkeiten. Dabei gibt es verschiedene Ansätze dünne, molekular definierte Filme auf festen Oberflächen herzustellen. Langmuir und Blodgett z. B. entwickelten ein Verfahren, bei dem an der Wasser/Luft-Grenzfläche aufgebrauchte Filme komprimiert und als Monolagen auf eine feste Oberfläche übertragen werden können (Langmuir-Blodgett-Filme). Außerdem können wohldefinierte Oberflächen durch die Selbstorganisation der Polymere gebildet werden. Durch die sich wiederholenden Beschichtungsschritte können die Schichtdicken solcher Monolagen im Bereich von wenigen Angström bis zum Mikrometerbereich kontrolliert werden. Die Oberflächen können ebenfalls durch Polymerbürsten modifiziert werden.

Eine Alternative zum Langmuir-Blodgett Verfahren und Selbstorganisierenden Polymerschichten stellt die Layer-by-Layer (LbL)^{1, 2} Beschichtungsmethode dar, die in den frühen 1990er Jahren von Decher *et al.* eingeführt wurde und seitdem zu den am häufigsten angewendeten Selbstorganisations-Techniken gehört. Diese Methode erregte in den vergangenen Jahren aufgrund der vielen Vorteile die Aufmerksamkeit einer zunehmenden Anzahl an Wissenschaftlern. Das LbL-Verfahren ist eine in der Verwendung einfache, umweltfreundliche und kostengünstige Methode des Aufbaus dünner, mehrschichtiger Filme, die auf der aufeinanderfolgenden Adsorption entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte (PE) basiert. Für den Aufbau der Polyelektrolyte-Multilagen (PEM) können zahlreiche polymere Materialien mit verschiedenen funktionellen Gruppen wie kleine organische Moleküle oder anorganische Verbindungen, Makromoleküle, Biomakromoleküle wie Proteine oder DNA oder Kolloide eingesetzt werden.^{3, 4} Viele Forschungsgruppen haben es genutzt, um unzählige Anwendungsmöglichkeiten zu entwickeln. Dazu gehören u. a. die Steuerung der Benetzungseigenschaften oder der Wechselwirkungen mit biologischen Systemen,⁵ Antikorrosionsbeschichtungen,⁶⁻¹⁰ freistehende Membranen,¹¹⁻¹⁵ osmotische Drucksensoren,¹⁶ oder die Herstellung von Mikro- und Nanokapseln.^{17, 18}

Für die meisten dieser Anwendungen ist die Anpassung der mechanischen Eigenschaften der PEM wünschenswert. Dies kann z. B. durch Variation der Adsorptionsbedingungen,

wie pH-Wert^{19, 20} oder Ionenstärke,²¹ durch Veränderung des Molekulargewichtes der verwendeten PE,²² durch Quervernetzung des Filmes^{23, 24} oder durch das Aufbringen eines linear wachsenden Filmes als Deckschicht auf ein exponentiell wachsendes²⁵ erzielt werden. Um die mechanischen Eigenschaften über mehrere Größenordnungen unter Einsatz gleicher chemischer Stoffe zu variieren, wurden synthetische Ansätze durchgeführt, die auf die Verwendung von Random-Copolymeren mit einem kontrollierten Verhältnis der geladenen und ungeladenen Monomere beruhen.²⁶⁻²⁸ Es wurde außerdem gezeigt, dass der E-Modul der PEM signifikant durch die Veränderung der relativen Luftfeuchtigkeit beeinflusst werden kann.²⁹

Die Verwendung von Mischungen aus Polyanionen³⁰⁻³⁶ bzw. Polykationen^{37, 38} als Bausteine in PE-Lösungen bietet eine interessante Alternative für das Einstellen verschiedener Eigenschaften der PEM ohne Synthese neuartiger molekularer Verbindungen.³⁹

Die Motivation der vorliegenden Arbeit liegt in der Untersuchung des Effektes der Mischungszusammensetzung der PE-Lösung auf die physikalischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften der PEM. Es wurde erforscht, wie Eigenschaften der PE-Filme, wie Schichtdicke, Morphologie und Elastizitätsmodul durch die Verwendung von binären Lösungen, die sowohl starke als auch schwache PE enthalten, variiert werden können. Die Bestimmung und Variation der mechanischen Eigenschaften der PEM steht dabei im Vordergrund dieser Arbeit.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der PE-Filme, die sowohl aus Ein-Komponent- als auch Misch-Komponent-Multilagen aufgebaut wurden. Es wurde zum einen auf das Schichtwachstum und zum anderen auf die Bestimmung der PEM Zusammensetzung eingegangen. Im zweiten Teil wurden an einem ausgewählten Misch-System die mechanischen und thermischen Eigenschaften der PE-Filme charakterisiert. Ferner wurde der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die elastischen Eigenschaften der Filme untersucht.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Systeme

Diese Arbeit befasst sich hauptsächlich mit dem Aufbau und der mechanischen Charakterisierung von PEM. Im folgenden Kapitel werden deshalb die Eigenschaften von PE, deren Verhalten in Lösung und die Herstellung der PEM beschrieben. Außerdem wird auf das Quellverhalten und die mechanischen Eigenschaften der PEM eingegangen.

2.1.1 Polyelektrolyte

Der Begriff „Polyelektrolyt“ definiert ein Makromolekül, das kovalent gebundene anionische oder kationische Gruppen sowie für den Erhalt der Elektroneutralität sorgende niedermolekulare Gegenionen trägt.⁴⁰ Aufgrund der großen Anzahl an ionischen Gruppen dissoziieren PE in wässrigen Lösungen in geladene Polyionen und die entgegengesetzt geladenen Gegenionen. Im Hinblick auf die Ladung unterscheidet man zwischen Polyanionen und Polykationen. Beispiele für anionische und kationische PE sind in der Abb. 2.2 zu sehen. PE, die beide Ladungen tragen, bezeichnet man als Polyampholyte. In der Natur ist diese spezielle Klasse makromolekularer Verbindungen durch eine Vielzahl von Proteinen vertreten.^{40, 41}

2.1.1.1 Polyelektrolyte in Lösung

2.1.1.1.1 Konformation von Polyelektrolyten

Die einfachste Beschreibung eines Polymers in Lösung ist jene durch ein Gauß-Knäuel:³

$$R_0 = N^{1/2} a \quad (2.1)$$

R_0 ist der End-zu-End-Abstand. Die Kette wird dabei durch N Segmente (Monomere) mit Länge a beschrieben, die sich bevorzugt weder an andere Monomere, noch an das Lösungsmittel anlagern (Θ -Lösungsmittel).⁴²

Sobald ein Polymer hinreichend geladen ist, treten repulsive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den geladenen Monomeren auf und die Polymerkette nimmt eine gestrecktere Konformation an.

Bei Salzzugabe mit der Konzentration n ist die Wechselwirkung zwischen zwei Ladungen, die mit einem Abstand r voneinander entfernt sind, durch das Debye-Hückel-Potential gegeben:³

$$v(r) = \frac{k_B T l_B}{r} e^{-\kappa r} \quad (2.2)$$

l_B bezeichnet die Bjerrum-Länge. Diese definiert die Distanz, bei der die Coulomb'sche Wechselwirkung zwischen zwei Elementarladungen in einem dielektrischen Medium der thermischen Energie $k_B T$ entspricht. Die Bjerrum-Länge verknüpft somit die elektrostatische Wechselwirkungsenergie mit der thermischen Energie:^{3, 40}

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T} \quad (2.3)$$

ϵ ist die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums.

Die Bjerrum-Länge stellt eine natürliche Grenze für lineare Ladungsdichte dar. In Wasser bei Zimmertemperatur ist $l_B \approx 7 \text{ \AA}$. Wenn der Abstand zwischen den Ladungen auf der Polymerkette kleiner ist als die Bjerrum-Länge, erfolgt die Gegenionen-kondensation. Dieser Effekt wird als Manningkondensation bezeichnet.⁴⁰

Das Debye-Hückel-Potential klingt exponentiell mit der sogenannten Debye-Abschirmungslänge κ^{-1} ab. Sie ist ein Maß für die Stärke der Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkungen und ist definiert als:⁴²

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \sum_s c_s q_s^2 \quad (2.4)$$

q_s ist die Valenz des Salzes und c_s die Salzkonzentration, s bezeichnet den Ionentyp.

In einer verdünnten, salzfreien Lösung ist die Gegenionenkonzentration sehr niedrig und es herrschen zwischen den ionisierten Gruppen auf der Kette langreichweitige Coulomb Wechselwirkungen.⁴³ In diesem Fall sind die Polymerketten stark gestreckt und haben eine Länge R von:³

$$R \sim Na \left(\frac{f_B^2}{a} \right)^{1/3} \quad (2.5)$$

Eine schwach geladene PE-Kette kann als eine gestreckte Kette aus Gauß'schen Knäueln der Größe $\xi_{el} \sim a \left(\frac{f_B^2 l_B}{a} \right)^{-1/3}$ angesehen werden (Abb. 2.1). Durch Salzzugabe wird die Ionenstärke der Lösung erhöht und die Ladungen entlang der Polymerkette abgeschirmt. Wenn die Abschirmungslänge kleiner ist als die Größe der Kette, liegt diese nicht mehr völlig gestreckt vor und knäuel sich.³

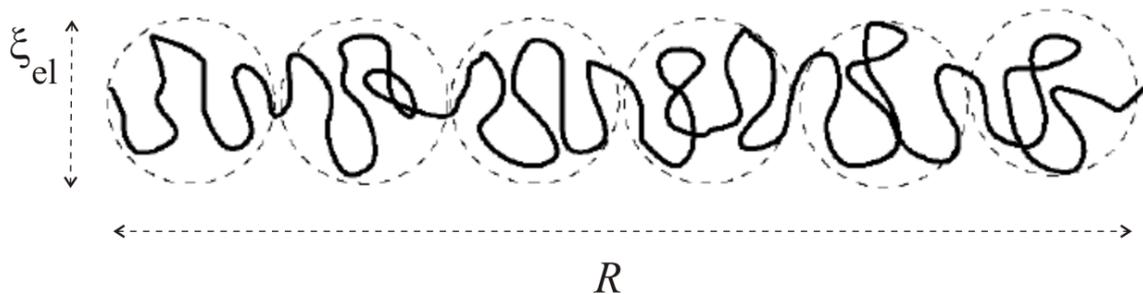


Abb. 2.1: Elektrostatisches Knäuel-Modell³

Dieses Verhalten wird durch die sogenannte Persistenzlänge charakterisiert. Sie ist eine wichtige Größe zur Beschreibung der Konformation eines Polymers. Die Persistenzlänge bezeichnet die Länge über welche ein Kettenabschnitt des Polymers gestreckt bleibt bzw. die Orientierung nicht ändert und ist somit ein Maß für die Steifigkeit der Kette. Die

effektive Persistenzlänge l_{eff} setzt sich aus der sterischen Persistenzlänge eines ungeladenen Polymers l_0 und dem elektrostatischen Beitrag l_{OSF} zusammen:⁴²

$$l_{eff} = l_0 + l_{OSF} \quad (2.6)$$

Der Beitrag der elektrostatischen Wechselwirkungen zu effektiven Persistenzlänge wurde sowohl von Odijk *et al.*⁴⁴⁻⁴⁶ als auch Skolnik und Fixman⁴⁷ eingeführt und ist definiert als:

$$l_{OSF} = \frac{l_B \tau^2}{4\kappa^2} \quad (2.7)$$

wobei τ die lineare Ladungsdichte entlang der Polymerkette ist.

Aus den Gleichungen (2.4) und (2.7) ist ersichtlich, dass die Persistenzlänge mit steigender Salzkonzentration abnimmt.

In einer konzentrierteren PE-Lösung sind die Ketten nicht mehr gestreckt und verhalten sich wie ein Gauß-Knäuel auf der gesamten Längenskala. Der Effekt der elektrostatischen Wechselwirkung ist hier klein. Bei Zugabe von Salz zu einer konzentrierten PE-Lösung werden die elektrostatischen Wechselwirkungen ausreichend abgeschirmt und können als kurzreichweitig angesehen werden. Die PE-Lösung verhält sich dann wie eine neutrale Polymerlösung.³

Eine detaillierte Beschreibung von PE in Lösung findet sich z. B. bei Netz und Andelman⁴² oder bei Dautzenberg *et al.*⁴⁰

2.1.1.1.2 Schwache und starke Polyelektrolyte

Neben der Differenzierung in kationische und anionische PE, die entsprechend positive bzw. negative Ladungen tragen, können PE abhängig von Acidität der funktionellen Gruppen in starke und schwache PE unterteilt werden.⁴¹ Starke PE liegen in wässriger Lösung über den gesamten pH Bereich vollständig dissoziiert vor. Die Ladungsdichte entlang der Kette ist dabei durch die Dichte der dissoziierbaren Gruppen gegeben. Bei schwachen PE dagegen hängt die Ladungsdichte vom pH-Wert der Lösung ab. Beispiele für die verschiedenen PE-Typen sind in der Abb. 2.2 zu sehen. Zu den starken PE zählen

z. B. das Polyanion Polystyrolsulfonat (PSS) und das Polykation Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC), wogegen Polyallylaminhydrochlorid (PAH) und Polyacrylsäure (PAA) Beispiele für schwache PE darstellen.

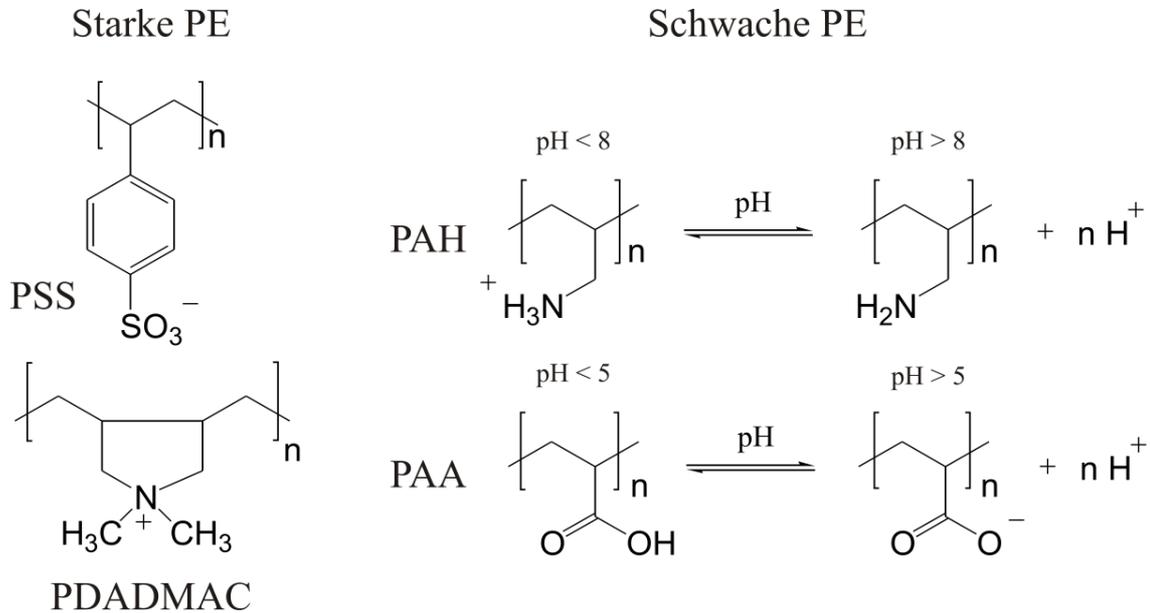


Abb. 2.2: Beispiele starker und schwacher Polyelektrolyte.

Die Dissoziation einer schwachen Polysäure in einer wässrigen Lösung kann durch das Säure-Base-Gleichgewicht mit HA , den undissoziierten Carboxylgruppen, A^- , den ionisierten Carboxylgruppen und dem Proton H^+ beschrieben werden.⁴⁰



Bei schwachen PE wird jede funktionelle Gruppe durch alle anderen Säuregruppen im Polymer aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen beeinflusst. Dies führt zur Abnahme der Acidität der Polysäure während der Dissoziation. Das Gleichgewicht der Dissoziation wird in einer effektiven Gleichgewichtskonstante K_{app} zusammengefasst:

$$K_{app} = \frac{[H^+][A^-]}{HA} \quad (2.9)$$

Die effektive Gleichgewichtskonstante kann durch die modifizierte Henderson-Hasselbalch-Gleichung in logarithmischer Form (mit $-\log K_{app} = pK_{app}$) ausgedrückt werden:⁴¹

$$pK_{app} = pH + n \log \frac{(1 - \alpha)}{\alpha} \quad (2.10)$$

Der pK_{app} -Wert beschreibt das Dissoziationsverhalten von schwachen PE in Lösung und ist vom Dissoziationsgrad α , dem pH-Wert und der Ionenstärke n der Lösung abhängig. Durch die Variation des pH-Wertes der Lösung im pK_{app} -Bereich kann die Ladungsdichte eines schwachen PE beliebig eingestellt werden.

Der Dissoziationsgrad wird mit Hilfe des Neutralisationsgrades α' bestimmt:

$$\alpha = \alpha' + \frac{C_{H^+}}{C_{PEL}} \quad (2.11)$$

mit C_{H^+} , der molaren H^+ -Ionenkonzentration und C_{PEL} , der molaren PE-Konzentration.

2.1.1.2 Polyelektrolytkomplexe

Werden zwei entgegengesetzt geladene PE-Lösungen miteinander gemischt, besitzen die enthaltenen Polymere eine Tendenz eine dichte Phase auszubilden und sich vom Lösungsmittel zu trennen. Solch eine dichte Phase wird als Polyelektrolytkomplex (PEK) bezeichnet. Die treibende Kraft für die Bildung eines PEK ist der Entropiegewinn aufgrund der Freisetzung der kondensierten Gegenionen. Das Verhalten der PEK hängt von vielen Faktoren ab. Dazu zählen z. B. die Stöchiometrie (das Molekulargewicht und der Ladungsanteil der beteiligten Polymere), die Ionenstärke und die Temperatur. Sind bei beiden Polymeren das Molekulargewicht, der Ladungsanteil und die Konzentration gleich, fallen diese aus und bilden einen dichten, symmetrischen Komplex. Im Allgemeinen sind die Rückgrate von zwei Polymeren nicht verträglich und stoßen einander ab. Wenn der Ladungsanteil niedrig ist, dominiert deshalb die Abstoßung

zwischen den Hauptketten und die Lösung trennt sich in zwei Phasen, von denen jede hauptsächlich eines der Polymere enthält. Bei einem hohen Ladungsanteil dominieren zwischen den Polymeren die attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen, die Polymere fallen aus und bilden einen Komplex. Sind beide Polymere bezüglich ihrer Masse oder Ladung asymmetrisch, können viel komplexere Strukturen wie Aggregate endlicher Größe entstehen.³

Bei vergleichbaren äußeren Bedingungen besitzen starke PE einen höheren Aggregationsgrad und man findet eine 1:1-Stöchiometrie. Mit der Abnahme der Ladungsdichte treten signifikante sterische Hinderungen auf und dementsprechend schlechter bilden sich die PEK. Michaels und Miekka⁴⁸ haben zwei verschiedene Modelle für die Strukturen von PEK vorgeschlagen: die „*ladder structure*“ (Leiterstruktur) mit fixierten ionischen Quervernetzungen und einer parallelen Anordnung der PE-Ketten und die mehr chaotische „*scrambled egg structure*“ (Rühreistruktur) mit einer statistischen Ladungskompensation, bei der die PE-Ketten stark verflochten sind (Abb. 2.3).⁴⁰

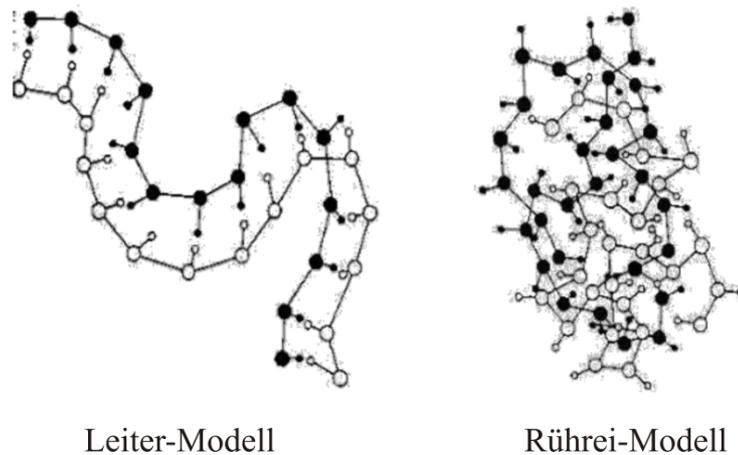


Abb. 2.3: Grenzfälle für mögliche Strukturen von PEK.⁴⁰

2.1.2 Polyelektrolyt-Multilagen

Polyelektrolytmultilagen entstehen durch alternierende Adsorption von positiv und negativ geladenen PE auf einem Substrat. Eine günstige Möglichkeit ultradünne Filme herzustellen ist die Methode der sogenannten elektrostatischen Schicht-für-Schicht Selbstorganisation (*engl.: electrostatic layer-by-layer self-assembly (ELSA)*). Während

man bei den PEK wenig Einfluss auf die Form hat, ermöglicht der Aufbau von PEM mit der ELSA-Methode die Kontrolle über die Schichtdicke und die Zusammensetzung der Komplexe. Diese Methode kann für die automatische Herstellung der Filme leicht angepasst werden und ist anwendbar auf beliebiger Substratform.³

2.1.2.1 Adsorption von Polyelektrolyten an Grenzflächen

Die erste Schicht beim Aufbau der PEM erhält man durch die Adsorption einer PE-Lösung auf einer entgegengesetzt geladenen festen Oberfläche. Durch Adsorption wird die Beweglichkeit der Kettensegmente eines Polymers eingeschränkt und das System verliert an Entropie. Gleichzeitig wird aber beim Transfer eines PE aus der Lösung auf die Oberfläche viel Energie gewonnen, was die Adsorption begünstigt. Die treibende Kraft bei der Adsorption von PE an der Oberfläche ist neben der elektrostatischen Anziehung zwischen den adsorbierenden PE und der Oberfläche der Entropiegewinn aufgrund der Gegenionenfreisetzung.⁴⁹⁻⁵¹

Das elektrische Feld in unmittelbarer Nähe der Oberfläche ist definiert als:³

$$E = \frac{k_B T}{q} (4\pi\sigma l_B) \quad (2.12)$$

mit $q\sigma$ der Ladung pro Flächeneinheit. Die Stärke des Feldes nimmt mit der Entfernung von der Oberfläche wegen der Abschirmung durch die Gegenionen der Oberfläche und durch die Salzmoleküle ab. In der Abwesenheit von Salz ist die Abschirmung durch die Gegenionen gegeben. Diese sind in der Nähe der Oberfläche innerhalb der sogenannten Gouy-Chapman Länge λ eingeschlossen:³

$$\lambda = \frac{1}{2\pi\sigma l_B} \quad (2.13)$$

und das elektrische Feld wird mit dem Abstand z entsprechend der Gleichung $E \simeq 2/(z + \lambda)$ schwächer. Bei Salzzugabe, im Falle von $\kappa^{-1} < \lambda$, wird die Abschirmung durch Salzmoleküle dominiert mit $E \simeq (2/\lambda)exp - \kappa z$.

In einer Lösung mit sehr niedriger Ionenstärke wird eine einzelne PE-Kette durch das elektrische Feld der Oberfläche angezogen und innerhalb des Abstandes δ von der Oberfläche eingeschlossen. Ist die Oberflächenladung groß genug, dann ist $\delta < \lambda$ und die Polymerkette spürt das Oberflächenfeld. Die Balance zwischen der elektrostatischen und der repulsiven Kraft für eine Gauß'sche Kette ergibt:³

$$\delta \sim \left(\frac{a^2}{f\sigma l_B} \right)^{1/3} \quad (2.14)$$

Dieser Kettenabstand ist unabhängig vom Molekulargewicht der Kette und nimmt geringfügig mit der Oberflächenladung ab. Unter der Annahme flexibler Ketten liegt der Abstand im Bereich von wenigen Nanometern. Wird eine starre PE-Kette auf einer entgegengesetzt geladenen Oberfläche adsorbiert, wird dieser Abstand kleiner.

Wird eine verdünnte PE-Lösung in Kontakt mit einer entgegengesetzt geladenen Oberfläche gebracht, überlappen die adsorbierten Ketten auf der Oberfläche. Abhängig von der Ionenstärke der PE-Lösung besitzen adsorbierte PE an der Oberfläche verschiedene Konformationen. Bei sehr niedriger Ionenstärke entwickeln PE in der adsorbierten Schicht keine großen Schleifen und die Dicke dieser Schicht liegt in der Größenordnung des Abstandes δ einer einzelnen adsorbierten Kette von der Oberfläche. Der PE liegt in diesem Fall in einer gestreckten Konformation vor. Mit Erhöhung der Ionenstärke werden die Ladungen entlang der Kette abgeschirmt, die PE-Ketten sind flexibler und haben eine geknäulte Konformation. Die Adsorption einer solchen PE-Kette auf der Oberfläche führt zur Ausbildung einer erhöhten Anzahl an Schleifen und resultiert in der Ausbildung dickerer Schichten.

Bei Salzzugabe bleibt die Struktur der adsorbierten Kette solange unverändert bis die Abschirmungslänge κ^{-1} kleiner ist als der Kettenabstand δ . Bei einer höheren Ionenstärke, wenn es keine kurzreichweitige nicht-elektrostatische Anziehung zwischen der Kette und der Oberfläche gibt, desorbiert die Kette.

Abhängig vom Kontakt mit der Oberfläche kann die adsorbierte Kette in drei Bereiche unterteilt werden. Teile der Polymerkette, die mit allen Segmenten auf der Oberfläche adsorbiert sind, werden als Zug (*engl.: train*) bezeichnet. Eine Schleife (*engl.: loop*) verbindet zwei Züge und ihre Segmente sind an der Grenzfläche nicht adsorbiert. Außerdem besteht die adsorbierte Kette aus freien Enden (*engl.: tails*), die ins Innere der Lösung gerichtet sind (Abb. 2.4).³

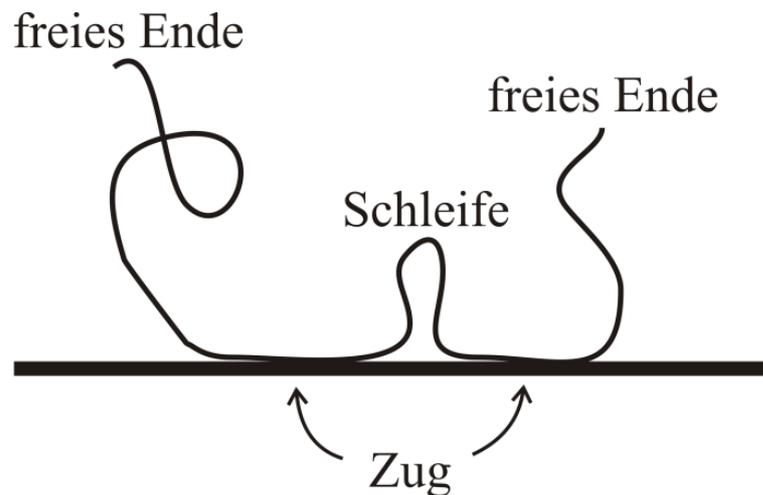


Abb. 2.4: Adsorption einer PE-Kette auf einem Substrat.⁴²

2.1.2.2 Aufbau von Polyelektrolyt-Multilagen

2.1.2.2.1 Layer-by-Layer-Technik

Die *Layer-by-Layer* Technik ist eine Beschichtungsmethode, bei der PEM „Schicht-für-Schicht“ aufgebaut werden. Der Schichtaufbau erfolgt schrittweise durch aufeinanderfolgende Adsorption entgegengesetzt geladener PE aus wässrigen Lösungen und intermittierende Waschschriffe. Ausgehend von einer positiv geladenen Oberfläche, erhält man die erste Schicht bei der Multilagenbildung durch das Eintauchen der Oberfläche in die Lösung eines negativ geladenen PE (Schritt 1 in Abb. 2.5). Infolge der Adsorption der negativ geladenen Ketten an die positiv geladene Oberfläche kommt es zur Ladungsumkehr der Oberfläche. Eine starke Adsorption der ersten Schicht ist notwendig um das Polymer an die Oberfläche zu binden. In den meisten Fällen besteht

die erste Schicht deshalb aus einem dritten Polymer mit guten Adsorptionseigenschaften. Nach dem darauffolgendem Waschschrift (Schritt 2 in Abb. 2.5), bei dem das überschüssige, nicht bzw. schwach adsorbierte PE abgewaschen wird, wird die Oberfläche mit der ersten Schicht in Kontakt mit einer Lösung positiv geladener PE gebracht (Schritt 3 in Abb. 2.5). Das positiv geladene PE bildet mit dem negativ geladenen PE der ersten Schicht einen Komplex. Eine Polyanion/Polykation Schicht wird als Doppelschicht bezeichnet. Das positiv geladene Polymer steht im Gleichgewicht mit der Lösung und kann Schleifen bilden, die sowohl am Komplex befestigt sind als auch in die Elektrolytlösung ragen. Die Schleifen in der Elektrolytlösung verursachen die Ladungsumkehr der Multilage und dienen der Anbindung der nächsten Schicht durch Komplexierung mit dem negativ geladenen PE. Der Aufbauprozess kann auf diese Weise wiederholt werden.³

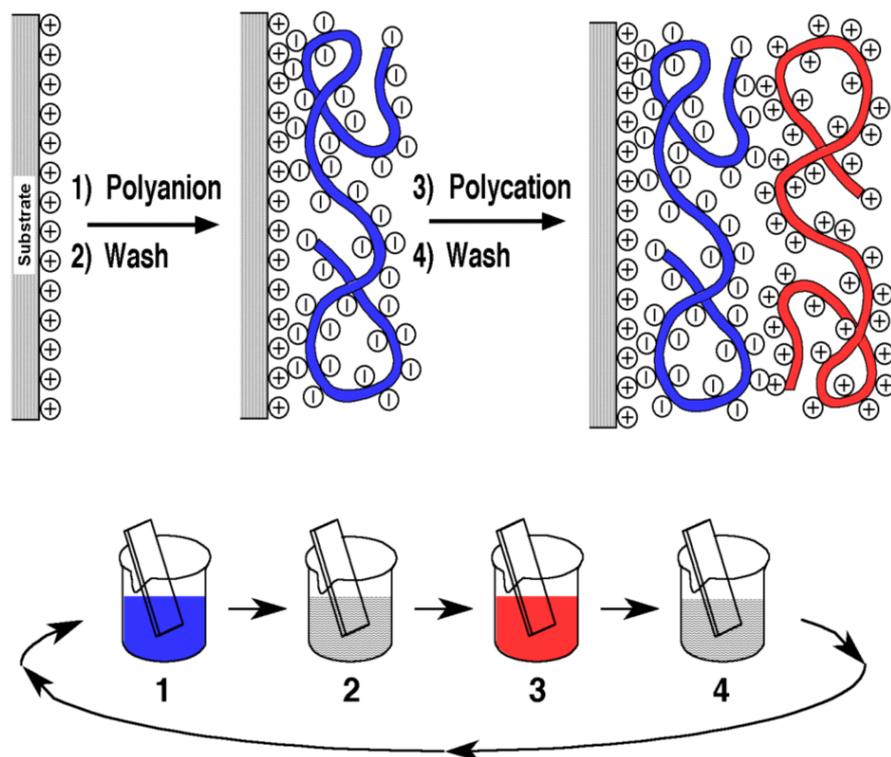


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Layer-by-Layer-Technik.⁵² Schritte 1 und 3 repräsentieren die Adsorption von Polyanion und Polycation während des Eintauchens in die Lösung und Schritte 2 und 4 sind Waschschriffe.

In vielen Fällen sind die ersten Doppellagen, die direkt an der Oberfläche adsorbiert sind, etwas dünner als die darauffolgenden Schichten. Die Zunahme der Dicke wächst mit jeder Doppelschicht und stabilisiert sich zu einem konstanten Wert nach ungefähr drei Doppellagen. Dieses Wachstumsverhalten kann durch die Änderung der Oberflächenrauigkeit erklärt werden. Bei den ersten Lagen wird die Rauigkeit größer und nimmt nach einer bestimmten Anzahl an Lagen einen konstanten Wert an.³

Beim Aufbau von PEM unterscheidet man zwischen dem linearen und exponentiellen Schichtwachstum. Beim linearen Wachstum ist die Dickenzunahme bei einem Adsorptionsschritt konstant.⁵¹ Lineares Schichtwachstum wird bei stark geladenen PE beobachtet. Ein klassisches Beispiel dafür stellt das PAH/PSS-System dar.^{32, 53, 54} Bei schwach geladenen PE dagegen ist das Schichtwachstum in der Regel exponentiell. In diesem Fall diffundiert einer der beiden PE während des Aufbauprozesses in das Filminnere und nach außen des Filmes, wodurch die Dickenzunahme mit jeder Schicht wächst.^{51, 55-59} Exponentielles Schichtwachstum wird hauptsächlich bei Polypeptiden und Polysacchariden beobachtet.⁵¹ Es gibt viele verschiedene Faktoren, die die Eigenschaften der PEM beeinflussen. Dazu gehören unter anderem die Konzentration, die Ionenstärke, pH der verwendeten PE-Lösung, die Adsorptionszeit, der PE-Typ oder der Salzgehalt.³

Zu den treibenden Kräften beim Aufbau von Multilagen gehören neben der elektrostatischen Anziehung zwischen den entgegengesetzt geladenen PE-Schichten der Entropiegewinn durch Freisetzung von Gegenionen und Wasser.⁴⁹⁻⁵¹ Andere sekundäre Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen und die hydrophoben Wechselwirkungen spielen beim Schichtaufbau ebenfalls eine Rolle.³

Neben der Eintauchmethode (*engl.: dip coating*) gibt es noch weitere Möglichkeiten der Beschichtung durch Adsorption aus der Lösung, und zwar die von Schlenoff eingeführte Sprühmethode (*engl.: spray coating*) und die von Hong und auch von Wang demonstrierte Methode des Aufschleuderns der Lagen auf ein schnell rotierendes Substrat (*engl.: spin coating*). Beide Methoden haben neben dem Zeitersparnis den Vorteil, dass nur geringe Lösungsmengen zum Beschichten großer Oberflächen notwendig sind.³

2.1.2.2.2 Struktur von Multilagen

Die Erkenntnisse aus verschiedenen Untersuchungen, wie z. B. Röntgenstrukturanalyse, Neutronenreflektometrie, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie,⁶⁰⁻⁶³ radioaktiven Markierung von Gegenionen,^{64, 65} Zetapotenzialmessungen,^{21, 66} Ellipsometrie und verwandten Techniken^{21, 67} oder QCM haben zum Verständnis der Struktur von Multilagen beigetragen. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Multilagen in drei Zonen unterteilt werden können (drei Zonen Modell, Abb. 2.6). Diese Unterteilung gilt allerdings nur für einfache und flexible Polyionen, die in der Lage sind einen Komplex mit einer 1:1-Stöchiometrie zu bilden.³

Es wurden Neutronenstreuexperimente durchgeführt, in denen jede zweite bzw. jede dritte PSS-Schicht eines PAH/PSS-Filmes durch ein perdeuteriertes PSS ersetzt wurde. Dabei wurden die Signale (Bragg-Peaks) detektiert, was auf eine mehrschichtige Struktur hinweist.⁶⁸⁻⁷⁴ Bei den Experimenten, bei denen jede PSS-Schicht durch ein perdeuteriertes PSS ersetzt wurde, wurden keine Signale registriert, die auf eine mehrschichtige Struktur hinweisen würden. Das bedeutet, dass in Neutronenstreuexperimenten nur dann eine Schichtstruktur sichtbar wurde, wenn sich zwei Deuterium markierte Schichten nicht überlappen. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass es solche Multilagen gibt, in denen die Komponenten kinetisch in ihren Positionen gefangen sind.³ Die Experimente haben auch gezeigt, dass in solchen Filmen Polyanionen und Polykationen innerhalb der einzelnen Lagen stark interdigitieren.⁶⁹

Im drei Zonen Modell umfasst die Zone I die erste bzw. die ersten nahe am Substrat adsorbierten Schichten. In dieser „precursor“ Zone wird die Multilage stark vom Substrat beeinflusst. Abhängig von der Ladungsdichte und der Rauigkeit des Substrates können in der Zone I unterschiedlich viele, kleine Gegenionen enthalten sein. Zone III („outer“ Zone) bezeichnet die letzte bzw. die letzten Lagen der PEM an der Grenzfläche zur Lösung oder zu Luft. Sie enthält viele Gegenionen und ist geladen. Dazwischen liegt die neutrale Zone II („bulk“ oder „core“ Zone), die von keiner Grenzfläche beeinflusst wird. In der Zone II ist die Ladung durch eine 1:1-Stöchiometrie kompensiert. Der Ladungsüberschuss in der Zone III stammt nicht nur von dem Polymer in der letzten Schicht. Die PE-Lagen, die sich weiter entfernt von der Oberfläche befinden, tragen aufgrund der starken Interdigitiation mit benachbarten Lagen ebenfalls zur Gesamtladung der Multilage bei.³

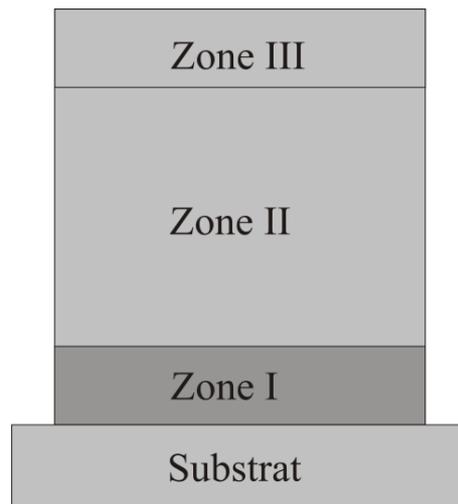


Abb. 2.6: Drei-Zonen-Modell für PEM³

Es muss beachtet werden, dass die Grenzen zwischen den Zonen nicht scharf, sondern graduell sind. Außerdem hängt die Ausbreitung der Zonen I und III von solchen Faktoren, wie dem Substrat, der chemischen Struktur der verwendeten PE und den Adsorptionsbedingungen ab.

2.1.3 Quellverhalten von Polyelektrolyt-Multilagen

Der Aufbau und die Eigenschaften der PEM sind stark von der Ionenstärke der PE-Lösungen abhängig. Die Salzkonzentration beeinflusst die Dickenzunahme, die Permeabilität und die Stabilität der Multilagen. Enthält eine PEM zusätzliche Salzionen, dann kommt es zu einem Gleichgewicht zwischen der intrinsischen und extrinsischen Ladungskompensation der PEK (Abb. 2.7).⁷⁵ Im Fall der intrinsischen Ladungskompensation werden die Ladungen innerhalb einer Multilage hauptsächlich durch die entgegengesetzt geladene Polymersegmente neutralisiert ($\text{PoI}^- \text{Pol}^+$), wobei die Anzahl positiv und negativ geladener Gegenionen gleich ist.

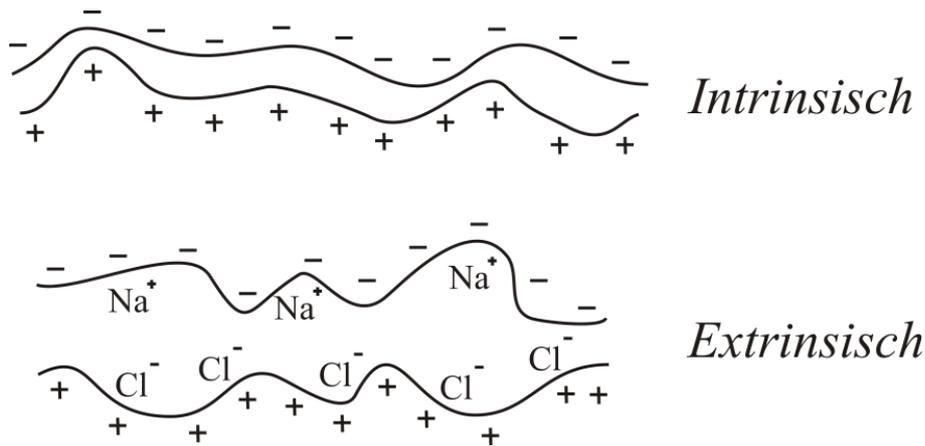
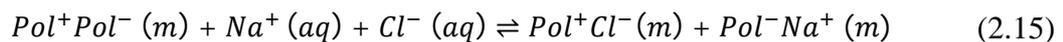


Abb. 2.7: Vergleich der intrinsischen und extrinsischen Ladungskompensation in PEM.³

Im extrinsischen Fall sind die Salzionen bei der Ladungskompensation beteiligt (Pol^+Cl^- und Pol^-Na^+) und die Anzahl der PE-Ionenpaare wird kleiner:⁷⁵



(m) bezeichnet die Multilagenphase. Multilagen mit ausschließlich extrinsischer Ladungskompensation sind unrealistisch, weil sich die PEM in Abwesenheit anderer Wechselwirkungen auflösen würde. Die Aufnahme der Salzionen resultiert in der Schwächung der PE/PE-Bindungen und infolgedessen quillt die Multilage. Aufgrund des hydrophilen Charakters der PE/Ionen-Bindungen beinhaltet die Quellung der Multilage neben Salzionen die Aufnahme des Hydratationswassers. Das Quellverhalten der PEM ist von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den PE-Segmenten abhängig. Polymerpaare, die durch hydrophobe Wechselwirkungen zusammengehalten werden, sind stärker zueinander assoziiert beim Kontakt mit Wasser und sind dementsprechend weniger geneigt in Anwesenheit von Salz zu quellen. Das Ausmaß des Quellens kann durch die Bestimmung des Quellungskoeffizienten Q_{swell} quantitativ erfasst werden:³

$$Q_{\text{swell}} = \frac{\% \text{swelling}}{[\text{salt}]} \quad (2.16)$$

Bei einer hohen Salzkonzentration werden viele PE/PE-Bindungen gegen die PE/Ionen-Bindungen ausgetauscht. Wird die kritische Salzkonzentration $[\text{NaCl}]_{\text{krit}}$ überschritten, so

erreicht die extrinsische Ladungskompensation einen Punkt, an dem die wenigen verbliebenen PE/PE-Bindungen nicht mehr in der Lage sind die PEM zusammenzuhalten und die Multilage wird entropiegetrieben abgebaut.³

2.1.4 Mechanische Eigenschaften von Polyelektrolyt-Multilagen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich unter anderem mit der Mechanik von PEM. Daher soll im Folgenden zunächst auf die Grundbegriffe der Mechanik, die die Deformation von einfachen Körpern beschreiben, eingegangen werden. Anschließend werden die mechanischen Eigenschaften von Polymeren im gummiartigen und glasartigen Zustand beschrieben.

2.1.4.1 Allgemeine Begriffe

Wird ein Körper einer mechanischen Kraft ausgesetzt, dann ändert sich seine Form. Das Verhältnis der Kraft F zur Querschnittsfläche A wird als Zugspannung oder kurz Spannung σ definiert:⁷⁶

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.17)$$

Eine Zugspannung hat eine Dehnung ε zur Folge. Die Dehnung bezeichnet die relative Längenänderung des Körpers:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.18)$$

Δl ist die Verlängerung und l die ursprüngliche Länge.

Der Zusammenhang von Spannung und Dehnung kann einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm entnommen werden (Abb 2.8).

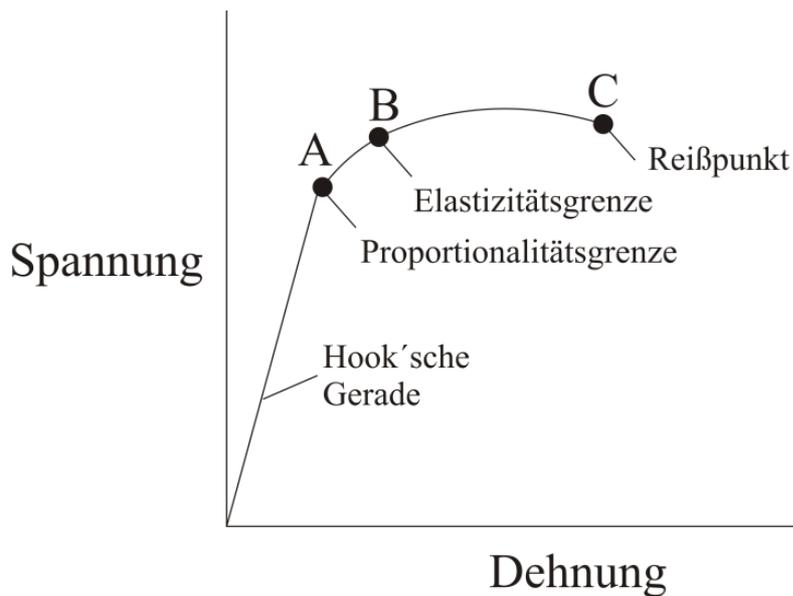


Abb 2.8: Schematische Darstellung eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms.⁷⁶

Im elastischen Bereich (bis zum Punkt A) hängt die Dehnung linear von der Spannung ab. In diesem Bereich ist das Hook'sche Gesetz gültig und die Gerade wird als Hook'sche Gerade bezeichnet. Die Steigung dieser Gerade ist gleich dem Elastizitätsmodul E (engl.: *Young's modulus*) oder Dehnungsmodul des Stoffes:⁷⁷

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.19)$$

Das Hook'sche Gesetz gilt bis zur Proportionalitätsgrenze A; ab diesem Punkt folgt die Spannung nicht mehr linear der Dehnung. Bis zur Elastizitätsgrenze B bilden sich alle Verformungen zurück (elastische Deformation). Bis zu diesem Punkt spricht man von einem elastischen Körper, der seine ursprüngliche Form wieder annimmt, wenn die Kräfte nicht mehr wirken. Wird die elastische Grenze überschritten, dann bleibt der Körper dauerhaft verformt (plastische Deformation). Am Maximalwert der Spannung erreicht der Stoff seine höchste Festigkeit oder Bruchfestigkeit. Am Punkt C bricht der Stoff.^{76, 77}

Neben der Längenzunahme in Richtung der wirkenden Kraft bewirkt eine Zugspannung die Abnahme der Dicke d um Δd in dazu senkrechter Richtung. Nach dem Hook'schen Gesetz ist die Querkontraktion $\Delta d/d$ proportional der Dehnung. Das Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdehnung ist gegeben durch die Poisson'sche Zahl μ :⁷⁶

$$\mu = \frac{\Delta d/d}{\Delta l/l} \quad (2.20)$$

Die in Folge einer Zugspannung bewirkte relative Volumenänderung ist definiert als:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta l}{l} (1 - 2\mu) \quad (2.21)$$

Da sich bei den meisten Materialien das Volumen unter Einwirkung einer Zugspannung vergrößern muss, muss der Term $1 - 2\mu > 0$ sein, d.h. μ unterliegt der Bedingung: $0 \leq \mu \leq 0,5$. Im Grenzfall von $\mu = 0,5$ liegt ein inkompressibler Körper vor, dessen Volumenänderung in Folge einer Zugspannung gleich Null ist.^{76, 77}

Das Verhältnis von Druck p zu relativer Volumenänderung heißt Kompressionsmodul K :⁷⁶

$$K = -\frac{p}{\Delta V/V} \quad (2.22)$$

Die in Folge des äußeren Druckes bewirkte Volumenabnahme ($-\Delta V/V$) ist die Kompressionsverformung. Der Kehrwert des Kompressionsmoduls ist die Kompressibilität κ .

Wirkt die Kraft in Richtung der Oberfläche, an der sie angreift, dann spricht man von Scherung. Das Volumen bleibt in diesem Fall konstant, es wird lediglich die Gestalt eines Körpers geändert (Abb. 2.9). Die Gestaltsänderung ist durch den Winkel α charakterisiert. Das Verhältnis der Scherkraft F zum Quadrat der Fläche a ist die Schubspannung $\tau = F/a^2$. Nach dem Hook'schen Gesetz ist die Schubspannung proportional zum Winkel α :⁷⁷

$$\tau = G \cdot \alpha \quad (2.23)$$

G ist der vom Material abhängende Proportionalitätsfaktor, der als Schubmodul oder als Torsionsmodul bezeichnet wird. Dieser ist ein Maß für die Formelastizität eines Körpers.

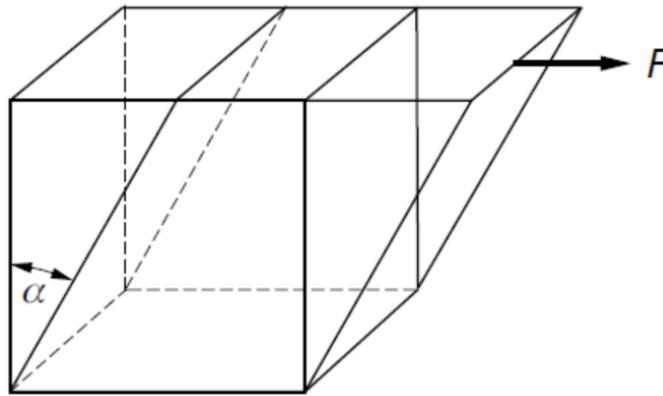


Abb. 2.9: Scherung eines Würfels.⁷⁷

2.1.4.2 Mechanisches Verhalten von Polymeren

Polymere Materialien werden als viskoelastisch bezeichnet, weil sie sowohl elastische als auch viskose Eigenschaften besitzen. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Dehnungsraten weisen Polymere die mechanischen Eigenschaften von elastischen Festkörpern auf. Bei hohen Temperaturen und kleinen Dehnungsraten verhalten sie sich wie viskose Flüssigkeiten.⁷⁸ Das mechanische Verhalten von Polymeren kann sich deshalb mit der Temperatur stark ändern.

Das mechanische Verhalten von Polymeren im linear-viskoelastischen Bereich kann mit verschiedenen Verfahren charakterisiert werden. Bei einem Kriechversuch wird die Deformation eines Probenmaterials als Funktion der Zeit gemessen, während sich dieser unter einer konstanten Spannung befindet. In einem Spannungsrelaxationsexperiment wird dagegen das Verhalten einer Probe unter einer konstanten Deformation studiert, indem die Probe einer wohldefinierten, konstanten Dehnung ausgesetzt wird. Gemessen wird dabei erzeugte Spannung als Funktion der Zeit. Bei den dynamisch-mechanischen Messungen werden im Unterschied zu den zeitabhängigen Experimenten die Proben einer zeitlich periodisch wechselnden Belastung wie z. B. einer Zugspannung ausgesetzt. Das Ergebnis ist dabei eine periodisch wechselnde Dehnung. Die Antwortfunktionen aus diesen Experimenten sind die zeitabhängige Nachgiebigkeit, der zeitabhängige Modul, die frequenzabhängige dynamische Nachgiebigkeit und der dynamische Modul. Diese Größen beschreiben das Deformationsverhalten von Polymeren. Sie sind miteinander verknüpft und können ineinander umgerechnet werden. Das *Boltzmann*

Superpositionsprinzip besagt, dass die Gesamtantwort eines viskoelastischen Materials auf die Deformation gleich der Summe aus den Einzelantworten dieses Materials ist.⁷⁹

Das mechanische Verhalten von Polymeren kann am Beispiel der Messung der zeitabhängigen Schernachgiebigkeit von Polystyrol präsentiert werden (Abb. 2.10).

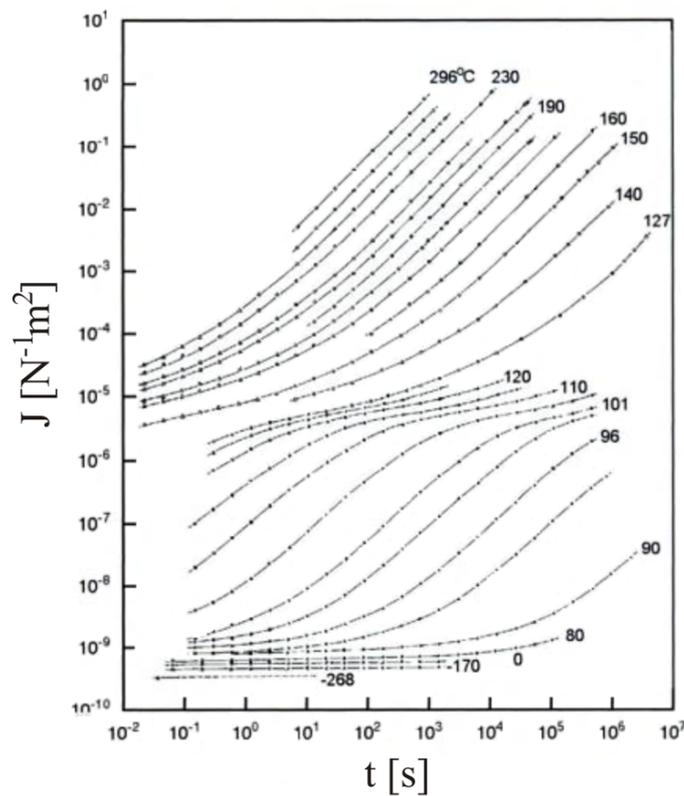


Abb. 2.10: Zeitabhängige Schernachgiebigkeit von Polystyrol in einem Temperaturbereich von -268°C bis 296°C.⁷⁹

Bei den tiefsten Temperaturen ist das Polystyrol glasartig erstarrt und besitzt die mechanischen Eigenschaften eines elastischen Hookschen Festkörpers. Bei diesen Temperaturen findet eine zeitunabhängige, geringe Nachgiebigkeit statt. Bei den Temperaturen über 80°C treten deutliche zeitabhängige Effekte auf. Die elastische Deformation wird von einer zeitverzögerten Komponente überlagert. Bei einer Temperatur von 96°C wird die Schernachgiebigkeit von $10^{-9} \text{ N}^{-1}\text{m}^2$ (dieser Wert ist typisch für einen Festkörper) auf $10^{-6} \text{ N}^{-1}\text{m}^2$ (dies entspricht einem Gummi) erhöht. Verantwortlich für dieses quasi-gummielastische Verhalten von Polystyrol sind Verhakungen und Verschlaufungen im Polymer, die temporär wie Knoten wirken und

eine Beweglichkeit der Makromoleküle verhindern. Bei den hohen Temperaturen liegt Polystyrol als Schmelze vor. Die Entschlaufung der Ketten wird möglich und das Polymer verhält sich wie eine Newton'sche Flüssigkeit. Die Deformation verläuft dabei mit einer konstanten Scherrate. Die einzelnen Messkurven lassen sich längst der logarithmischen Zeitachse zu einer Gesamtkurve („Master-Kurve“) verschieben, die alle Deformationskomponenten auf einmal enthält (Abb. 2.11).⁷⁹

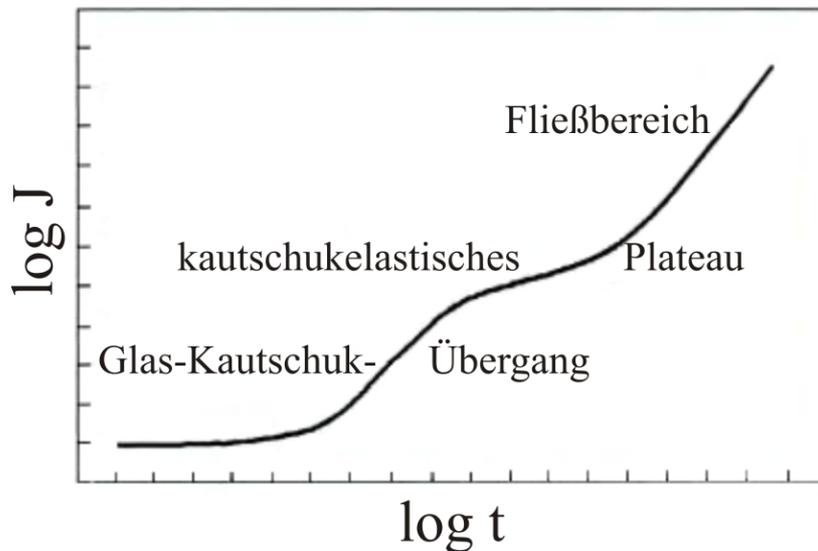


Abb. 2.11: Aus den Einzelmessungen der Abb. 2.10 zusammengesetzte Kriechkurve zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens eines Polymers.⁷⁹

Bei einer kurzen Meßdauer liegt die elastische Deformationskomponente vor und das Polymer verhält sich glasartig. Vergrößert man die Meßdauer, so wird die elastische Komponente von der unelastischen überlagert und es findet der Glas-Kautschuk-Übergang statt. Bei sehr langen Messzeiten tritt das irreversible plastische Fließen auf. Diese Messkurve gehört zur Temperatur $T = 100^\circ\text{C}$.

Wenn die Temperatur einer Polymerschmelze kontinuierlich erniedrigt wird, wird das freie Volumen (ein von Polymersegmenten freier Raum) kleiner. Die Polymerelemente werden zunehmend in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Die Viskosität η stellt ein Maß für die innere Beweglichkeit dar. Den Zusammenhang zwischen der Viskosität und der Temperatur beschreibt die *Vogel-Fulcher-Gleichung*:⁷⁹

$$\eta(T) \sim \exp \frac{T_A}{T - T_V} \quad (2.24)$$

Die Parameter T_V und T_A sind die Vogel-Temperatur und die Arrhenius-Temperatur für thermisch aktivierte Prozesse. Mit fallender Temperatur nimmt das freie Volumen ab, die Umlagerungsdynamik der Ketten wird aufgrund der abnehmender thermischen Energie langsamer und die Viskosität steigt an.⁷⁹ Wird die sogenannte Glasstemperatur, T_g , und die Viskosität von $\eta(T_g) = 10^{12} \text{ Nm}^{-2}\text{s}$ erreicht, können die Moleküle weder frei translatieren noch frei rotieren und die Polymerschmelze erstarrt zu einem Glas. T_g ist somit eine Umwandlungstemperatur von der flüssigen in die glasartige Phase. Die Glasstemperatur ist insbesondere von der Flexibilität der Polymerhauptkette abhängig. Ein Polymer hat einen kleinen T_g -Wert, wenn es flexible Kette besitzt. In diesem Fall lassen sich die Strukturelemente unter geringem Energieaufwand um die Hauptachse drehen. Außerdem hängt T_g von dem Verzweigungsgrad, dem Vernetzungsgrad, der Abkühlrate und der Molmasse eines Polymers ab.⁷⁸

Mit steigender Temperatur beginnen Polymersegmente in Kristallen um ihre Ruhelagen zu vibrieren, die Packung der Moleküle ändert sich. Es findet der Kristall-Schmelze-Übergang statt. In Polymerschmelzen besitzt die Kette die Konformation eines Knäuels mit einer sehr geringen Knäuelichte. Knäuel sind mit Segmenten anderer Polymerelemente gefüllt, die unter Platzwechsel mit einem Segment eines anderen Moleküls in der Schmelze diffundieren. Die Einstein-Sutherland-Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizient D und dem Reibungskoeffizient ζ_D dar:

$$D = \frac{k_B T}{\zeta_D} \quad (2.25)$$

Beim Rouse-Modell, das die Dynamik von Makromolekülen in der Schmelze beschreibt, besteht das Molekül aus N_{seg} Segmenten mit je dem Reibungskoeffizienten ζ_{seg} , so dass $\zeta_D = N_{seg} \cdot \zeta_{seg}$ gilt. Nach $D = f(M^2)$ hängt der Diffusionskoeffizient über den gesamten Molmassenbereich vom Kehrwert der Molmasse ab. Oberhalb einer kritischen Molmasse wird die dem Rouse-Modell zu Grunde liegende freie Beweglichkeit durch die Verschlaufungseffekte verhindert. Die Polymerketten müssen sich durch verhakte

Polymermoleküle bewegen. De Gennes bezeichnete 1971 eine solche Bewegung als Schlangenbewegung oder Reptation. Edwards und Doi beschrieben 1978 die Beschränkung der Bewegung durch das Röhrenmodell (Abb. 2.12). Bei diesem Modell bewegt sich die Polymerkette innerhalb einer Röhre von ca. 5 nm Durchmesser, welche aus Segmenten anderer Ketten gebildet wird.

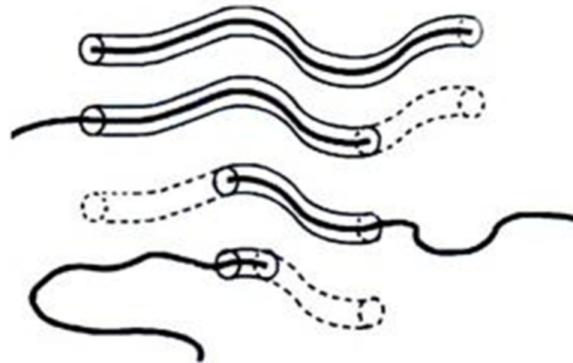


Abb. 2.12: Reptations-Modell: Diffusion der in ihrer Bewegungsfreiheit beschränkten Kette durch die Röhre.⁷⁹

Die Zeit, die eine Kette braucht, um sich aus der Röhre herauszuwinden, wird als Reptationszeit t_{rep} bezeichnet. Sie ist der dritten Potenz der Zahl der Segmente proportional:⁸⁰

$$t_{rep} \sim N_{seg}^3 \quad (2.26)$$

Die Entschlaufungszeit steigt also sehr schnell mit steigendem Molekulargewicht. Experimentell kann die Reptationszeit über die frequenzabhängigen dielektrischen Messungen von Dipolorientierungszeiten oder über die Viskosität ermittelt werden.⁷⁹

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vorwiegend mit der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von PEM. Aus diesem Grund ist es besonders wichtig das Deformationsverhalten von Polymeren für diese Arbeit einordnen zu können. Im glasartigen Zustand haben Polymere Elastizitätsmoduln im GPa Bereich. E-Moduln von weichen Polymeren dagegen liegen im kPa bis MPa Bereich.

2.2 Methoden

Im Folgenden werden die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben.

2.2.1 Lichtmikroskopie

Mit Hilfe der Lichtmikroskopie können kleine Bilder mit geringen Abbildungsfehlern stark vergrößert werden. Die Vergrößerung eines Lichtmikroskops ist das Produkt der Einzelvergrößerungen von Objektiv und Okular. Ein Maß für die Auflösung eines Mikroskops stellt die numerische Apertur A dar. Sie ist das Produkt aus dem Brechungsindex n des zwischen dem Objekt und der abbildenden Linse befindenden Mediums i ($n_{\text{Luft}} = 1$; $n_{\text{Öl}} = 1,5$) und dem Sinus des halben Öffnungswinkels α des Objektivs:⁸¹

$$A = n_i \sin \alpha \quad (2.27)$$

Die Auflösung d_{\min} eines Mikroskops ist definiert als der Abstand zweier gerade noch getrennt sichtbarer Punkte und ist das Verhältnis von Wellenlänge des verwendeten Lichts λ zu numerischer Apertur:

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{A} \quad (2.28)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde das Lichtmikroskop für die Aufnahmen der Falten von PEM verwendet. Daraus wurde für die Bestimmung des E-Moduls benötigte Wellenlänge ermittelt.

2.2.2 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine optische Methode zur Charakterisierung der Lichtreflexion (oder Transmission) einer Probe, die zur Bestimmung von Schichtdicken und optischen

Eigenschaften wie Brechungsindex und Extinktionskoeffizient dünner Filme auf festen Substraten eingesetzt wird. Das Prinzip dieser Methode besteht in der Bestimmung der Änderung des Polarisationszustands des Lichts nach der Reflexion an der Probe. Gemessen werden die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ .^{82, 83} Diese sind durch die Grundgleichung der Ellipsometrie miteinander verknüpft:⁸³

$$\tan \psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (2.29)$$

Die Koeffizienten R_p und R_s sind dabei das Amplitudenverhältnis von einfallendem und reflektiertem Licht parallel (p) bzw. senkrecht (s) zur Einfallsebene.

Der Tangens des Winkels Ψ ist definiert als das Betragsverhältnis der Amplituden:

$$\tan \psi = \frac{|R_p|}{|R_s|} \quad (2.30)$$

Der ellipsometrische Winkel Δ ist die Phasendifferenz zwischen s - und p -polarisierter Welle vor (δ_1) und nach (δ_2) der Reflexion:

$$\Delta = \delta_2 - \delta_1 \quad (2.31)$$

Für detaillierte Beschreibung dieser Methode wird auf die Literatur verwiesen.⁸³⁻⁸⁵

Ellipsometrie wurde in dieser Arbeit verwendet, um das Schichtwachstum von Ein-Komponent- als auch von Misch-Komponent-Multilagen zu untersuchen. Die Bestimmung von Schichtdicken der Filme erfolgte dabei auf Si-Wafern. Für die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von PEM wurden die Schichtdicken der Filme auch auf PDMS Substraten bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass für die Bestimmung von Filmschichtdicken die Brechungsindizes von beiden Substraten bekannt sein müssen. Diese wurden ebenfalls mit Hilfe von Ellipsometrie ermittelt.

2.2.3 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektroskopie ist die Absorptionsspektroskopie, deren Prinzip in der Anregung der Valenzelektronen eines Moleküls mit elektromagnetischen Wellen im Bereich des ultravioletten (UV) und sichtbaren (Vis) Lichts besteht. Diese Methode wird zur Strukturanalyse und außerdem zur Verfolgung von Reaktionsverläufen wie bei der Untersuchung chemischer Gleichgewichte und der Kinetik chemischer Reaktionen eingesetzt.⁸⁶

Gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz ist die Absorption von Licht A direkt proportional der Schichtdicke der Probe d und der molaren Konzentration des lichtabsorbierenden Stoffes c :⁸⁶

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon cd \quad (2.32)$$

I_0 und I sind dabei die Intensitäten des absorbierten und emittierten monochromatischen Lichts und ε der molare Absorptionskoeffizient.

Für weitere Informationen bezüglich des Aufbaus eines UV-Vis Spektrometers oder der detaillierten Beschreibung der Grundlagen der optischen Spektroskopie siehe die Literatur.^{86, 87}

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich unter anderem mit der Bestimmung der Zusammensetzung von Misch-Komponent-Multilagen. Die UV-Vis-Spektroskopie wurde dabei verwendet, um die Anteile der Polyanionen in gemischten PE-Filmen über die Intensität der Absorption zu bestimmen.

2.2.4 ATR-FTIR-Spektroskopie

Die FTIR (engl.: *Fourier Transform Infrared*) Spektroskopie beruht auf den Schwingungen im Molekül, hervorgerufen durch die Absorption charakteristischer Energien und wird zur Identifizierung verschiedener chemischer Komponenten in der

Probe eingesetzt.⁸⁸ Bei der FTIR-Spektroskopie wird polychromatische IR-Strahlung (polyfrequente) mittels eines Michelson-Interferometers in ein Interferogramm umgewandelt, das eine Aufsummierung der Interferogramme aller Frequenzen bildet. Nach Durchgang der modulierten Strahlung durch die Probe, wo diese entsprechend den angeregten Schwingungen selektiv absorbiert wird, wird das Meßsignal durch die sog. Fourier-Transformation in die Einzelfrequenzen zerlegt und erzeugt dabei das interpretierbare Banden-Spektrum.⁸⁷

Bei der FTIR-Spektroskopie in Verbindung mit der ATR-Einheit (engl.: *Attenuated Total Reflection mode*) wird die Probe auf einem Reflexionselement (ATR-Kristall) mit hohem Brechungsindex platziert. Der IR-Strahl wird auf den Rand des Reflexionselements fokussiert, in diesem mehrfach reflektiert und gelangt schließlich zum Detektor. Trotz der kompletten inneren Reflektion an der Grenzfläche zwischen der Probe und dem Reflexionselement, dringt die Strahlung mit einer geringen Eindringtiefe in die Probe ein, wo diese absorbiert wird.⁸⁹

In dieser Arbeit wurde FTIR-Spektroskopie für die Bestimmung der relativen Filmzusammensetzung von Misch-Komponent-Multilagen eingesetzt. Die Experimente wurden in Zusammenarbeit mit der AG Schaaf an der Universität Strasbourg durchgeführt.

2.2.5 Quarz-Kristall-Mikrowaage

Die Quarz-Kristall-Mikrowaage (engl.: *Quartz Crystal Microbalance, QCM*) ist eine Messmethode, bei der aus der Frequenzverschiebung die Masse des auf der Oberfläche des Kristalls adsorbierten Materials bestimmt werden kann.

Ein QCM Sensor besteht aus einem scheibenförmigen piezoelektrischen AT-Schnitt-Quarzkristall, der beidseitig mit einer dünnen Metallschicht als Elektrode beschichtet ist. Zur Messung wird der Quarzkristall durch Anlegen einer Wechselspannung über die Elektroden im Bereich seiner Resonanzfrequenz zur Schwingung angeregt.⁹⁰ Die Frequenz der Schwingung des Quarzes ist von der Dicke des Kristalls, der chemischen Struktur, Form und Masse abhängig. Faktoren, wie Dicke, Dichte, der Schermodul des

Quarzkristalls und die physikalischen Eigenschaften des angrenzenden Mediums (Dichte oder die Viskosität der Luft oder der Flüssigkeit) können ebenfalls die Schwingungsfrequenz beeinflussen. Das Aufbringen des dünnen Filmes auf die Kristalloberfläche bewirkt eine Abnahme in der Frequenz proportional zu der Masse des Filmes.⁹¹

Für die Messungen an Luft besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Frequenzänderung Δf und Massenänderung Δm , der durch die Sauerbrey Gleichung beschrieben wird:⁹²

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (2.33)$$

C_f wird als Sauerbrey-Konstante bezeichnet. Diese Beziehung ist nur dann gültig, wenn die auf der Quarzoberfläche angelagerte Masse im Verhältnis zu der Gesamtmasse des Quarzes klein ist, auf den Elektroden fest haftet und starr genug ist um die inneren Reibungsverluste zu vernachlässigen.⁹⁰

Bei der Messung in Flüssigkeit hängt die Schwingungsfrequenz vom verwendeten Lösungsmittel ab und die Beziehung von Sauerbrey ist nicht mehr gültig. Die Scherbewegung auf der Kristalloberfläche erzeugt Bewegung in der Flüssigkeit nahe der Kontaktfläche. Die schwingende Oberfläche verursacht dabei eine laminare Strömung in der Flüssigkeit, welche eine Abnahme in der Frequenz proportional zu $(\rho\eta)^{1/2}$ bewirkt.⁹¹

93

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \left(\frac{\rho\eta}{\pi\mu_q\rho_q} \right)^{1/2} \quad (2.34)$$

f_0 bezeichnet die Resonanzfrequenz des Quarzsensors, ρ_q die Dichte und μ_q das Schermodul des Quarzes, ρ die Dichte und η die Viskosität der Flüssigkeit. Die Schwingung wird in diesem Fall in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Flüssigkeit unterschiedlich stark gedämpft. Der Dissipationsfaktor ändert sich aufgrund des Energieverlustes der Scherwelle, welche durch die nicht starr adsorbierten Schichten wandert. Die QCM-D-Technik (engl.: *Quartz Crystal Microbalance with Dissipation*)

erlaubt die direkte Messung der Änderung der Resonanzfrequenz und gleichzeitig des Dissipationsfaktors ΔD .⁹³

$$\Delta D = 2f_0^{1/2} \left(\frac{\rho\eta}{\pi\mu_q\rho_q} \right)^{1/2} \quad (2.35)$$

Mit Hilfe dieser Methode kann zusätzlich die Information über die viskoelastischen Eigenschaften des adsorbierten Materials erhalten werden.

Neben Ellipsometrie wurde in der vorliegenden Arbeit die QCM-D-Technik als eine Alternativmethode angewendet, um das Schichtwachstum der PEM zu untersuchen. Die Experimente wurden ebenfalls wie die FTIR-Messungen in Zusammenarbeit mit der AG Schaaf an der Universität Strasbourg durchgeführt.

2.2.6 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: *Differential Scanning Calorimetry, DSC*) ist ein thermisches Verfahren zur Charakterisierung des Phasenverhaltens einer Probe. Bei dieser Methode wird die Wärmemenge bestimmt, die bei einer physikalischen (z. B. Schmelze, Kristallisation, Verdampfung) oder chemischen (z. B. Zersetzung) Umwandlung eines Stoffes aufgebracht werden muss (endothermer Prozess) oder entsteht (exothermer Prozess).⁹⁴ Es werden dabei die zugehörigen Wärmeströme als Funktion der Temperatur gemessen. Dafür werden während der DSC-Messung die Probe und die Referenz einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm mit konstanter Heizrate unterworfen und die Temperaturdifferenz zwischen den beiden bestimmt.⁹⁵

Für eine detaillierte Beschreibung der Standard DSC und der Kalorimetrie wird auf die Literatur verwiesen.⁹⁶

Ein Teil dieser Arbeit befasst sich mit der thermischen Charakterisierung der PEM. Um die Temperatureigenschaften der PE-Filme zu untersuchen, wurden in Zusammenarbeit

mit der AG Schick an der Universität Rostock die DSC-Messungen an wässrigen PE-Komplexen durchgeführt.

2.2.7 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie^{97, 98} (engl.: *Atomic Force Microscopy, AFM*) wurde erstmals 1986 von Binnig *et al.*⁹⁹ vorgestellt und ist seitdem eine Standardmethode zur Untersuchung von Oberflächeneigenschaften, wie Topographie und Rauigkeit. Neben Informationen über die Morphologie einer Probe (AFM im Abbildungsmodus) können mit dem AFM auch im Kraftspektroskopiemodus Wechselwirkungs- und elastische Eigenschaften untersucht werden.¹⁰⁰ Der schematische Aufbau und das Arbeitsprinzip eines AFMs sind in Abb. 2.13 dargestellt.

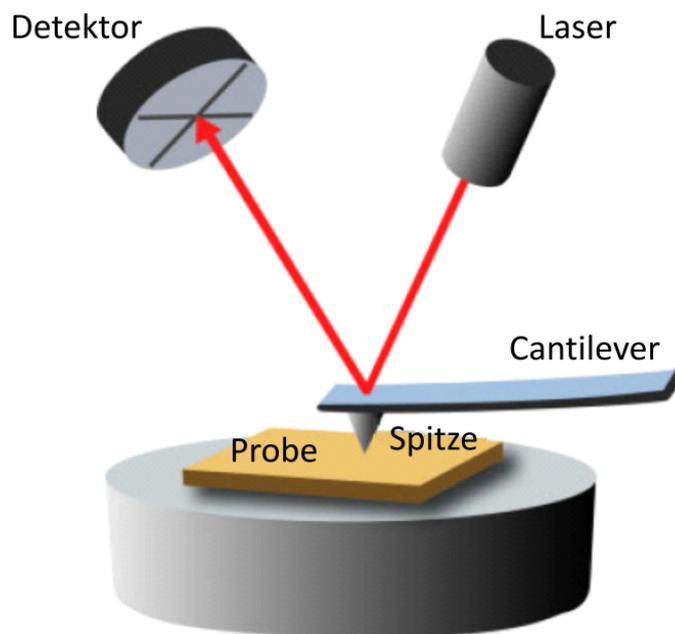


Abb. 2.13: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops⁹⁷

Bei einem Rasterkraftmikroskop wird die Probenoberfläche von einer Sonde (für den Abbildungsmodus wird hier i.d.R. eine scharfe Spitze (engl.: *tip*) verwendet) abgetastet, die sich am Ende eines elastischen Federbalkens (engl. *cantilever*) befindet. Dabei wird die Wechselwirkungskraft zwischen der Spitze und der Probe gemessen. Durch die Wechselwirkung mit der Probe wird der Cantilever verbogen. Diese Verbiegung wird, bei

Verwendung der Lichtzeigermethode,¹⁰¹ durch Auslenkung eines auf den Cantilever fokussierten Laserstrahls mit einer in Quadranten unterteilten Photodiode detektiert (Abb. 2.13). Die Bewegung des Federbalkens oder der Probe wird mit einem Piezoscanner gesteuert, der sich in alle drei Raumrichtungen bewegen kann. Aus der Auftragung der Cantilever-Auslenkung gegen deren Position auf der Probe erhält man ein topographisches Bild der Probe.^{97, 100}

Die auf die Spitze wirkende Kraft F und die Cantilever-Auslenkung δ_c stehen über das Hook'sche Gesetz in direktem Zusammenhang:

$$F = -k_c \delta_c \quad (2.36)$$

k_c ist dabei die Federkonstante des Cantilevers.

Für den Abbildungsmodus können drei unterschiedliche Betriebsmodi verwendet werden: „*Contact-Mode*“, „*Non-Contact-Mode*“ oder „*Intermittent- bzw. Tapping-Mode*“.

Im *Contact-Mode* wird die Spitze im Kontakt mit der Probe geführt, wodurch Aufnahmen mit einer hohen Auflösung erhalten werden. Allerdings kann bei diesem Messverfahren die Oberfläche der Probe und die Messspitze leicht beschädigt werden.

Beim *Tapping-Mode* schwingt der Cantilever während der Messung nahe seiner Resonanzfrequenz und berührt die Probe nur kurz am Ausschlagsmaximum. Die von der Spitze auf die Probenoberfläche ausgeübte Kraft wird dadurch im Vergleich zum *Contact-Mode* deutlich reduziert. Typische Werte für die Schwingungsamplitude sind 100-200 nm.

Im *Non-Contact-Mode* wird der Cantilever leicht über seine Resonanzfrequenz angeregt und schwingt mit einer deutlich kleineren Amplitude als im *Tapping-Mode* (von einigen nm bis weniger als 10 nm) über der Probenoberfläche. Bei diesem berührungsfreien Betriebsmodus erfolgt die Abbildung der Topographie über die van-der-Waals-Kräfte und andere langreichweitige Wechselwirkungen mit der Oberfläche.⁹⁷

Die Bestimmung der Oberflächeneigenschaften von PEM ist ein wichtiger Punkt in dieser Arbeit. Die Rasterkraftmikroskopie wurde dabei verwendet, um die Rauigkeit und Topographie der Filme zu untersuchen. Ferner wurde diese Methode zur Bestimmung der Schichtdicken der gefloateten PE-Filme benutzt, um diese mit den ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken zu vergleichen.

2.2.7.1 Colloidal-Probe-Technik

Die Rasterkraftmikroskopie ist nicht nur zum Abbilden der Topographie von festen Oberflächen mit hoher Auflösung geeignet. Die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe können verwendet werden um die Materialeigenschaften der Probe wie Elastizität, Festigkeit, Adhäsion oder die Oberflächenladungsdichte zu untersuchen. Solche Messungen sind bekannt als Kraft-Messungen. Bei der AFM-Kraft-Messung wird die Cantilever-Auslenkung Z_c gegen die momentane z-Position des Piezos Z_p , aufgetragen. Beim Umwandeln dieser Werte in Kraft und Abstand erhält man sogenannte Kraft-Abstands-Kurven. Die Kraft F ist dabei das Produkt aus der Cantilever-Auslenkung und der Federkonstanten k_c :¹⁰⁰

$$F = k_c Z_c \quad (2.37)$$

Der Abstand D ist die Summe aus der Cantilever-Auslenkung und der Piezoposition:

$$D = Z_p + Z_c \quad (2.38)$$

Die quantitative Analyse der Kräfte wurde 1991 durch die Einführung der Colloidal-Probe-Technik von Ducker *et al.* ermöglicht.¹⁰² Bei dieser Methode werden glatte, sphärische Partikel definierter Größe (2 – 50 μm im Durchmesser) an den Cantilever angebracht. Die Verwendung der Sonden bekannter Geometrie und Größe bringt viele Vorteile gegenüber der Benutzung scharfer, undefinierter Spitzen (Abb. 2.14). Die Messung ist sensitiver, außerdem können Sonden verschiedener chemischer Zusammensetzung verwendet werden.¹⁰⁰

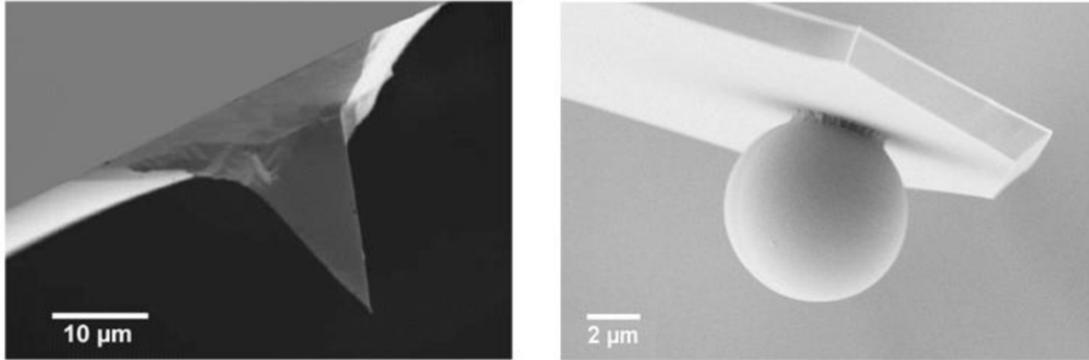


Abb. 2.14: Vergleich von AFM-Sonden; spitze Sonde (links) und Colloidal-Probe (rechts)¹⁰³

Ein typischer Verlauf einer Kraft-Abstands-Kurve ist in Abb. 2.15 dargestellt:

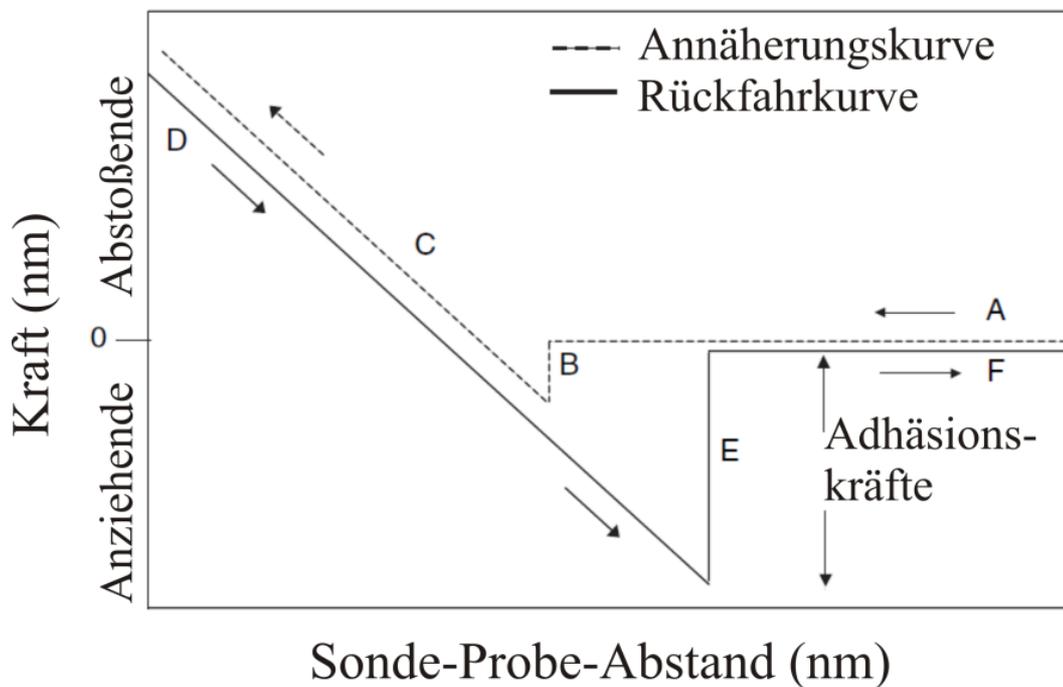


Abb. 2.15: Idealisierte Kraft-Abstands-Kurve¹⁰⁴

Am Anfang und am Ende der Messung findet keine Wechselwirkung zwischen Probe und Sonde statt (A). Dieser Bereich wird als Nulllinie bezeichnet. Wenn die attraktiven Wechselwirkungskräfte die elastische Kraft des Cantilevers überwiegen, springt der Cantilever an die Oberfläche der Probe (B). Dieser Punkt wird als „jump-to-contact“ bezeichnet. Ab diesem Punkt wird auf die Probe eine konstante Kraft ausgeübt, die Probe wird verformt und der Cantilever verbiegt sich nach dem Hookschen Gesetz (2.36) (C).

Anschließend, beim Zurückfahren der Probe, wird der Cantilever wieder entlastet. Die Auslenkung des Cantilevers wird kleiner. Durch die Adhäsionskräfte bleibt der Cantilever an der Probe (D). Wenn schließlich die Federkraft größer wird als die Adhäsionskräfte, reißt der Kontakt zwischen Sonde und Probe ab (E). Dieser Punkt wird als „jump-off-contact“ bezeichnet.^{104, 105} Diese Größe (Abb. 2.15 E) gibt Auskunft über die Adhäsionskräfte zwischen Sonde und Probe. Der Unterschied zwischen Annäherungs- und Rückfahrkurve wird als Adhäsionshysterese bezeichnet.

Eine detaillierte Beschreibung der Kraft-Abstands-Kurven findet sich in Cappella *et al.*¹⁰⁵

Die elastische Deformation der Probe δ_s im Kontaktbereich der Annäherungs- und der Rückfahrkurven (Abb. 2.15 C bzw. D) lässt Rückschlüsse auf die elastischen Eigenschaften der Probe zu. Die elastische Deformation wird mit Hilfe der potentiellen Energie U beschrieben:¹⁰⁰

$$U = U_{cs}(D) + U_c(Z_c) + U_s(\delta_s) = U_{cs}(D) + \frac{1}{2}k_c Z_c^2 + \frac{1}{2}k_s \delta_s^2 \quad (2.39)$$

U_{cs} ist das Sonde-Probe-Wechselwirkungspotential bedingt durch die Oberflächenkräfte, U_c die Energie infolge der Verbiegung des Cantilevers, U_s die elastische Deformationsenergie der Probe und k_s die Festigkeit der Probe.

Für den Abstand gilt allgemein:

$$D = Z_p + Z_c + \delta_s \quad (2.40)$$

Im Kontaktbereich ist $D = 0$; wenn sich das System im Gleichgewicht befindet, ist $k_s \delta_s = k_c Z_c$. Nach dem Ersetzen erhält man:

$$k_c Z_c = -\frac{k_c k_s}{k_c + k_s} Z_p = k_{eff} Z_p \quad (2.41)$$

Aus dieser Beziehung ist ersichtlich, dass die Steigung der Kraft-Abstands-Kurve ein Maß für die Festigkeit der Probe ist. Diese bezieht sich auf den Young's-Modulus durch folgenden Zusammenhang:

$$k_s = \frac{3}{2}aE_{tot} \text{ mit } \frac{1}{E_{tot}} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_t^2}{E_t} \right) \quad (2.42)$$

ν_t , E_t , ν_s und E_s sind Poisson-Zahlen und Youngs-Moduln von Sonde und Probe, E_{tot} der reduzierte Young's Modulus und a der Sonde-Probe-Kontaktradius. In vielen Fällen ist die Sonde viel härter als die Probe. Wenn wir die Deformation der Sonde vernachlässigen, kann die Formel (2.42) genähert werden durch:

$$k_s = 2a \left(\frac{E_s}{1 - \nu_s^2} \right) \quad (2.43)$$

Es gibt verschiedene Theorien, die die elastische Deformation der Probe beschreiben. Unterschiede in den Beziehungen zwischen der anliegenden Kraft und dem Kontaktradius oder der Deformation entstehen aus der Rolle der Adhäsion im betrachteten System.¹⁰⁰

In der vorliegenden Arbeit wurde das Hertz-Modell verwendet. Bei diesem Modell wird die Adhäsion der Probe vernachlässigt. Diese Näherung kann gemacht werden, wenn die Adhäsionskräfte viel kleiner sind als die aufgebrachte Kraft. Die Beziehung zwischen dem Young's Modulus, der Kraft und der Deformation im Hertz-Modell ist gegeben durch:^{100, 106}

$$F = KR^{1/2}\delta^{3/2} = \frac{4}{3} \left(\frac{E}{1 - \nu^2} \right) R^{1/2}\delta^{3/2} \quad (2.44)$$

K ist dabei die Federkonstante und R der Sondenradius. Nach einer einfachen Umstellung dieser Formel kann der E-Modul der Probe berechnet werden:

$$E = \frac{3}{4}F \left(\frac{1 - \nu^2}{R^{1/2}\delta^{3/2}} \right) \quad (2.45)$$

Die vorliegende Arbeit befasst sich größtenteils mit der mechanischen Untersuchung der PE-Filme. Die Colloidal-Probe-Technik wurde verwendet, um die Kraft-Adstands-Kurven aufzunehmen und daraus die elastischen Eigenschaften der Filme zu bestimmen.

Außerdem wurden die Messungen mit der Colloidal-Probe in einer Luftfeuchtigkeitszelle durchgeführt, um unter kontrollierten Bedingungen den Effekt der relativen Luftfeuchtigkeit auf den Elastizitätsmodul der Filme zu untersuchen.

2.2.8 SIEBIMM-Methode

Die SIEBIMM-Methode (*strain-induced elastic buckling instability for mechanical measurements*), eingeführt 2004 von Stafford *et al.*,¹⁰⁷ dient der einfachen Bestimmung der elastischen Eigenschaften dünner Filme. Bei dieser Methode wird die Faltenbildung dünner Filme auf (makroskopischen) elastischen Substraten verwendet um die Elastizitätskonstanten der Filme zu bestimmen. Das Grundprinzip dieser Technik beruht auf der Tatsache, dass ein dünner, harter Film, gebunden an ein elastisches Substrat, wenn er einer Kompression ausgesetzt wird eine gewellte Oberfläche bildet, um die Deformationsenergie im System zu kompensieren. Um diese Energie zu minimieren entstehen Falten (engl.: *wrinkles*) mit der wohldefinierten, charakteristischen Wellenlänge λ .¹⁰⁸ Diese ist gegeben als:^{107, 109}

$$\lambda = 2\pi h_f \left[\frac{(1 - \nu_s^2)E_f}{3(1 - \nu_f^2)E_s} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.46)$$

E_f und E_s sind die Young's Moduln vom Film und Substrat, ν_f und ν_s sind die Poisson-Zahlen des Filmes und des Substrats und h_f ist die Filmschichtdicke.

Aus dieser Beziehung geht hervor, dass die Wellenlänge in erster Näherung nur von der Filmschichtdicke und den elastischen Eigenschaften des Filmes und des Substrates abhängig ist. In der Praxis hat sich gezeigt, dass die Wellenlänge der Falten mit zunehmender Deformation kleiner wird.^{110, 111} Für Deformationen unter 10% kann diese Abnahme in der Wellenlänge jedoch vernachlässigt werden.¹¹² Unter der Kenntnis der elastischen Eigenschaften des Substrates und der Schichtdicke des Filmes liefert somit die Messung der Wellenlänge der Falten die elastischen Eigenschaften des Filmes.

Die Faltenbildung kann am Beispiel einer Laminatstruktur bestehend aus einer harten Schicht gebunden an ein weiches Substrat demonstriert werden. In Folge einer Kompression bildet die Oberfläche Falten mit definierter Wellenlänge und Amplitude:¹¹³

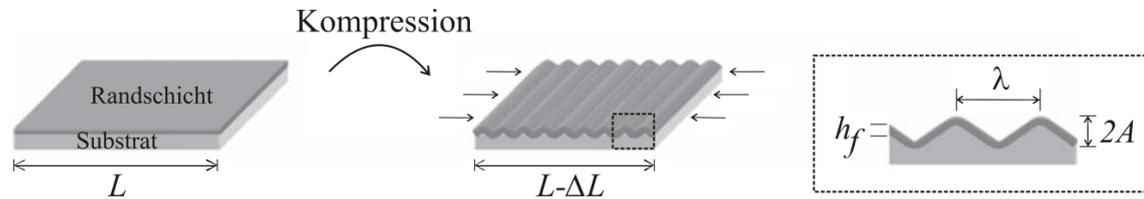


Abb. 2.16: Schema der Faltenbildung auf der Oberfläche einer Laminatstruktur¹¹³

Die Amplitude A der Falten und die kritische Dehnung ε_c sind zwei weitere Parameter neben der Wellenlänge, die die physikalischen Grundlagen der Faltenbildung beschreiben. Die kritische Dehnung entspricht dabei dem Grenzwert, der überschritten werden soll, damit der harte Film die Falten bildet.^{109, 114}

Die Amplitude der Falten kann durch folgende Gleichung berechnet werden¹¹⁵:

$$A = h_f \left[\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c} - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.47)$$

ε entspricht dabei der Dehnung des Materials.

Die kritische Dehnung ist das Verhältnis der E-Module des Filmes und des Substrates:¹⁰⁹

$$\varepsilon_c = \left[\frac{9E_s^2}{64E_f^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.48)$$

Den E-Modul des Filmes erhält man durch die Umformung der Formel (2.46):

$$E_f = \frac{3E_s(1 - \nu_f^2)}{(1 - \nu_s^2)} \left(\frac{\lambda}{2\pi h} \right)^3 \quad (2.49)$$

Diese Gleichung gilt unter den Annahmen, dass (1) die Dehnung minimal ist ($\epsilon \ll 10\%$), damit die Verformung des Materials im linear-elastischen Bereich bleibt, (2) die elastischen Moduln sich deutlich unterscheiden ($E_f/E_s \gg 1$), (3) die Filmschichtdicke viel kleiner ist als die des Substrates und (4) die Amplitude der Falten viel kleiner ist als deren Wellenlänge.¹⁰⁷

Die SIEBIMM-Methode ist anwendbar für Filmschichtdicken im Nanometer- bis Mikrometer-Bereich und Young's Moduln im Bereich von einigen Hundert von MPa bis GPa.

Während die Colloidal-Probe-Technik für die Untersuchungen weicher Filme mit Moduln im kPa- bis MPa-Bereich geeignet ist, wurde die SIEBIMM-Methode in dieser Arbeit für die Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften der PEM benutzt, deren E-Moduln im GPa-Bereich liegen.

Die hier beschriebenen Methoden wurden von vielen Forschungsgruppen angewendet, um die physikalischen bzw. mechanischen Eigenschaften dünner Filme zu untersuchen. Die Ellipsometrie ist z. B. eine Standardmethode für die Bestimmung der Schichtdicken von PEM^{32, 51, 54, 116-119} sowie AFM eine Standardmethode für die Untersuchung von Oberflächeneigenschaften von PEM darstellt.^{36, 53, 120-122} Andere Gruppen, wie die von J.-C. Voegel, P. Schaaf und Mitarbeitern^{30, 58} sowie die von C. Picart²⁴ und auch von F. Caruso¹²³ haben das Schichtwachstum von PEM mittels QCM-D-Technik untersucht. Die UV-Vis-Spektroskopie wurde z. B. in der Gruppe von A. Laschewsky verwendet, um die Reaktionskinetik der Quervernetzung von PEM zu verfolgen¹⁵ bzw. in den Gruppen von A. Fery¹²⁴ und F. Caruso¹²³ um den Aufbauprozess von Multilagen zu kontrollieren. In der Gruppe von F. Caruso wurde diese Methode ebenfalls verwendet, um die Menge eines der beiden Polyanionen im gemischten PE-Film zu bestimmen.³² Mittels FTIR-Spektroskopie wurde in der Gruppe von J.-C. Voegel, P. Schaaf und Mitarbeitern die Filmzusammensetzung untersucht.^{35, 119} Die Colloidal-Probe-Technik und die SIEBIMM-Methode gehören zu den oft angewendeten Verfahren, um die mechanischen Eigenschaften von PEM zu untersuchen. In der Gruppe von C. Picart wurden z. B. mit Hilfe der AFM mit einer kolloidalen Sonde die Elastizitätsmoduln der Filme in Abhängigkeit der Konzentration eines Quervernetzers bestimmt, um später den Einfluss

der Steifigkeit dieser Filme auf die Zelladhäsion zu untersuchen.¹²⁵ In der gleichen Gruppe wurden mit dieser Technik durch Veränderung der ionischen Querverbindungen die E-Moduln von verschiedenen PE-Systemen untersucht.²⁴ Die mechanischen Untersuchungen von PEM mittels der Kraftspektroskopie wurden ebenfalls in den Gruppen von K. Glinel¹²¹ oder auch von J.-C. Voegel und P. Schaaf¹²⁶ durchgeführt. Mit der Bestimmung des Elastizitätsmoduls von PEM nach SIEBIMM-Methode haben sich unter anderen die Gruppen von C. Stafford,^{107, 127, 128} von R. Cohen und M. Rubner^{29, 108, 129} und auch die von E. Cranston¹³⁰ beschäftigt.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Materialien

3.1.1 Polyelektrolyte und Polymere

Die verwendeten PE für den Aufbau von Multilagen wurden von der Firma Sigma-Aldrich erworben und sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Polyethylenimin wurde als 50 wt% wässrige Lösung, alle anderen PE als Feststoffe bezogen. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt.

Tabelle 3.1: Verwendete Polyelektrolyte

Polyelektrolyt	Abkürzung	M _w in kDa
Polystyrolsulfonat	PSS	70
Polyacrylsäure	PAA	5,1
Polyglutaminsäure	PGA	15
Polyallylaminhydrochlorid	PAH	56
Polyethylenimin, verzweigt	PEI	25 und 750

Die für die Herstellung von Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) (siehe 3.2.1) benötigten Ausgangspolymere, das zähflüssige PDMS Vorpolymer (Sylgard 184 A) und der dazugehörige flüssige Silanvernetzer (Sylgard 184 B) wurden von der Firma Dow Corning bezogen. In Abb. 3.1 sind die entsprechenden Strukturformeln aufgeführt.

Einzelne PE-Lösungen wurden mit NaCl (99,8%, Sigma Aldrich) hergestellt. Für die Einstellung der pH-Werte der PE-Lösungen wurden NaOH und HCl der Firma Grüssing GmbH Analytika verwendet.

Zur Reinigung der Substrate wurde Isopropanol mit analytischem Reinheitsgrad, NH₃ (25% in Lösung) und H₂O₂ (30% in Lösung) der Firma Merck eingesetzt.

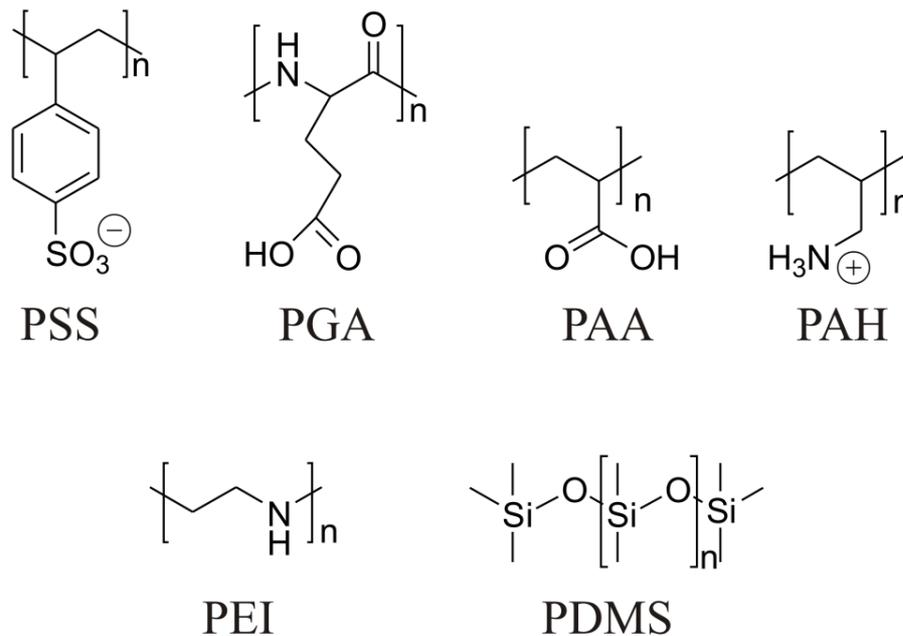


Abb. 3.1: Strukturformeln der verwendeten Polyelektrolyte und Polymere.

3.1.2 Substrate und Objektträger

Si-Wafer (CrysTec) und PDMS-Streifen (Herstellung siehe 3.2.1) dienen als Substrate für den Schichtaufbau der PEM. Für die UV-VIS Messungen wurden die PE-Filme auf Quarzglas (QSIL AG) adsorbiert.

Objektträger aus Glas wurden für die Messungen am Lichtmikroskop verwendet. In der Universitätswerkstatt hergestellte Streckanlage (Abb. 3.2) wurde zur Faltenherstellung auf PDMS benutzt.

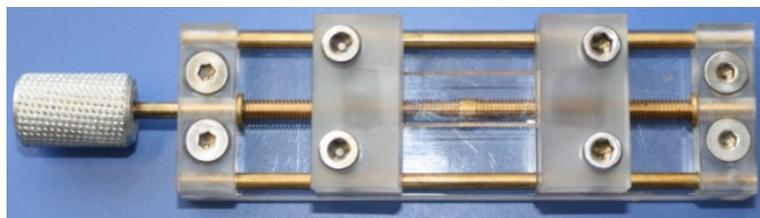


Abb. 3.2: Streckanlage zur Faltenherstellung.

Für die Reinigung der PE-Lösungen wurden Spritzenfilter der Firma Roth mit der Porengröße 45 µm (Ø 33 mm) verwendet. Die Spraydosen „AirBoy“ (Roth) bzw.

Pumpzerstäuberflaschen (Migge Labor Bedarf, neoLAB) wurden zur Auftragung der PE-Schichten benutzt.

3.2 Probenpräparation

3.2.1 Herstellung von PDMS

Die Herstellung von Poly(dimethylsiloxan) erfolgt durch die Additionsreaktion von Silangruppen (Si-H) eines Vernetzermoleküls Methylhydrosilans (Sylgard 184 B) mit den Vinylgruppen eines linearen PDMS-Vorpolymers (Sylgard 184 A).¹³¹ Die Reaktion wird über einen, im Quervernetzer enthaltenen Platin-Katalysator initiiert (platinkatalysierte Hydrosilation).^{132, 133}

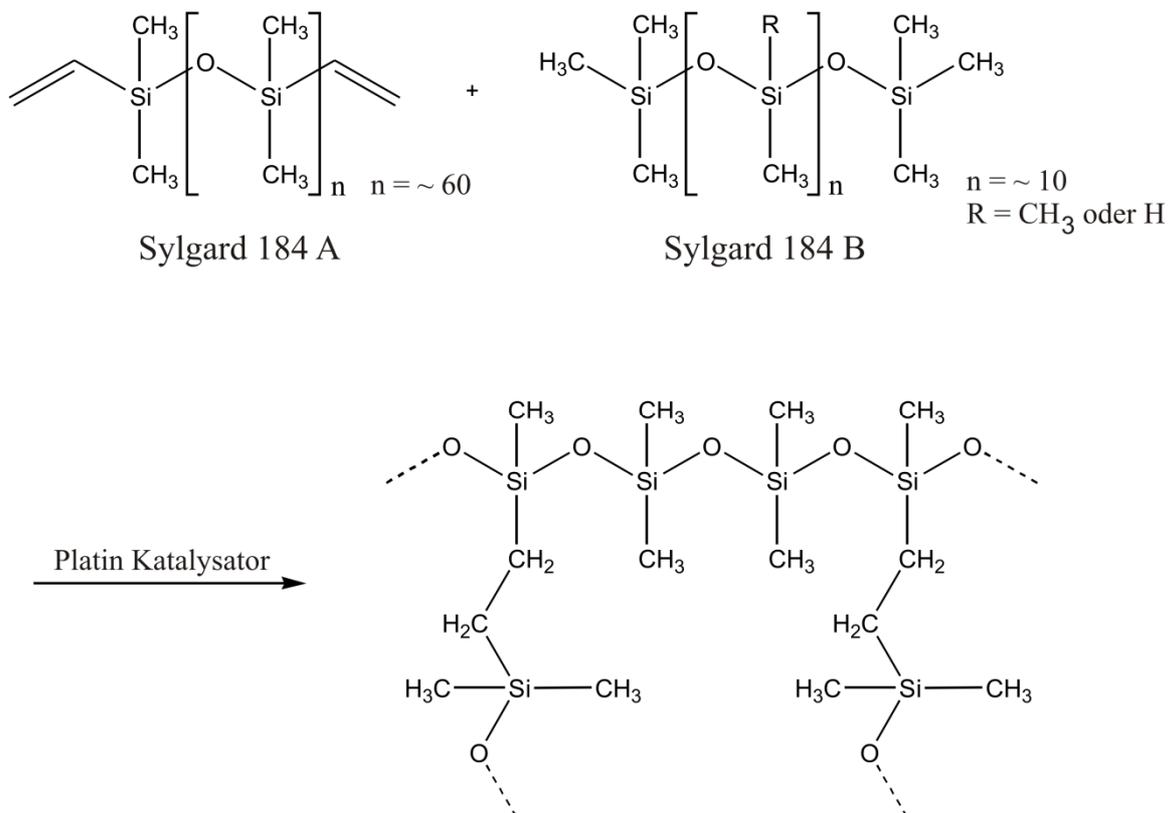


Abb. 3.3: Strukturformel der beiden Monomere und das Vernetzungsmechanismus zur Herstellung von PDMS. Reproduziert aus¹³¹

Zuerst werden der Quervernetzer und das Vorpholymer in einem Massenverhältniss von 1:10 in einem Becherglas für ca. 15 min mit einem Magnetrührer gerührt und in einer eben ausgerichteten Glaspetrishale gleichmäßig verteilt.¹³⁴ Zum Vermeiden des Anhaftens des PDMS auf dem Glas, wurde die Petrischale zuvor silanisiert.^{135, 136} Danach wurde die Petrischale zum Entgasen des Gemisches über Nacht stehen gelassen und anschließend zum Aushärten des PDMS für 3 Stunden bei 60°C in einen Heizofen gestellt. Das quervernetzte Polymer wurde in Streifen (0,6 cm x 3,0 cm) geschnitten und als Substrat für die Messungen der mechanischen Eigenschaften der PEM benutzt.

3.2.2 Oberflächenmodifizierung von PDMS

Das Poly(dimethylsiloxan) hat eine geringe freie Oberflächenenergie ($19,9 \text{ mJ/m}^2$)¹³⁷ und lässt sich deshalb schlecht mit wässrigen PE-Lösungen benetzen. Für die Adsorption der PEM auf dem PDMS-Substrat, musste deshalb dessen Oberfläche zuerst hydrophilisiert werden. Dafür wurden die frisch hergestellten PDMS-Streifen in einem Plasmaofen unter Verwendung von Luftplasma oxidiert (Abb. 3.4).

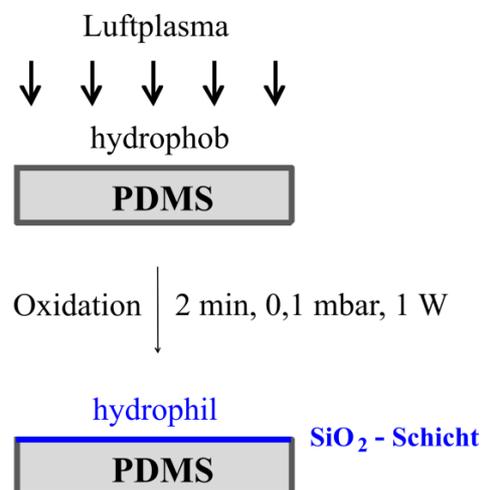


Abb. 3.4: Der verwendete Plasmaofen (links) und die schematische Darstellung einer Hydrophilisierung der Oberfläche des PDMS durch Luftplasma (rechts).

Infolge der Plasmabehandlung bildet sich auf der Oberfläche des PDMS eine glasähnliche SiO₂-Schicht aus. Für die Bestimmung der elastischen Eigenschaften der PEM auf dem PDMS ist es wichtig, dass die erzeugte SiO₂-Schicht sehr dünn ist, um den Einfluss dieser

Schicht auf die Wellenlänge der Filme und somit auf deren E-Modul zu minimieren. Die Intensität und die Dauer der Plasmabehandlung wurden deshalb gering gehalten, die PDMS Streifen wurden für 2 min mit einer Leistung von 1 W und einem Prozessdruck von 0,1 mbar oxidiert.

3.2.3 Herstellung und Auftragung von Polyelektrolyt-Lösungen

Die PE-Lösungen wurden mit Millipore Wasser (18,2 M Ω cm) mit einer Konzentration von 1 mg/ml (PEI, PAH, PSS und PAA) und 0,733 mg/ml (PGA) und je nach Experiment mit NaCl (0,05 M oder 0,15 M) angesetzt. Die PEI-Lösung wurde jeweils ohne Salz hergestellt. Der pH-Wert der Lösungen wurde mittels Zugabe von Salzsäure oder Natronlauge eingestellt. Die PAA-Lösungen wurden stets mit einem pH-Wert von 3,5 verwendet. Die für den Aufbau der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme verwendeten Polyelektrolytlösungen wurden jeweils mit 0,15 M NaCl angesetzt und hatten einen pH-Wert von 7,4. Das Millipore Wasser wurde in diesem Fall ebenfalls mit 0,15 M NaCl angesetzt und auf einen pH-Wert von 7,4 eingestellt. Alle PE-Lösungen wurden filtriert verwendet.

Für die Substratpräparation wurden polierte Si-Wafer (20 mm x 15 mm, d = 525 μ m), Quarzglas (25 mm x 12 mm) und PDMS Streifen (10 mm x 40 mm, d = 2 mm) verwendet. Das PDMS wurde nach dem Oxidieren mit Luftplasma zum Auftragen der PE-Lösungen verwendet. Die Si-Wafer und Quarzgläser wurden zuerst mit der RCA - Methode nach W. Kern und D. Puotinen¹³⁸ gereinigt, um diese von Staub, Schmutz und organischen Resten zu säubern. Dazu wurden die Substrate zuerst in einem 1:1-Gemisch aus Wasser und Isopropanol für 15 Minuten mit Ultraschall behandelt. Im zweiten Reinigungsschritt wurden die Substrate in einem Bad bestehend aus 5:1:1-Lösung aus Wasser, Wasserstoffperoxid und flüssigem Ammoniak für ca. 10 Minuten bei 70°C gekocht. Vor dem Beschichten mit PE-Lösungen wurden alle Substrate für 20 Minuten in eine PEI-Lösung getaucht. Anschließend wurde mit Wasser gespült. Diese positiv geladene PE-Schicht dient als Precursor-Schicht¹²², auf die abwechselnd das jeweilige Polyanion (PA) und Polykation (PK) aufgesprüht wurden.

Zum Auftragen der PE-Lösungen wurden die Substrate in einer Haltevorrichtung vertikal fixiert. Nun konnte abwechselnd das jeweilige PK und PA mittels Sprüh-

Adsorptionsmethode (Spraycoating) aufgetragen werden. Dabei wurde, beginnend mit dem Polyanion, aus einer ca. 10 Zentimeter Entfernung jeweils 10 Sekunden mit einer Spraydose gesprüht (mit Pumpzerstäuberflasche 2 Pumpstöße der Lösung auf das Substrat gerichtet), 10 Sekunden gewartet und anschließend 5 Sekunden mit Wasser gespült, um überschüssige PE abzuwaschen. Dann erfolgte die Aufbringung der nächsten Schicht mit dem entgegengesetzt geladenem PE auf die gleiche Weise. Diese Schritte wurden solange wiederholt, bis die gewünschte Lagenzahl bzw. Schichtdicke erreicht war. Anschließend wurden die Substrate unter einem Stickstoffstrom getrocknet.

3.2.4 Faltenbildung

Zur Faltenherstellung wurden mit PEM beschichtete PDMS-Streifen in der Universitätswerkstatt hergestellten Streckanlage (siehe Abb. 3.2) eingespannt und um 10% ihrer Länge uniaxial gedehnt (Abb. 3.5).

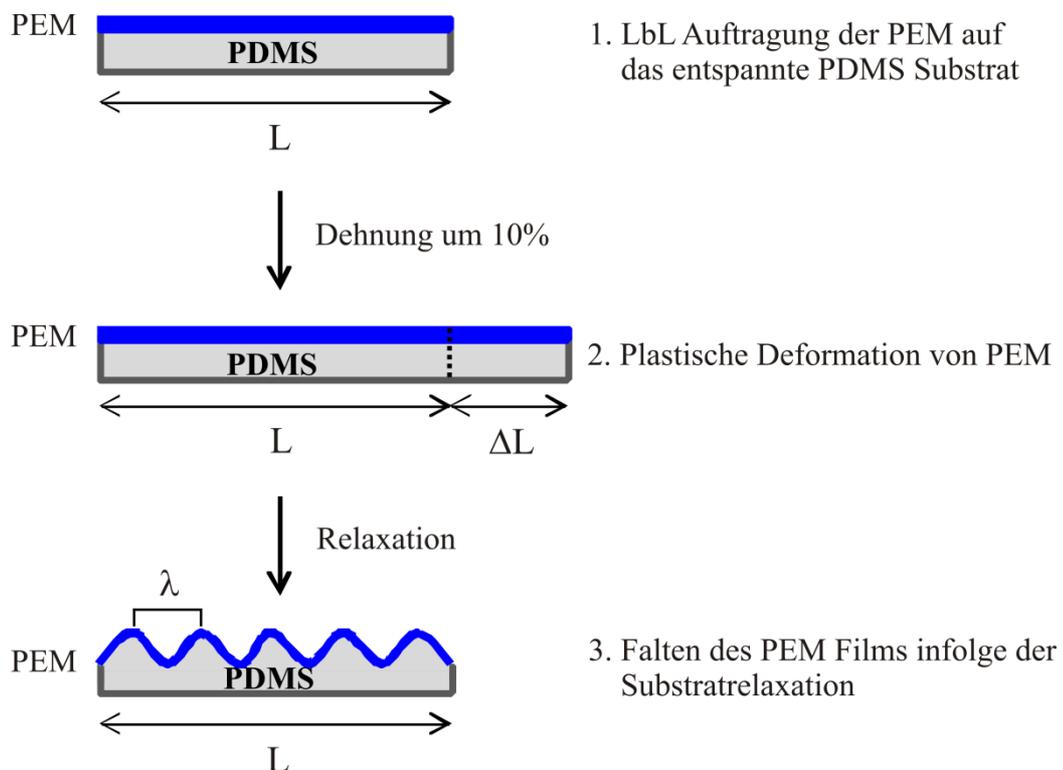


Abb. 3.5: Schema der Faltenherstellung.

Nach ca. 15 Minuten wurden die Substrate wieder entspannt. Während sich das Substrat nach der Relaxation wieder in seinen Ausgangszustand zurückzieht, wird der harte Film plastisch verformt und es entstehen Falten (engl.: *wrinkles*) (siehe 2.2.8).

3.3 Methoden zur Probencharakterisierung

3.3.1 Schichtdickenbestimmung der PEM auf Si-Wafer und PDMS via Ellipsometrie

Die Schichtdicke der PEM auf Si-Wafer und PDMS wurde mit einem spektroskopischen Ellipsometer (SEresearch 850, Sentech Instruments GmbH, Deutschland) bestimmt. Auf Si-Wafer wurden die Messungen jeweils bei einem Reflexionswinkel von 70° im Wellenlängenbereich von 400 – 800 nm durchgeführt. Auf PDMS wurde bei einem Reflexionswinkel von 40° in einem Wellenlängenbereich zwischen 400 und 700 nm gemessen. Die erhaltenen Daten (Ellipsometerwinkel Ψ und Δ) wurden mit dem Programm PModell (SpectraRay I) ausgewertet. Die Berechnung der Schichtdicke erfolgte durch die Anpassung der theoretischen Parameter an die experimentell ermittelten Daten.

3.3.2 Untersuchung des Schichtwachstums der PEM via QCM-D

Die Untersuchung des Schichtwachstums der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme mittels QCM-D Technik wurde in der Gruppe von Prof. Pierre Schaaf an der Universität von Strasbourg (ICS, CNRS) durchgeführt. Die Durchführung der Messungen erfolgte an einem Q-Sense D 300 Gerät der Q-Sense AB (Göteborg, Schweden). Während der Messungen wurden die Resonanzfrequenzen der mit Gold beschichteten Quarzsensoren sowie die Dissipationsfaktoren bei vier verschiedenen Frequenzen (der Grundschiwingung bei 5 MHz ($\nu = 1$) und der dritten ($\nu = 3$), fünften ($\nu = 5$) und siebten ($\nu = 7$) Oberschiwingung entsprechend 15, 25 und 35 MHz) verfolgt. Dafür wurden die Sensoren schichtweise mit PE beschichtet und die Änderung der Resonanzfrequenz und Dämpfung gemessen.

Die Beschichtung mit PE erfolgte durch das Einführen der PE-Lösungen in die Messzelle (Innenvolumen von 100 μ L). Um eine gleichbleibende Ladungsdichte auf der

Goldoberfläche zu erzeugen, wurden die Quarzsensoren zuerst 5 min lang mit einer 0,5 mL PEI Lösung beschichtet. Danach wurden die Kristalle 5 min mit einer 0,15 M NaCl Lösung gewaschen. Die gleiche Prozedur wurde für die Beschichtung der Sensoren mit Polyanionlösung durch Einführung von 0,5 mL der (PGA_x, PSS_{1-x})-Lösung bzw. mit Polykationlösung durch die Einführung von 0,5 mL der PAH-Lösung verwendet.

3.3.3 Bestimmung der Oberflächenrauigkeit und Morphologie der PEM via Rasterkraftmikroskopie

Die Untersuchung der Oberflächen der PEM auf ihre topographische Eigenschaften erfolgte mit einem Rasterkraftmikroskop (DI Dimension 3100 Metrology, Veeco Instruments, USA). Die Messungen wurden im *Tapping Mode* durchgeführt und es wurden Si₃N₄ Cantilever (Olympus) mit einer Federkonstante von 43,0-63,8 N/m verwendet. Die Bearbeitung der Bilder und die Auswertung der Oberflächenrauigkeit wurden mit dem Programm NanoScope 7.30 durchgeführt. Die Überarbeitung der Bilder erfolgte jeweils durch die Ausführung der Funktionen *Plane Fit* im XY-Modus und *Flatten* der 1. Ordnung.

3.3.4 Wellenlängenbestimmung der PEM via Lichtmikroskopie

Die Aufnahme der Falten der PEM erfolgte mit dem Zeiss Axiovert 200 Mikroskop (Zeiss, Jena). Die Bilder wurden jeweils mit einem Zeiss Achroplan 20 ×/0,45 Objektiv mit einer 2,5-fachen Vergrößerung aufgenommen. Die Proben wurden an zahlreichen verschiedenen Stellen vermessen. Die Aufnahmen der Falten wurden verwendet, um schließlich die Wellenlängen der Falten zu berechnen. Die Auswertung der Bilder wurde mit dem Programm ImageJ durchgeführt. Es wurden für jede Probe fünf Ausschnitte aus den Aufnahmen ausgewählt und als XY-Werte gespeichert. Danach wurden die Daten mit dem Programm Origin weiter bearbeitet und die Wellenlänge berechnet.

3.3.5 Bestimmung der Filmzusammensetzung der PEM mittels UV-Vis-Spektroskopie

Mit einem UV-Vis Spektrometer (Lambda 19, Perkin Elmer, Deutschland) wurde der PSS-Anteil in (PAH/PAA-PSS)-Filmen gemessen. Dafür wurden die PEM mit verschiedenem Anteil an PSS in der Lösung auf einem Quarzglas adsorbiert und in einem Wellenlängenbereich von 190-400 nm vermessen. Als Referenz wurde ein mittels der RCA-Methode gereinigtes Quarzglas benutzt. PSS zeigt zwei Signale bei 192 nm und 223 nm. Die Intensität dieser Signale ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz proportional der Konzentration von PSS im Film (siehe Formel (2.32)). Zuerst wurde der PAH/PSS-Film vermessen und die Intensität der beiden Peaks bestimmt. Diese Intensität entspricht also 100% PSS-Massenanteil im Film. Danach wurden alle anderen Filme vermessen und über den Dreisatz der entsprechende Massenanteil von PSS im Film ausgerechnet.

3.3.6 Bestimmung der Filmzusammensetzung der PEM mittels ATR-FTIR-Spektroskopie

Die FTIR Spektroskopie wurde verwendet um die relative Zusammensetzung der Polyanionen im (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Film als Funktion des molaren Anteiles der PGA Monomere in der Polyanionlösung zu bestimmen. Die Experimente wurden an einem Vertex 70 Spektrometer (Bruker, Germany) mit einem DTGS Detektor in der Gruppe von Prof. Pierre Schaaf an der Universität von Strasbourg (ICS, CNRS) durchgeführt. Die Spektren der PEM wurden im ATR-Modus mit einem 45° trapezförmigen ZnSe-Kristall als Reflexionselement (6 Reflexionen, Größe 72 × 10 × 6 mm³) in einer ATR-Zelle (GRASEBY-SPECAC, England) gemessen. Die Spektren des unbeschichteten ZnSe-Kristalls (Referenz) und der Proben wurden mit einem handelsüblichen Bruker OPUS/IR Programm aufgenommen. Dabei wurden 128 Interferogramme im Bereich von 800 bis 4000 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ gesammelt. Für die Messung wurde der ZnSe Kristall mit PEM mittels der oben beschriebenen Spraycoating-Methode beschichtet. Alle Spektren wurden mit dem ZnSe-Kristall im Kontakt mit Luft aufgenommen.

3.3.7 Bestimmung des Elastizitätsmoduls der PEM mittels Colloidal-Probe-Technik

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme erfolgte durch Messungen der Kraft-Abstands-Kurven mittels der Colloidal-Probe-Technik.^{102, 139} Unter Umgebungsbedingungen wurden die Kraft-Kurven mit einem Nanowizard AFM (JPK Instrument, Berlin) detektiert. Für die Messung wurde ein spitzenloser Cantilever (NSC12, Micromash, USA) mit einer Federkonstante k von 0,257 N/m verwendet, an dem eine Sonde (Si-colloidal probe, Bang laboratories, USA) mit einem Radius R von 3,4 μm angebracht wurde. Die wurde mit der Thermal-Noise-Methode (Hutter und Bechhofer)¹⁴⁰ bestimmt.

Die Messungen wurden an dicken Filmen (> 500 nm) durchgeführt, um den Einfluss des Substrates zu verringern.¹⁴¹ Die Eindringtiefe hat die 10% der Filmschichtdicke nicht überstiegen, wodurch der Substrateinfluss vernachlässigt werden kann.¹⁴² Um den E-Modul zu bestimmen, wurden die Proben an verschiedenen Positionen mit einem Kraft-Abbildungsmodus (engl.: *force-mapping mode*) vermessen. Die Messungen wurden an 20 verschiedenen Positionen auf der Oberfläche eines digitalen $100\mu\text{m}^2$ Netz durchgeführt. Die Kraft-Abstands-Kurven wurden mit einer JPK Image Processing Software analysiert. Um den E-Modul zu bestimmen, wurden die Kraft-Abstands- in die Kraft-Deformations-Kurven durch das Abziehen der Cantileverauslenkung von der Piezoposition umgewandelt.¹⁰⁰

$$\delta = D - \frac{F}{k} \quad (3.1)$$

Der Elastizitätsmodul wurde durch das Anfitzen der Annäherungskurven der Kraft-Deformations-Kurven mit dem Hertz-Modell bestimmt.¹⁰⁶ In der Gleichung (2.44) ist das Verhältnis zwischen E-Modul, Kraft und Deformation nach diesem Modell gegeben.

Um den Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die mechanischen Eigenschaften der Filme zu untersuchen, wurde die Colloidal-Probe-Technik in einer Luftfeuchtigkeitszelle angewendet (Asylum MFP 3D AFM). Die Einstellung und die Erhaltung der benötigten Luftfeuchtigkeit erfolgten durch die Injektion einer gesättigten Salzlösung in die Zelle.

Im Temperaturbereich von 20-25°C konnten so die relativen Luftfeuchtigkeiten von 84-85% (KCl_{sat}), 33% ($\text{MgCl}_2_{\text{sat}}$) und 8-9% (KOH_{sat}) eingestellt werden. Eine Übersicht über die Luftfeuchtigkeiten bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Salztypen findet man z.B. bei Greenspan oder Young.^{143, 144}

Die Luftfeuchtigkeitszelle (Abb. 3.6) enthält einen Sensor, der die relative Luftfeuchtigkeit und die Temperatur innerhalb der Zelle registriert und diese zum AFM-Kontroller sendet. Die Luftfeuchtigkeit wird dabei als Funktion der Zeit aufgetragen.¹⁴⁵ Nach Einstellung der benötigten Luftfeuchtigkeit wurden die Kraft-Abstands-Kurven aufgenommen.



Abb. 3.6: Darstellung einer Luftfeuchtigkeitszelle.¹⁴⁵

Es wurden spitzenlose Cantilever (NSC12, Micromash, USA, $k = 0,25$ und $0,77$ N/m) mit Sonden der Radien von $3,4 \mu\text{m}$ und $2,3 \mu\text{m}$ verwendet. Die Cantilever wurden mit der Thermal-Noise-Methode von Hutter und Bechhofer kalibriert.¹⁴⁰ Die Datenanalyse wurde mit einem Asylum MFP 3D build-in Programm (Version 10102010) für die Nanoindentierung durchgeführt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das folgende Kapitel befasst sich zunächst mit der Untersuchung des Schichtaufbaus und der Oberflächentopographie verschiedener Polyelektrolytfilme. Dabei wurden sowohl Ein-Komponenten- als auch Misch-Komponenten-Systeme charakterisiert. Dann wurde die Filmzusammensetzung von Misch-Systemen bestimmt. An einem ausgewählten Misch-System wurde außerdem eine mechanische und kalorimetrische Charakterisierung durchgeführt.

4.1 Untersuchung des Schichtaufbaus der PEM

Die Kenntnis der Schichtdicken von PEM ist für die meisten Untersuchungen, die in diesem Kapitel beschrieben werden, unverzichtbar. Deshalb sollen an dieser Stelle die ellipsometrischen Modelle vorgestellt werden, die für die Bestimmung der Schichtdicken von PEM sowohl auf Si-Wafer als auch auf PDMS verwendet wurden.

Bei der Bestimmung der Schichtdicken von PEM auf Si-Wafer wird zuerst die Siliziumoxidschicht eines Siliziumwafers (reflektierendes Substrat) zwischen Luft und Silizium vermessen ($d_{SiO_2} = 1,3$ nm) und mit einem entsprechenden Modell für Silizium, Siliziumoxid und Luft angepasst. Danach wird die Schichtdicke des Polymerfilmes auf dem Siliziumsubstrat vermessen. Als Modell zum Fitten wurde ein optisches Vier-Schichtmodell bestehend aus Silizium als erste Schicht ($n = 3,89$), einer anschließenden natürlichen Siliziumoxidschicht, dessen Schichtdicke vorher bestimmt wurde ($n = 1,46$), einem darüber liegenden Polyelektrolytfilm ($n = 1,55$) und der Luft als letzte Schicht ($n = 1,00$) verwendet (Abb. 4.1). Der für den PEM-Film ermittelte Brechungsindex stimmt sehr gut mit Literatur überein.¹⁰⁸

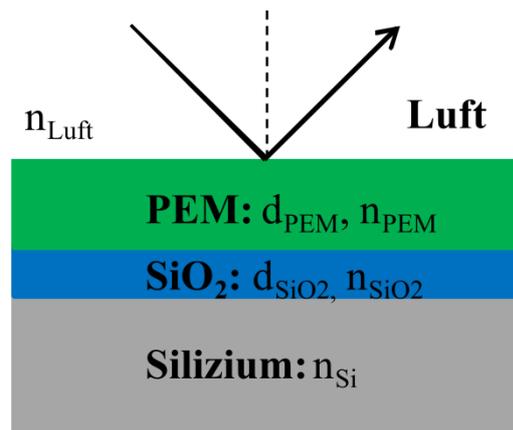


Abb. 4.1: Vier-Schichtmodell mit Materialparametern zum Anfitten der gemessenen ellipsometrischen Winkel. Die Schichtdicke und der Brechungsindex der Multilagen wurden angefitet, alle anderen Parameter wurden festgehalten.

Bei der Bestimmung der Schichtdicken von PEM auf PDMS erfolgte das Anfitten der Parameter mit dem Cauchy-Modell¹⁰⁸ mit Schicht 1, hydrophilisiertes PDMS Substrat ($n = 1,41$), Schicht 2, PEM-Film ($n = 1,52$) und Schicht 3, Luft ($n = 1,00$) (Abb. 4.2). Dabei wurde zuerst der Brechungsindex des hydrophilisierten PDMS Substrates bestimmt, indem der unbeschichtete PDMS-Streifen vermessen und mit dem Cauchy-Modell¹⁴⁶ angefitet wurde. Nolte *et al.* berichteten den gleichen Wert für den Brechungsindex von PDMS.¹⁰⁸ Für den Brechungsindex des PEM-Filmes wurde bei Ott *et al.*¹⁵ der gleiche Wert veröffentlicht.

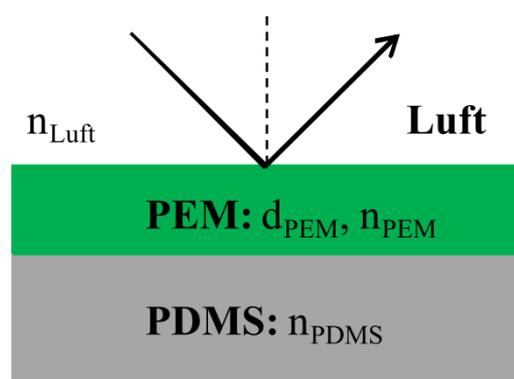


Abb. 4.2: Drei-Schichtmodell mit Materialparametern zur Bestimmung der Filmschichtdicke auf PDMS. Die Schichtdicke und der Brechungsindex der Multilagen wurden angefitet, alle anderen Parameter wurden festgehalten.

In beiden Fällen erfolgte die Vermessung der Proben an drei verschiedenen Stellen, danach wurde der Mittelwert errechnet.

4.1.1 Ein-Komponenten-Systeme

PAH/PSS sowie PAH/PAA gehören als Prototypen für starke und schwache PE zu den am besten charakterisierten PEM-Systemen und dienen in der vorliegenden Arbeit als Referenz. Außerdem sind PSS und PAA die Mischkomponenten von einem später in diesem Kapitel betrachtetem Misch-Komponenten-System.

4.1.1.1 Filmaufbau aus PAH/PSS

Das Schichtwachstum und die Rauigkeit der PAH/PSS-Multilagen wurden mit einer Salzkonzentration von 0,05 M NaCl und ohne Salzzugabe untersucht. Wie bereits oben beschrieben, erfolgte der Aufbau der PEM auf einer Precursorschicht des verzweigten PEI. Diese sogenannte Ankerschicht dient der gleichmäßigen Bedeckung der Substratoberfläche mit der positiven Ladung und sorgt für ein einheitliches Filmwachstum von der ersten Schicht an. Außerdem haben die resultierenden PE-Filme eine viel kleinere Rauigkeit.^{122, 147} In Abb. 4.3 ist die Dicke der PAH/PSS-Filme gegen die Anzahl der Doppellagen aufgetragen. In beiden Fällen erkennt man ein für starke PE typisches lineares Filmwachstum. PAH/PSS-Filme wachsen linear, weil sie eine Schichtstruktur besitzen, bei der jede PE-Schicht jeweils nur die benachbarte Schicht durchdringt.⁶⁹ In der Literatur wird das gleiche Wachstumsverhalten für dieses System beschrieben.^{1, 21, 53, 54, 61, 147} Die Schichtdicke der aus 0,05 M Lösung hergestellten PEM-Filme beträgt nach 100 Doppellagen ($143,8 \pm 0,9$) nm mit einer Dickenzunahme pro Doppelschicht um ($1,43 \pm 0,01$) nm. Die Schichtdicke der ohne zusätzliches Salz aufgebauten PEM-Filme ist mit ($31,1 \pm 0,7$) nm um den Faktor 5 kleiner und die Dickenzunahme pro Doppellage beträgt lediglich ($0,24 \pm 0,04$) nm.

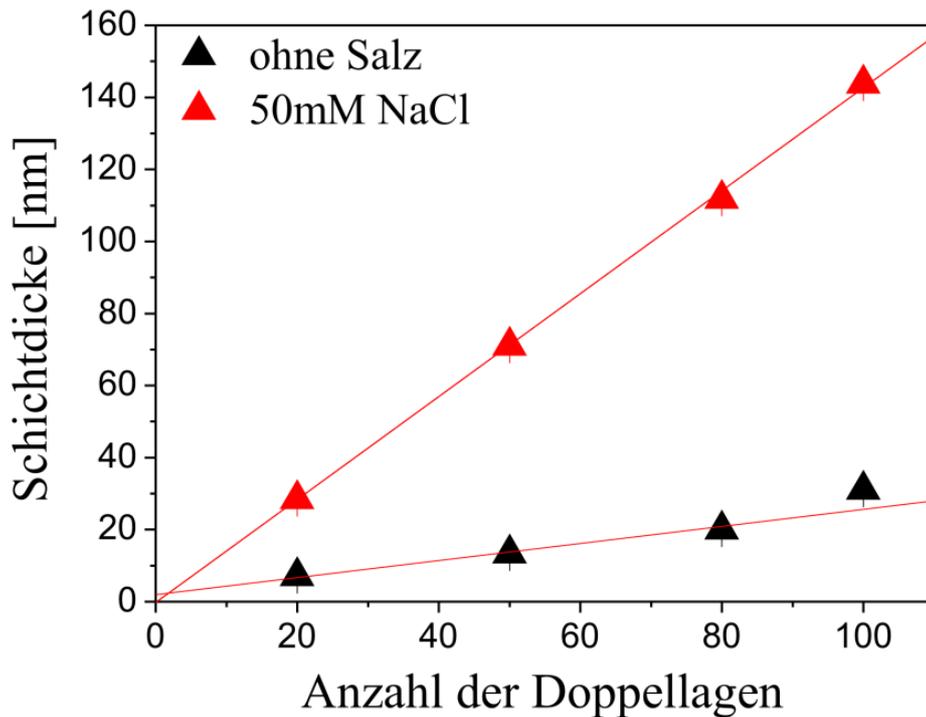


Abb. 4.3: Ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke der PAH/PSS-Filme in Abhängigkeit der Anzahl der Bilagen für zwei verschiedene Salzkonzentrationen.

Die Ergebnisse stimmen mit dem in der Literatur berichteten Schichtwachstum, das unter ähnlichen Adsorptionsbedingungen erfolgte, überein.^{67, 122} Ebenfalls in der Literatur beschrieben ist, die geringe Dickenzunahme von Filmen bei der Adsorption von starken PE aus salzfreien wässrigen Lösungen.^{26, 32, 148} Wie bereits in Abschnitt 2 erläutert, hat die Salzzugabe einen großen Einfluss auf die Konformation der PE in Lösung und somit auf das Schichtwachstum der PEM. Durch Salzzugabe wird die Ionenstärke der PE-Lösungen erhöht, die Ladungen werden dadurch abgeschirmt und die elektrostatische Abstoßung der Kettensegmente untereinander geschwächt. Die PE haben eine geknäulte Struktur und bilden bei Adsorption auf der Oberfläche dickere Schichten aus.^{2, 70, 117}

Abb. 4.4 und Abb. 4.5 zeigen die Rauigkeit der ohne Salz und mit 0,05 mM NaCl aufgebaute PAH/PSS-Filme in Abhängigkeit von der Anzahl an PE-Doppellagen. Mit zunehmender Anzahl an PE-Schichten und demzufolge mit zunehmender Schichtdicke wird die Rauigkeit in beiden Fällen größer. Ohne Salzzugabe aufgebaute Filme zeigen bis zu 80 Doppellagen eine geringe Erhöhung der Oberflächenrauigkeit, die sich nach

weiteren 20 Doppellagen verdoppelt (Abb. 4.4). Die Oberfläche der Schichten aus der 0,05 M NaCl ist inhomogen und deutlich rauer als solche der Schichten aus den Lösungen mit der niedrigen Ionenstärke. In diesem Fall ist ein deutlich höherer Anstieg der Rauigkeit mit der Anzahl an Lagen zu beobachten (Abb. 4.5).

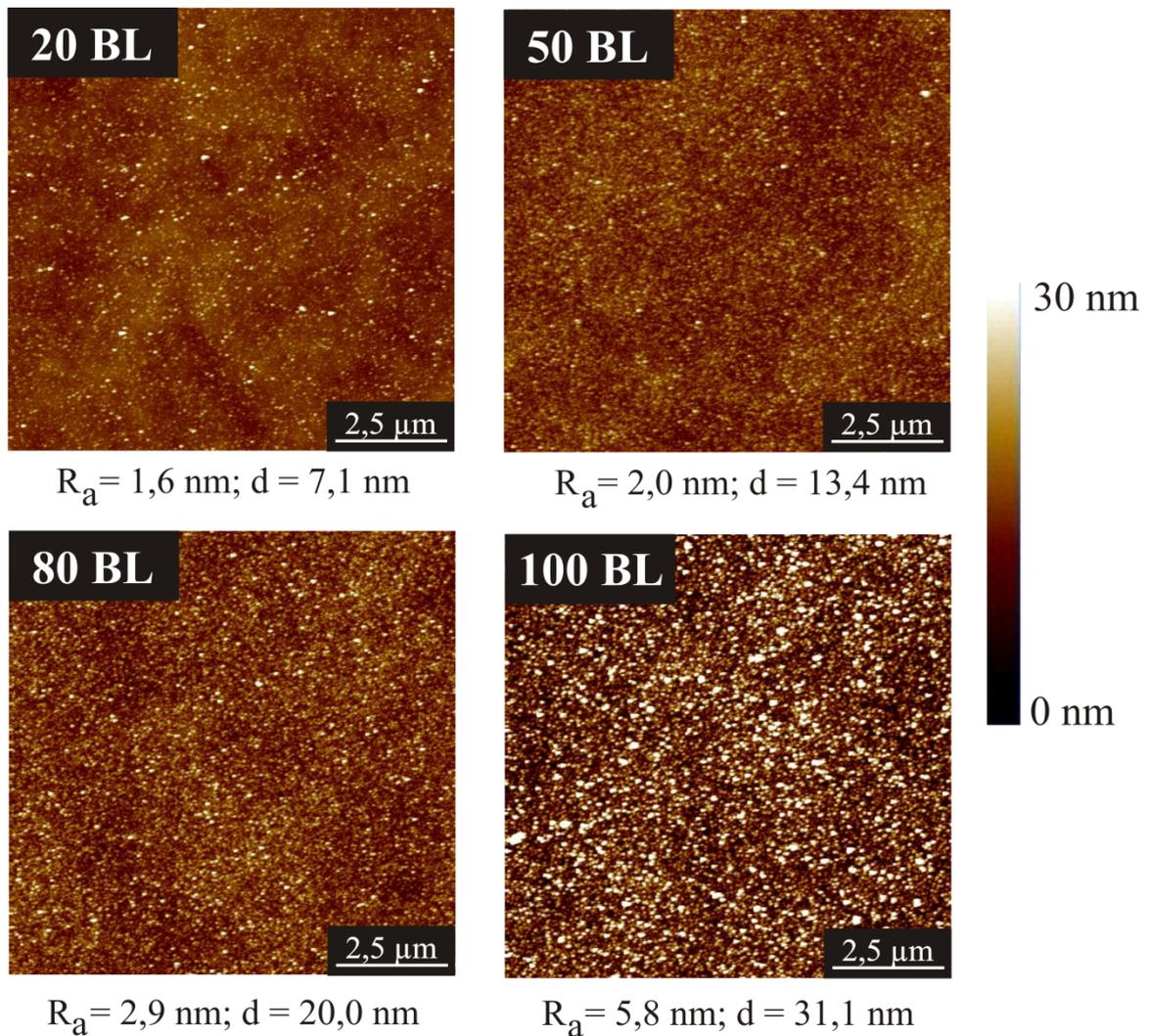


Abb. 4.4: Höhenaufnahmen ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$; $\Delta h = 0 \text{ nm} - 30 \text{ nm}$) der PAH/PSS-Filme mit 20, 50, 80 und 100 Bilagen mit Angabe der Rauigkeit (R_a) und Schichtdicke (d). Die Filme wurden jeweils ohne Salz aufgebaut.

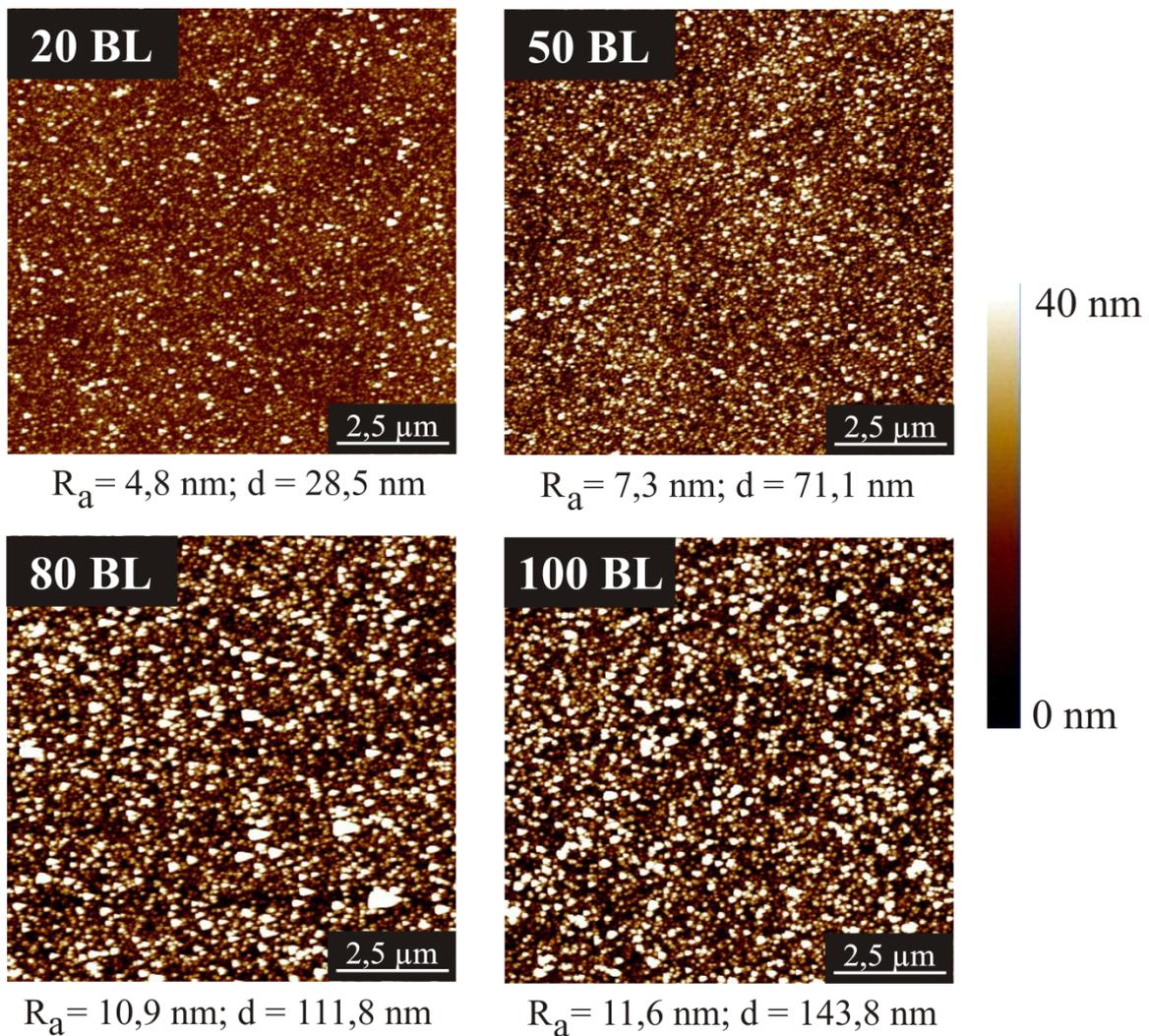


Abb. 4.5: Höhenaufnahmen ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$; $\Delta h = 0 \text{ nm} - 40 \text{ nm}$) der PAH/PSS-Filme mit 20, 50, 80 und 100 Bilagen mit Angabe der Rauigkeit (R_a) und Schichtdicke (d). Die Filme wurden jeweils mit 50 mM NaCl aufgebaut.

Die Abhängigkeit der Rauigkeit von der Anzahl an Schichten und der Salzkonzentration ist in Abb. 4.6 graphisch dargestellt. Ohne zusätzliches Salz hergestellte PE-Filme zeigen einen mäßigen Anstieg der Rauigkeit mit einer Steigung von $(0,03 \pm 0,01)$. Eine um den Faktor 3 größere Zunahme der Rauigkeit mit einer Steigung von $(0,10 \pm 0,01)$ ist dagegen bei den Filmen mit 0,05 M NaCl zu erkennen.

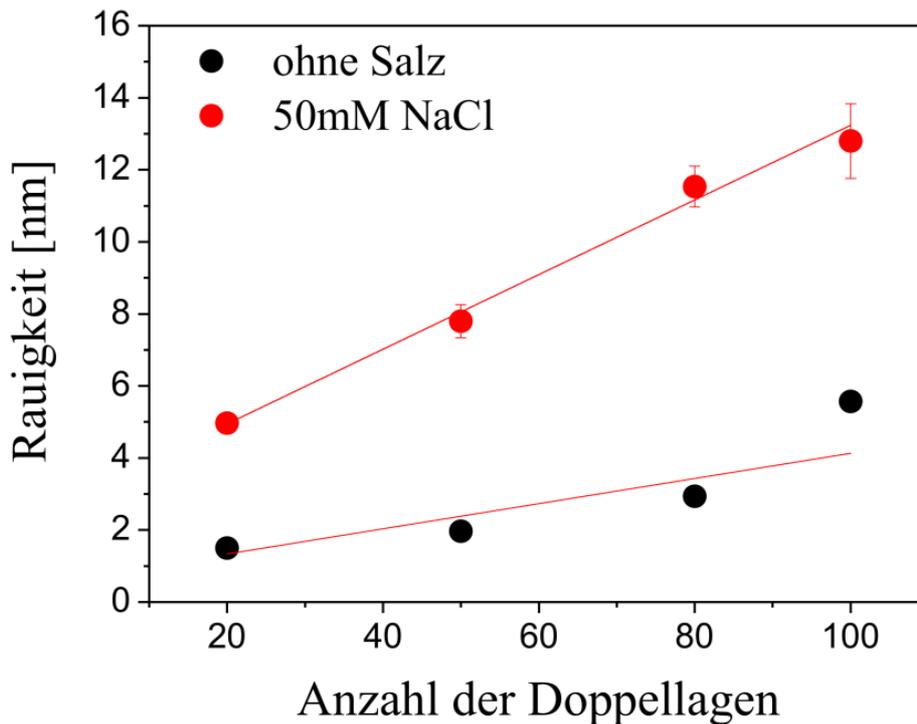


Abb. 4.6: Mittels AFM bestimmte Rauigkeit der PAH/PSS-Filme in Abhängigkeit der Anzahl der Bilagen für zwei verschiedene Salzkonzentrationen.

4.1.1.2 Filmaufbau aus PAH/PAA

Ähnlich wie bei dem PAH/PSS-System erfolgte der Schichtaufbau der PAH/PAA-Filme bei zwei verschiedenen Salzkonzentrationen. Die PAA-Lösungen wurden stets mit einem pH-Wert von 3,5 verwendet. Das Schichtwachstum der PAH/PAA-Filme ohne zusätzliches Salz und mit 0,05 M NaCl wurde in Abhängigkeit der Anzahl an Lagen untersucht (Abb. 4.7). In beiden Fällen ist ein nicht lineares Filmwachstum zu erkennen. Nach 100 Doppellagen beträgt die Schichtdicke der Filme, die ohne Salzzusatz aufgebaut wurden (392 ± 1) nm. Die Schichtdicke der PAH/PAA-Filme mit 0,05 M NaCl ist aufgrund des Abschirmungseffektes durch Salzionen viel größer und beträgt (1072 ± 3) nm. In der Literatur wird für dieses System ein exponentielles Schichtwachstum mit vergleichbaren Werten für die Schichtdicken beschrieben.^{32, 149, 150}

Der Filmaufbau aus PAH/PAA-Schichten führt zu deutlich dickeren Schichten als derjenige aus PAH/PSS-Schichten. PSS ist ein starkes PE und liegt über den gesamten

pH-Bereich geladen vor. PAA dagegen ist ein schwaches PE, sein Dissoziationsgrad hängt vom pH-Wert der Lösung ab. Die Adsorption der PAA-Schichten aus wässrigen Lösungen erfolgte bei einem pH-Wert von 3,5. Unter solchen Bedingungen liegen die Carboxylgruppen entlang der PE-Kette protoniert vor. Dadurch wird die Abstoßung zwischen den geladenen Gruppen entlang der Polymerhauptkette verringert und das PE nimmt eine geknäulte Konformation an. Die Adsorption der PAA-Moleküle mit solcher Konformation an der Oberfläche resultiert in einer großen Anzahl an Schlaufen und führt zu dicken Schichten.^{19, 151, 152}

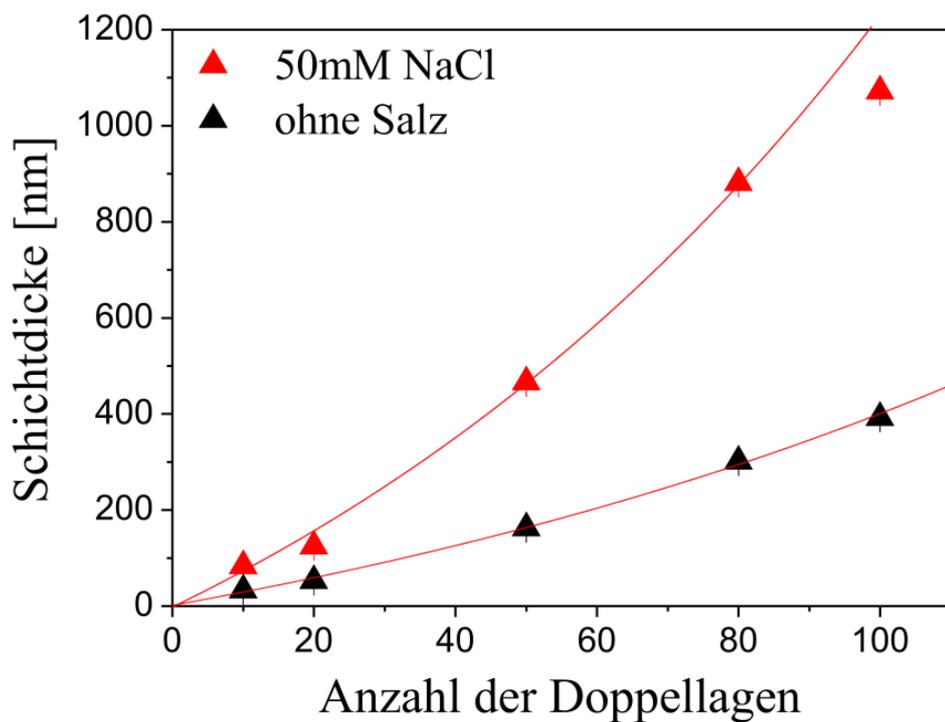


Abb. 4.7: Ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke der PAH/PAA-Filme in Abhängigkeit der Anzahl der Bilagen für zwei verschiedene Salzkonzentrationen.

Die Abbildungen der Oberflächentopographie der PAH/PAA-Filme mit der niedrigen Ionenstärke und mit 0,05 M NaCl sind in Abb. 4.8 und Abb. 4.9 dargestellt. Man erkennt, dass die Morphologie der PAH/PAA-Filme sehr stark von der Ionenstärke abhängt. Die Oberfläche der Filme mit der niedrigen Ionenstärke ist sehr heterogen und rau. Die Rauigkeit wird mit zunehmender Anzahl an Lagen stark erhöht. Nach 20 Bilagen beträgt die Rauigkeit ca. 2 nm und erhöht sich nach 100 Bilagen auf $(42,2 \pm 1,2)$ nm (Abb. 4.8).

Die Oberfläche der Filme mit 0,05 M NaCl bleibt dagegen sehr homogen und glatt mit einer durchgehend niedrigen Rauigkeit von ca. 1 nm (Abb. 4.9).

Die Adsorption der PAA-Ketten an der Substratoberfläche aus Lösungen mit einem pH-Wert von 3,5 führt aufgrund der geknäulten Struktur zu Ausbildung von vielen Schlaufen. Die Oberfläche der PAH/PAA-Filme ist deshalb sehr heterogen mit einer viel höheren Rauigkeit als bei den PAH/PSS-Filmen. In der Literatur wurde gezeigt, dass die Morphologie der PAH/PAA-Multilagungen unter ähnlichen Adsorptionsbedingungen relativ rau und inhomogen sein kann.^{32, 36, 153, 154} Eine ganz andere Situation beobachtet man bei den Filmen mit 0,05 M NaCl. Während die Salzzugabe bei PAH/PSS-Filmen zu Ausbildung einer erhöhten Anzahl an Verschlaufungen und einer hohen Rauigkeit der Filme führt, beobachtet man bei den PAH/PAA-Filmen eine Glättung der Oberfläche. Es gibt Beispiele aus der Literatur, wo die Salzzugabe die Erhöhung der Rauigkeit verhindert oder diese sogar reduziert.^{152, 155} Salzionen führen zum Quellen der PE-Multilage. Die PE-Segmente lösen sich und erlauben die Interdiffusion der Polymere, was zum Glätten der Oberfläche führt.^{75, 156, 157}

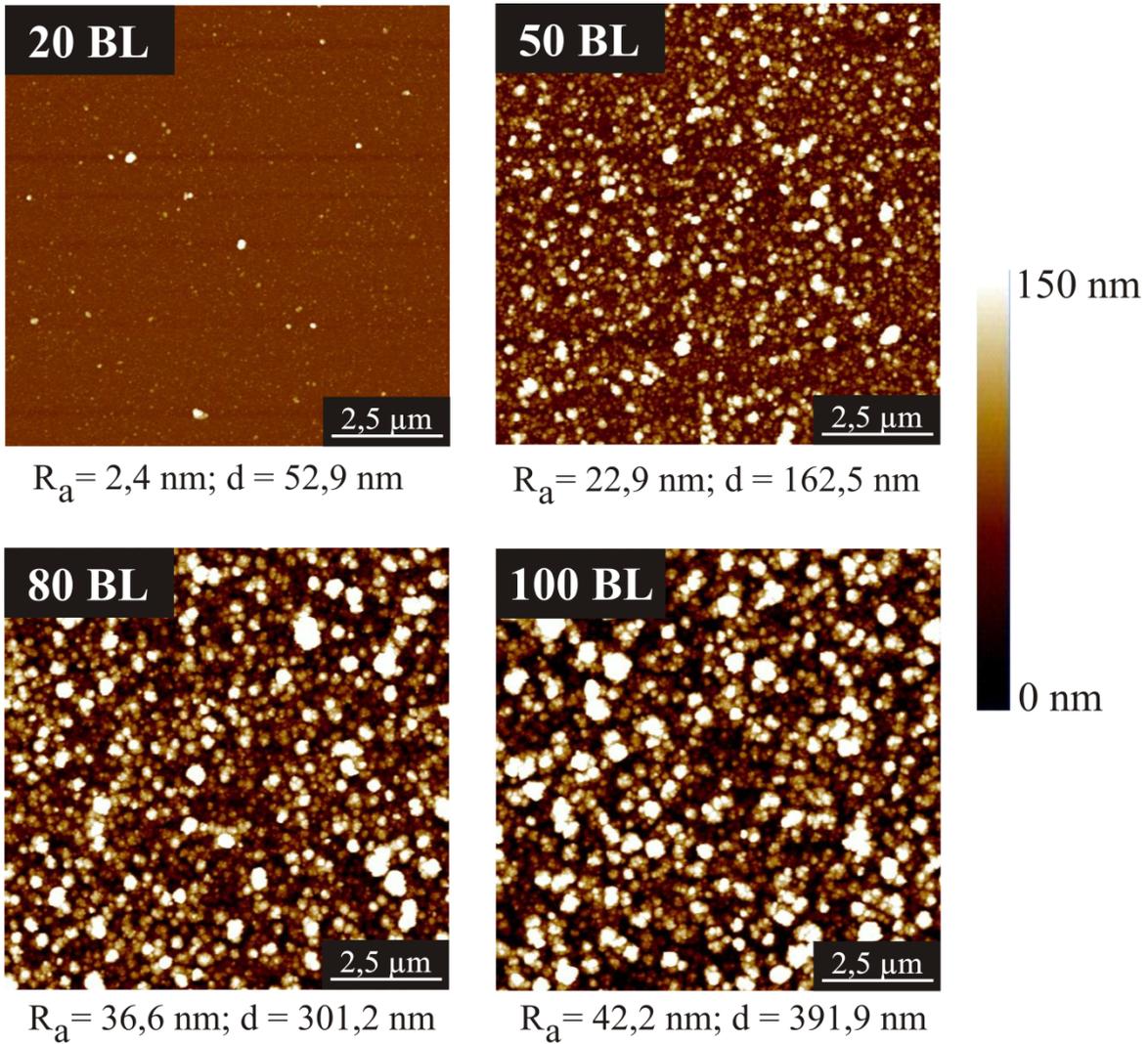


Abb. 4.8: Höhenaufnahmen ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$; $\Delta h = 0 \text{ nm} - 150 \text{ nm}$) der PAH/PAA-Filme mit 20, 50, 80 und 100 Bilagen mit Angabe der Rauigkeit (R_a) und Schichtdicke (d). Die Filme wurden jeweils ohne Salz aufgebaut.

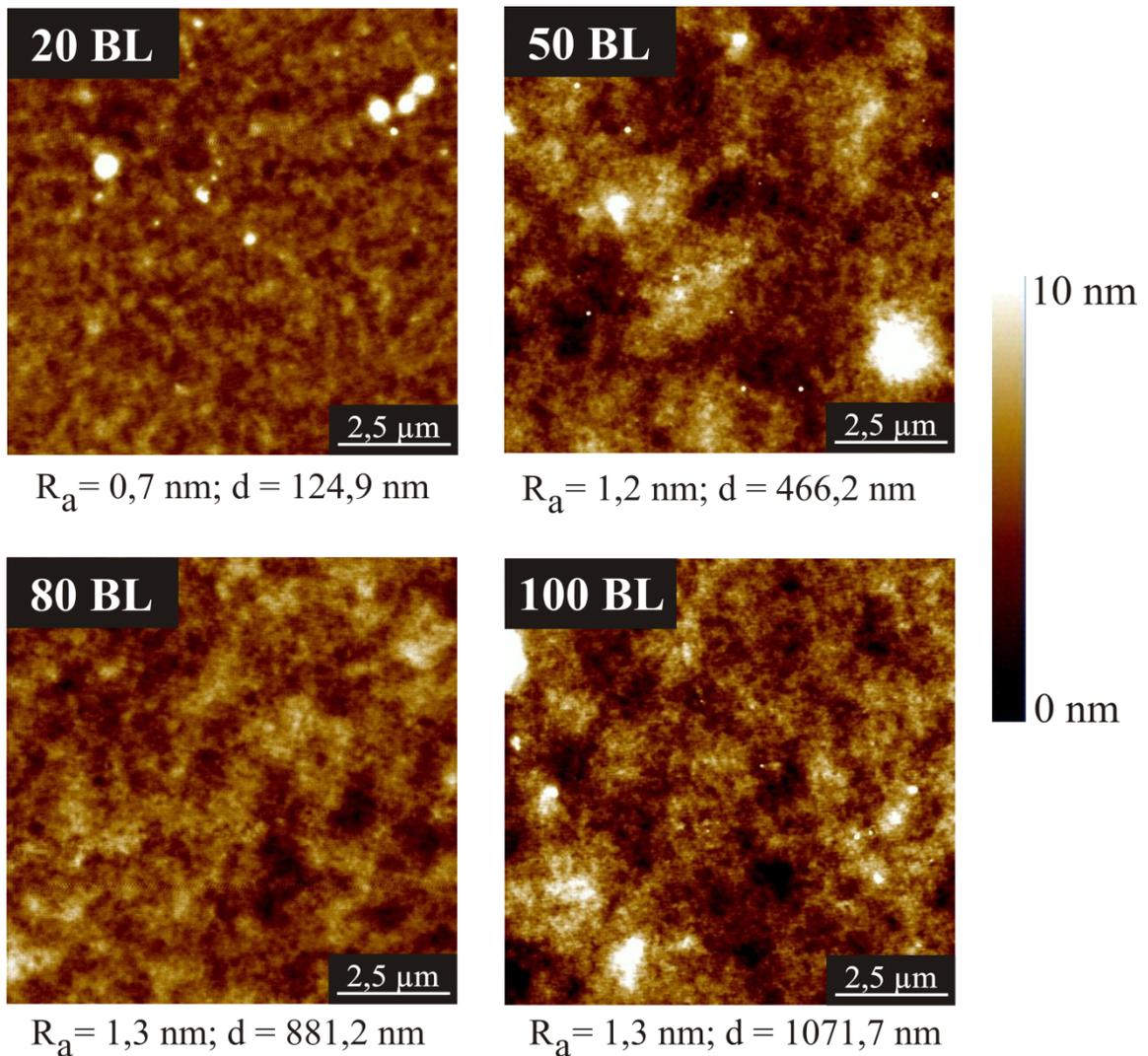


Abb. 4.9: Höhenaufnahmen ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$; $\Delta h = 0 \text{ nm} - 10 \text{ nm}$) der PAH/PAA-Filme mit 20, 50, 80 und 100 Bilagen mit Angabe der Rauigkeit (R_a) und Schichtdicke (d). Die Filme wurden jeweils mit 50 mM NaCl aufgebaut.

Abb. 4.10 veranschaulicht den oben beschriebenen Sachverhalt. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Rauigkeit der PAH/PAA-Filme, die ohne zusätzliches Salz aufgebaut wurden, mit einer Steigung von $(0,6 \pm 0,1) \text{ nm zu}$. Filme mit 0,05 M NaCl haben dagegen aufgrund des Quellens durch Salzionen durchgehend eine niedrige Rauigkeit von $(1,4 \pm 0,5) \text{ nm}$.

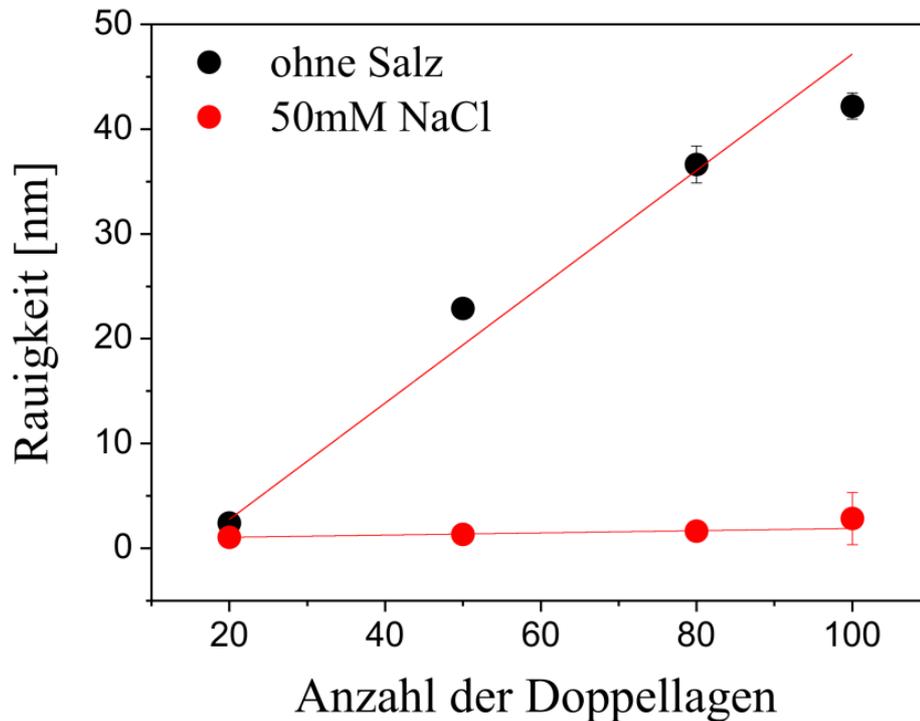


Abb. 4.10: Mittels AFM bestimmte Rauigkeit der PAH/PAA-Filme in Abhängigkeit der Anzahl der Bilagen für zwei verschiedene Salzkonzentrationen.

Die Betrachtung des Schichtwachstums der PAH/PSS- und PAH/PAA-Filme zeigt, dass sowohl die Schichtdicke als auch die Morphologie dieser Systeme stark von der Natur des verwendeten PE und von der Ionenstärke abhängen.

In der Literatur wird PAH/PSS als linear wachsendes^{21, 147, 158, 159} und PAH/PAA als exponentiell wachsendes^{32, 149, 159} System beschrieben, wobei die Salzkonzentration einen starken Einfluss auf das Schichtwachstum hat. Die Salzzugabe resultiert in beiden Fällen in einem stärkeren Schichtwachstum.^{67, 122} Das unterschiedliche Wachstumsverhalten dieser Filme kann mit der Oberflächenbeschaffenheit dieser Filme zusammenhängen. Beide Filme besitzen eine körnige Oberflächenstruktur, allerdings werden PAH/PSS-Filme aus kleineren Körnern geformt, die gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt sind. Die Oberfläche der PAH/PAA-Filme besteht dagegen aus großen Körnern, welche inhomogen verteilt sind. Mit jedem Adsorptionsschritt deckt PSS die bestehenden Komplexe an der Oberfläche ab und spaltet diese. PAA dagegen fördert das Zusammenwachsen bestehender Komplexe an der Oberfläche und bildet dabei neue

größere Körner.¹⁵⁹ Demnach ist auch die Rauigkeit der PAH/PSS-Multilagen deutlich kleiner als die Rauigkeit der PAH/PAA-Filme.^{32, 153, 158, 159}

Die vorher diskutierten Ergebnisse stimmen somit sehr gut mit der Literatur überein. Für die in dieser Arbeit später beschriebenen Untersuchungen können folgende Schlüsse gezogen werden. Multilagen, die aus einem starken Polyanion PSS und einem Polykation PAH aufgebaut werden, wachsen linear und besitzen eine homogene, glatte Oberfläche. Durch Salzzugabe steigt sowohl die Schichtdicke als auch die Rauigkeit dieser Filme mit zunehmender Anzahl an Lagen. Ein nicht lineares Schichtwachstum beobachtet man bei den Multilagen, die aus einem schwachen Polyanion PAA und einem Polykation PAH aufgebaut werden. Die Oberfläche dieser Filme ist sehr heterogen und rau. Durch die Erhöhung der Ionenstärke werden bei diesem System deutlich höhere Schichtdicken erreicht. Bei PAH/PAA-Filmen führt allerdings die Salzzugabe zum Quellen der Multilage, was in glatteren Oberflächen resultiert.

Als nächstes wird der Filmaufbau aus PAH/PGA diskutiert. PGA gehört neben PSS und PAA zu einem der Mischkomponenten, die in dieser Arbeit für die Untersuchung eines Misch-Komponenten-Systems eingesetzt wurde.

4.1.1.3 Filmaufbau aus PAH/PGA

Das Schichtwachstum und die Morphologie der PAH/PGA-Multilagen wurden mit einer Salzkonzentration von 0,15 M NaCl und einem pH-Wert von 7,4 untersucht. Der Schichtaufbau der Filme wurde mittels der QCM-D Methode verfolgt.

Abb. 4.11 zeigt die Verschiebungen der Resonanzfrequenz während des Aufbauprozesses eines PAH/PGA-Filmes in Abhängigkeit der Anzahl an Lagen. Die Frequenzänderung, die zu der Masse des auf der Kristalloberfläche adsorbierten Filmes proportional ist, zeigt ein exponentielles Filmwachstum. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit der Literatur überein.^{30, 58} Es fällt auf, dass der Kontakt des Filmes mit der PGA-Lösung zu einer kleineren Erhöhung der Schichtdicke verglichen mit der Erhöhung der Schichtdicke nach dem darauffolgenden Kontakt des Filmes mit der PAH-Lösung führt. In der Literatur wird dieser Effekt dadurch erklärt, dass die PGA-Ketten überwiegend in das Filminnere diffundieren. Gleichzeitig wird das Wasser aus der Multilage entfernt, wodurch sich die Gesamtmasse des Filmes kaum ändert. Wird der Film in Kontakt mit der PAH-Lösung

gebracht, dann diffundiert PGA in die neu aufgebrachte PAH-Schicht und ein PAH/PGA-Komplex wird gebildet. Der Zusatz dieser neuen Außenschicht, begleitet von der erneuten Wasseraufnahme in der Multilage, resultiert in einer Erhöhung der Gesamtmasse des Filmes.⁵⁸

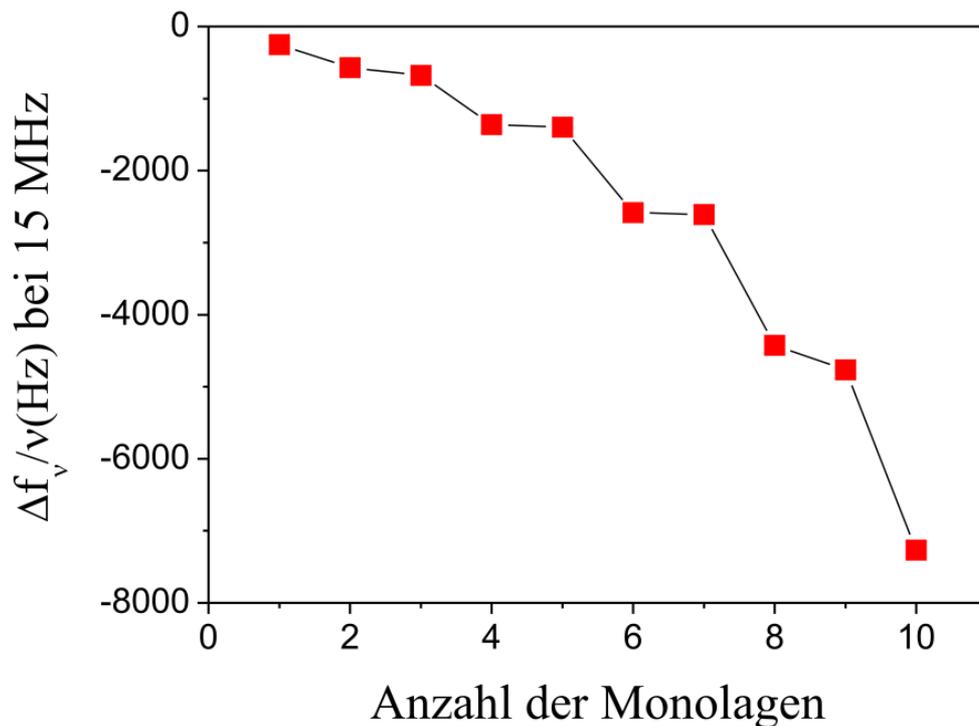
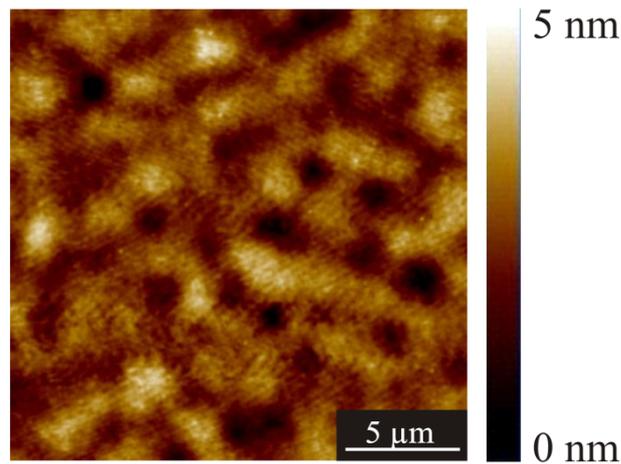


Abb. 4.11: Mittels QCM-D bei 15 MHz gemessene Verschiebungen der Resonanzfrequenz während des Aufbauprozesses eines PAH/PGA-Filmes in Abhängigkeit der Anzahl der Monolagen.

Die Oberfläche der PAH/PGA-Filme ist relativ glatt. Ein 100 nm dicker Film hat eine Rauigkeit von lediglich 0,5 nm (Abb. 4.12). Der Film erscheint insgesamt gequollen. Die AFM Messungen wurden bei einer relativ hohen Luftfeuchtigkeit von 47% durchgeführt. PGA ist sehr hygroskopisch und kann viel Wasser aus der Umgebung adsorbieren.¹⁶⁰ Unter den gegebenen Adsorptionsbedingungen quillt der Film infolge der Aufnahme der Wassermoleküle, die bekanntlich als Weichmacher wirken. In der Literatur werden PAH/PGA-Filme als viskose, flüssigkeitsähnliche Beschichtungen beschrieben.¹⁶¹



$$R_a = 0,5 \text{ nm}; d = 100 \text{ nm}$$

Abb. 4.12: Höhenaufnahme ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$; $\Delta h = 0 \text{ nm} - 5,0 \text{ nm}$) des PAH/PGA-Filmes aufgebaut mit $0,15 \text{ M NaCl}$ aus 7 Bilagen mit Angabe der Rauigkeit (R_a) und Schichtdicke (d).

Die Untersuchungen an Ein-Komponent-Systemen haben gezeigt, dass es zwischen drei betrachteten Systemen wesentliche Unterschiede sowohl im Wachstum als auch in der Morphologie der Filme gibt. Während PAH/PSS-Filme lineares Wachstumsverhalten zeigen, gehören sowohl PAH/PAA- als auch PAH/PGA-Systeme zu den nicht linear wachsenden Filmen. Die Struktur vom PAH/PGA-Film scheint flüssigkeitsähnlich zu sein, wohingegen PAH/PSS- als auch PAH/PAA-Filme körnige Strukturen aufweisen. Diese experimentellen Beobachtungen geben den Anlass für weitere, in dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen, bei denen Multilagen aus binären Lösungen aufgebaut wurden, die sowohl starke als auch schwache PE enthalten. Die Motivation dabei war zu erforschen, inwieweit physikalischen und mechanischen Eigenschaften der PEM durch die Variation der PAA/PSS- bzw. PGA/PSS-Mischungszusammensetzungen der PE-Lösungen kontrolliert werden können. Aus der Literatur gibt es inzwischen viele Berichte darüber, wie die Kombination zweier verschiedener Polykationen^{37, 38} bzw. Polyanionen^{30-36, 119} in den PE-Lösungen in der Entstehung von PEM mit einstellbaren Eigenschaften resultiert.

4.1.2 Misch-Komponent-Systeme

4.1.2.1 PEM-Aufbau aus (PAH/PAA-PSS)

Die Herstellung der (PAH/PAA-PSS)-Filme erfolgte jeweils ohne zusätzliches Salz. Der pH-Wert der PAA-Lösung wurde auf 3,5 eingestellt. PSS ist ein starkes PE und liegt unter den verwendeten Adsorptionsbedingungen vollständig ionisiert vor. PAA dagegen ist nur teilweise ionisiert. Es wurde untersucht, welchen Einfluss die Verwendung der stark/schwach - Kombination in der Polyanionlösung (PA-Lösung) auf die Filmschichtdicke, Morphologie, sowie die Zusammensetzung der Filme hat. Dafür wurden Polyanionlösungen mit verschiedenen Gewichtsprozenten an PSS und PAA angesetzt: PAA/PSS = 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 und 0:100.

4.1.2.1.1 Effekt der Zusammensetzung der Polyelektrolytlösungen auf die Schichtdicke

Schichtdickenmessungen zeigen, dass mit steigendem Prozentanteil an PSS in der gemischten PE-Lösung die Filmschichtdicke kleiner wird (Abb. 4.13). Im Vergleich zu den PAH/PSS-Filmen beobachtet man eine um den Faktor 13 größere Schichtdicke bei den Filmen, die aus PAA und PAH aufgebaut wurden. Die Schichtdicke von 100 Bilagen variiert dabei zwischen 31 nm für PAH/PSS und 392 nm für PAH/PAA-Filme. (PAH/PAA-PSS)-Filme mit 0 und 10 Gew.% PSS in der PAA/PSS-Lösung weisen ein PAA-Verhalten auf. Das Schichtwachstum dieser Filme ist nicht linear. (PAH/PAA-PSS)-Filme mit 20 bis 100 Gew.% zeigen ein lineares Schichtwachstum und folgen somit dem PSS-Verhalten. Die Dickenzunahme pro Doppelschicht beträgt $(0,24 \pm 0,04)$ nm für (PAH/PAA-PSS)-Filme mit 100 Gew.% PSS in der PA-Lösung und erhöht sich um eine Größenordnung auf $(2,4 \pm 0,1)$ nm für Filme mit 20 Gew.% PSS in der PA-Lösung. Im Bereich zwischen 20 und 80 Gew.% PSS in der PA-Lösung erkennt man eine insignifikante Änderung in der Schichtdicke der (PAH/PAA-PSS)-Filme.

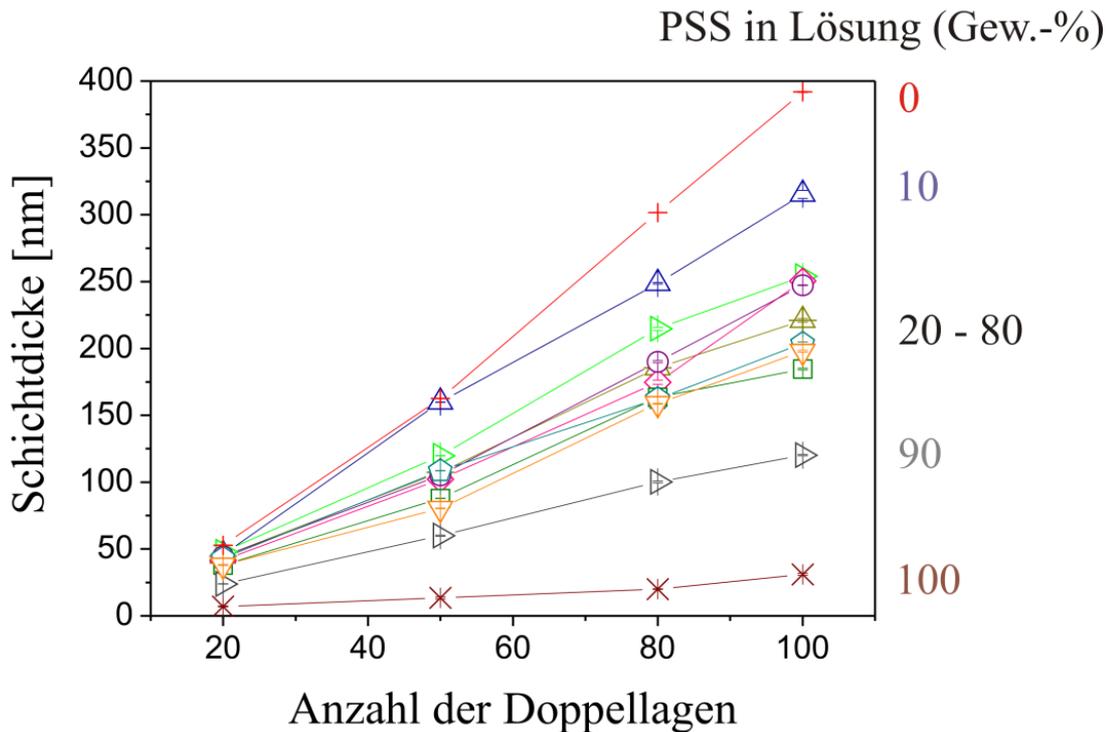


Abb. 4.13: Ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke der (PAH/PAA-PSS)-Filme in Abhängigkeit der Anzahl der Bilagen für verschiedene Gewichtsprozent von PSS in der PA-Lösung.

Caruso und Mitarbeiter untersuchten das gleiche Mischsystem und berichteten eine erhebliche Änderung in den Filmschichtdicken mit dem Einbau des pH-sensitiven Polymers PAA.^{32, 36, 150, 151} Wobei nur eine leichte Änderung in der Filmschichtdicke beobachtet wurde, wenn der PAA-Massenanteil in der PA-Lösung von 10 auf 90 Gew.%¹⁵⁰ bzw. von 10 auf 75 Gew.%³² erhöht wurde.

4.1.2.1.2 Effekt der Zusammensetzung der Polyelektrolytlösungen auf die Oberflächenrauigkeit und Morphologie

Mit zunehmendem Prozentanteil an PSS in der PAA/PSS-Lösung sinkt neben den Filmschichtdicken auch die Oberflächenrauigkeit der Filme. Abb. 4.14 zeigt AFM-Messungen mit einer systematischen Abnahme der Oberflächenrauigkeit der (PAH/PAA-PSS)-Filme mit 80 nm Schichtdicke mit steigendem PSS-Massenanteil in der gemischten PA-Lösung. Die Oberfläche der Filme, die aus PAA und PAH aufgebaut wurden, ist sehr

heterogen und rau. Die mittlere Rauigkeit beträgt in diesem Fall 15 nm. Mit steigendem Prozentanteil an PSS in der PA-Lösung erkennt man eine deutliche Senkung in der Oberflächenrauigkeit der Filme. Mit nur 10 Gew.% PSS in der PAA/PSS-Lösung sinkt die mittlere Rauigkeit der Oberfläche bereits auf 8,4 nm. Bei den Filmen mit 80 Gew.% PSS in der gemischten PE-Lösung beobachtet man eine sehr homogene Oberfläche der Filme mit einer, im Vergleich zum PAH/PAA-Film, um fast eine Größenordnung kleineren mittleren Rauigkeit von 2,0 nm.

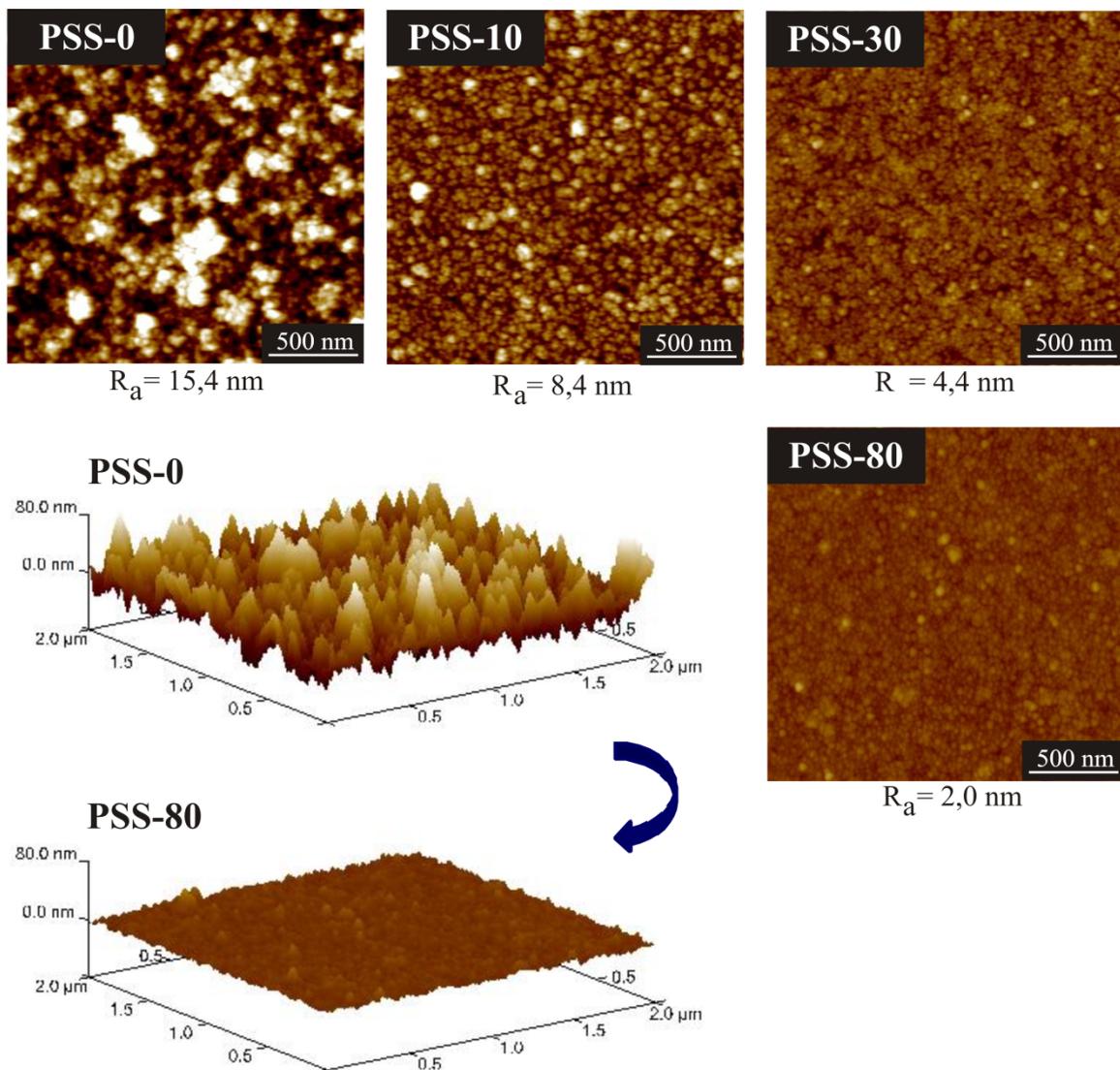


Abb. 4.14: Topographiebilder ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$; $\Delta h = 0 \text{ nm} - 80 \text{ nm}$) der (PAH/PAA-PSS)-Filme mit 80 nm Schichtdicke mit verschiedenen Gewichtsprozenten von PSS in der PA-Lösung.

Quinn *et al.* untersuchten ebenfalls (PAH/PAA-PSS)-Filme und demonstrierten eine relativ hohe Oberflächenrauigkeit für PAH/PAA-Multilagen, welche auch hier durch Mischung von PAA mit PSS systematisch gesenkt werden konnte.³⁶

Abb. 4.15 zeigt eine Änderung der Oberflächenrauigkeit der (PAH/PAA-PSS)-Filme in Abhängigkeit der Bilagen und des Prozentanteiles an PSS in der PA-Lösung. Ähnlich wie bei den Schichtdickenmessungen (Abb. 4.13), erfolgen die größten Veränderungen in den Oberflächenrauigkeiten zwischen 0 und 20 Gew.% PSS in den PAA/PSS-Lösungen. Zwischen 20 und 90 Gew.% PSS ist die Rauigkeit nah am PAH/PSS-System und liegt nach 100 Doppellagen zwischen 7 nm für 90 Gew.% PSS und 9 nm für 20 Gew.% PSS in der gemischten PA-Lösung. Wird der PSS-Massenanteil in der gemischten PA-Lösung allerdings auf 10 Gew.% erniedrigt, erkennt man einen signifikanten Anstieg der Rauigkeit auf 19 nm. (PAH/PAA-PSS)-Filme mit 100 Gew. % PAA in der PA-Lösung haben eine Rauigkeit von 42 nm.

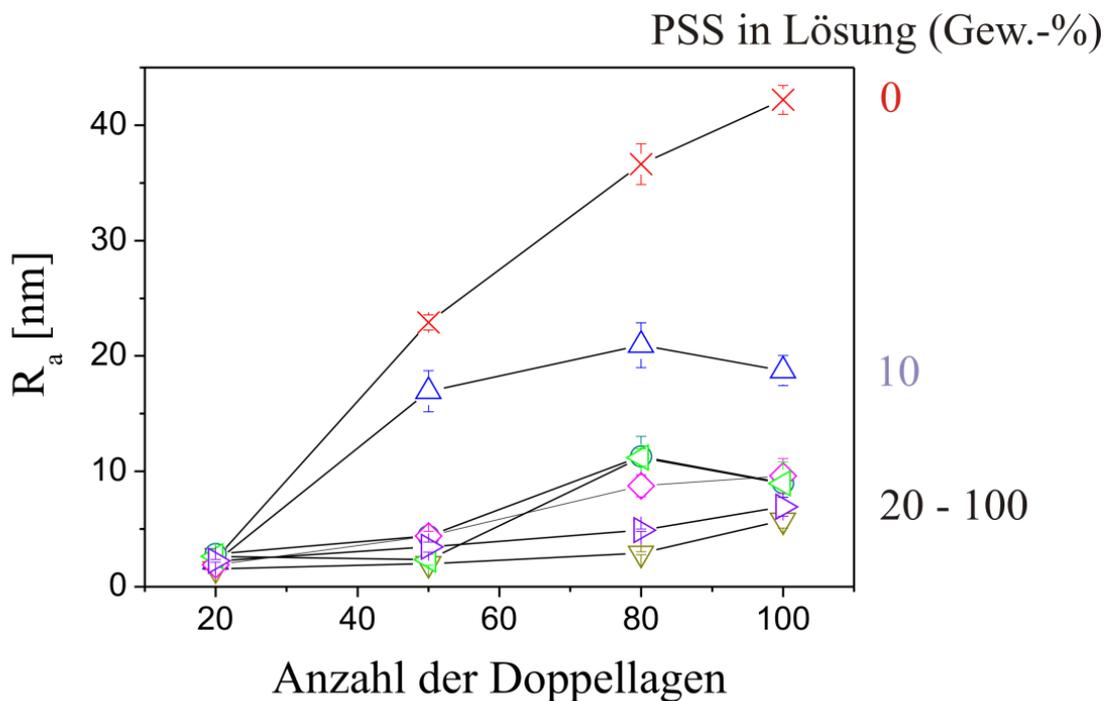


Abb. 4.15: Mittels AFM bestimmte Rauigkeit der (PAH/PAA-PSS)-Filme in Abhängigkeit der Anzahl der Bilagen für verschiedene Gewichtsprozentanteile von PSS in der PA-Lösung.

Abb. 4.16 verdeutlicht nochmal die oben beschriebene Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit der (PAH/PAA-PSS)-Filme vom PSS-Massenanteil in der PAA/PSS-Lösung.

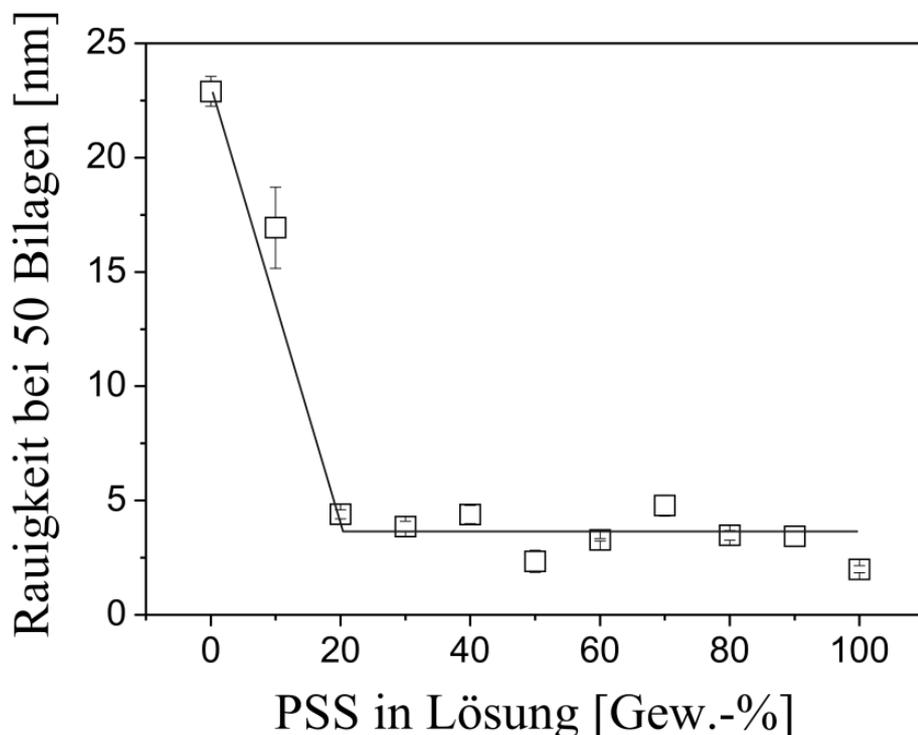


Abb. 4.16: Mittels AFM bestimmte Rauigkeit der (PAH/PAA-PSS)-Filme nach 50 Bilagen in Abhängigkeit des PSS Gewichtsprozentes in der PA-Lösung.

Die Rauigkeit ändert sich signifikant, wenn der Prozentanteil an PSS von 0 auf 20 Gew.% erhöht wird. Filme mit 20 bis 90 Gew.% PSS in der PA-Lösung haben eine Rauigkeit, die im Bereich der PAH/PSS-Filme liegt.

Aus Abb. 4.13 und Abb. 4.15 entnommene Werte für Bilagen-Schichtdicken sowie Oberflächenrauigkeiten für verschiedene PAA/PSS-Zusammensetzungen der PA-Lösungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Erhöhung des Prozentanteiles an PSS in (PAH/PAA-PSS)-Filmen resultiert in der Ausbildung zunehmend dünnerer und homogener Schichten mit niedrigen Oberflächenrauigkeiten. Die Abnahme in den Schichtdicken mit steigendem PSS-Massenanteil kann durch die Erhöhung des gesamten Ionisationsgrades der Filme infolge des PSS-Einbaus erklärt werden.³² Eine systematische

Änderung der Schichtdicke bzw. der Rauigkeit mit dem PAA/PSS-Massenverhältnis der PA-Lösung deutet darauf hin, dass beide Mischungskomponenten im PE-Film eingebaut wurden.

Tabelle 4.1: PSS-Massenanteil in der PA-Lösung mit dazugehöriger Filmschichtdicke und Rauigkeit der (PAH/PAA-PSS)-Filme nach 80 Bilagen.

PSS in Lösung (Gew.-%)	Schichtdicke (nm) ^a	Rauigkeit (nm) ^b
0	(301,7 ± 0,2)	(36,6 ± 1,8)
10	(248,7 ± 0,6)	(20,9 ± 1,9)
20	(214,7 ± 1,2)	(11,3 ± 1,7)
30	(185,4 ± 0,4)	(8,7 ± 0,7)
40	(174,7 ± 1,5)	(8,8 ± 1,0)
50	(190,0 ± 0,8)	(11,2 ± 0,8)
60	(163,5 ± 0,9)	(11,9 ± 1,9)
70	(158,7 ± 0,4)	(13,4 ± 0,9)
80	(162,4 ± 0,1)	(3,7 ± 0,6)
90	(100,2 ± 0,8)	(4,9 ± 0,1)
100	(20,0 ± 0,3)	(2,9 ± 0,1)

^aGemessen mittels Ellipsometrie. ^bGemessen mittels AFM

Um die Änderungen in den physikalischen Eigenschaften besser nachvollziehen zu können, ist es wichtig die Filmzusammensetzung zu kennen. Im Abschnitt 4.2.1 ist der Effekt der PAA/PSS-Zusammensetzung der PA-Lösung auf die adsorbierte Menge an PSS im (PAH/PAA-PSS)-Film beschrieben. Allerdings war es bei diesem System nicht möglich, die Massenanteile beider Mischkomponenten im Film gleichzeitig zu bestimmen. Mechanisch betrachtet ist das (PAH/PAA-PSS)-System eher unspektakulär, der Elastizitätsmodul (E-Modul) der PAH/PAA- bzw. PAH/PSS-Filme liegt jeweils im GPa Bereich.^{29, 108, 162}

4.1.2.2 PEM-Aufbau aus (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})

Im Folgenden wird auf das (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-System eingegangen, weil es sehr interessante physikalische und mechanische Eigenschaften bietet. Hübsch *et al.* untersuchten das Schichtwachstum der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme und haben gezeigt, dass sich das Wachstumsregime vom linearen zum exponentiellen durch die Anpassung des molaren Anteiles an PGA in der Lösung ändert.³⁰ Zudem unterscheiden sich die beiden Mischungskomponenten sehr in ihren mechanischen Eigenschaften. Der E-Modul der Filme, die aus purer PSS-Lösung und PAH aufgebaut werden, liegt im GPa Bereich.^{29, 162} Filme dagegen, die aus purer PGA-Lösung und PAH hergestellt werden, weisen einen E-Modul im kPa Bereich auf.²⁴ Außerdem sind beim (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-System beide Komponenten in der Komposition nachweisbar (siehe Abschnitt 4.2.2).

Das Schichtwachstum und die Rauigkeit von (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filmen wurden mit einer Salzkonzentration von 0,15 M NaCl und einem pH-Wert von 7,4 untersucht. x entspricht dem molaren Anteil der PGA-Monomere in der PA-Lösung.

4.1.2.2.1 Abhängigkeit der Schichtdicke von der Zusammensetzung der Polyelektrolytlösungen

Abb. 4.17 zeigt die Ergebnisse der QCM-D – Experimente zur Untersuchung des Schichtwachstums der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme mit verschiedenen molaren Anteilen der PGA-Monomere in der PA-Lösung: $x = 0; 0,1; 0,25; 0,50; 0,67; 0,69; 0,71; 0,73; 0,75; 0,88$ und $1,00$. Gezeigt sind die während des Filmaufbaus gemessenen Verschiebungen der Resonanzfrequenz als Funktion der Anzahl an Lagen. Man erkennt, dass sich die Frequenzverschiebungen für verschiedene PGA/PSS-Zusammensetzungen deutlich unterscheiden. Das bedeutet, dass die beiden PE verschiedene Funktionen während der Filmkonstruktion ausüben.³⁰ Es fällt auf, dass die Frequenzänderungen der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme mit $x = 0$ und $x = 0,1$, d. h. Filme mit kleinem PGA-Anteil in der gemischten PA-Lösung kaum voneinander abweichen. Mit zunehmendem molarem Anteil der PGA-Monomere ändert sich das Filmwachstum vom linearen zum

exponentiellen. In der Tat, ist aus der Literatur bekannt, dass PAH/PSS- und PAH/PGA-Filme entsprechend lineares bzw. exponentielles Filmwachstum zeigen.^{1, 30, 53, 58}

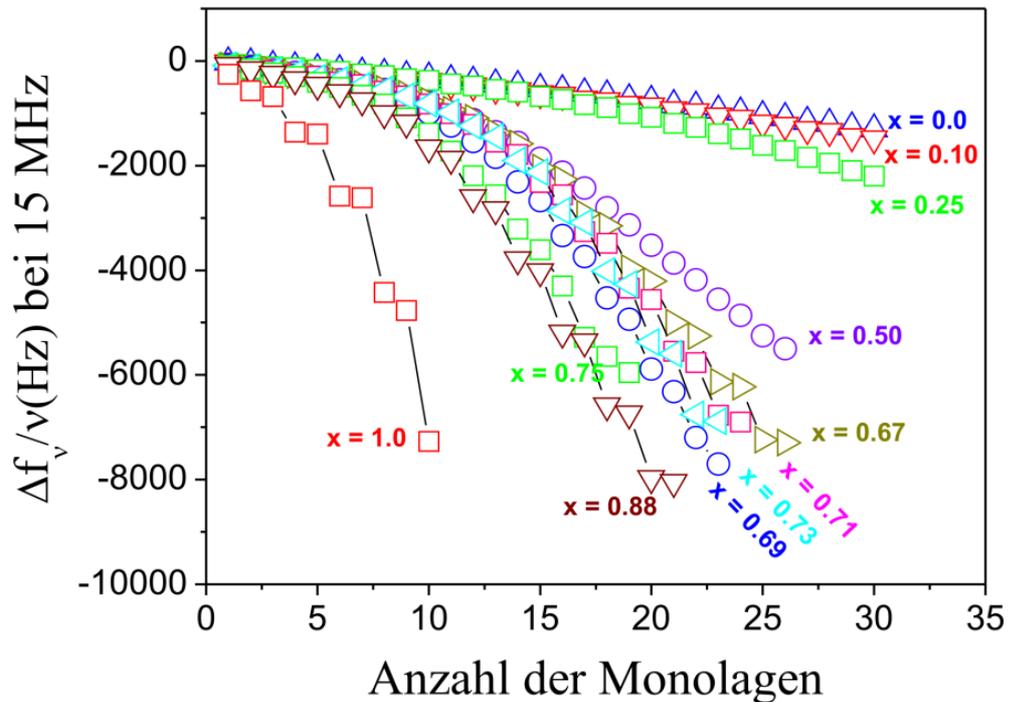
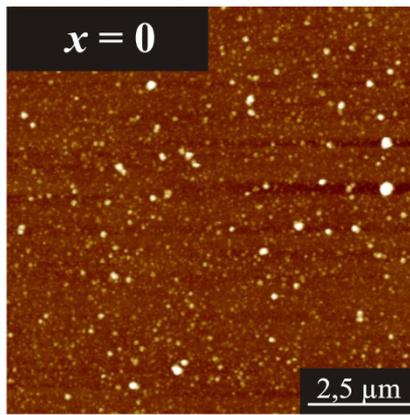


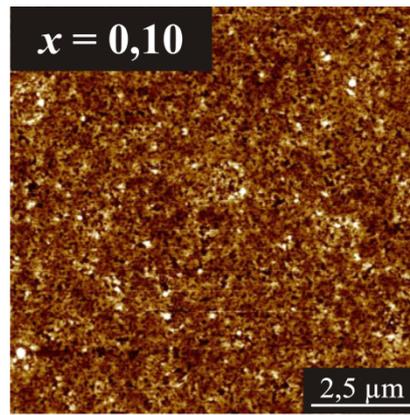
Abb. 4.17: Mittels QCM-D bei 15 MHz gemessene Verschiebungen der Resonanzfrequenz für (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme in Abhängigkeit der Anzahl der Monolagen für verschiedene molare Anteile der PGA Monomere in der PA-Lösung.

4.1.2.2.2 Einfluss der Zusammensetzung der Polyelektrolytlösungen auf die Morphologie

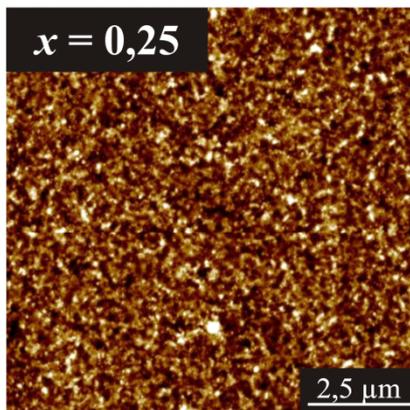
Die AFM Untersuchung der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme zeigt eine Änderung der Oberflächenmorphologie mit der Zusammensetzung der PA-Lösung. Abb. 4.18 bis Abb. 4.20 präsentieren AFM-Aufnahmen der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme mit verschiedenen molaren Anteilen der PGA-Monomere in der Lösung. Die Schichtdicke der Filme beträgt (99 ± 8) nm. Die Experimente wurden bei einer Luftfeuchtigkeit von 47% durchgeführt.



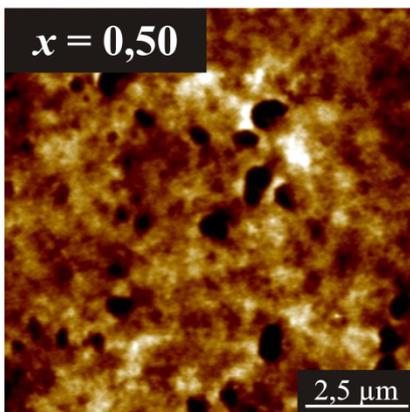
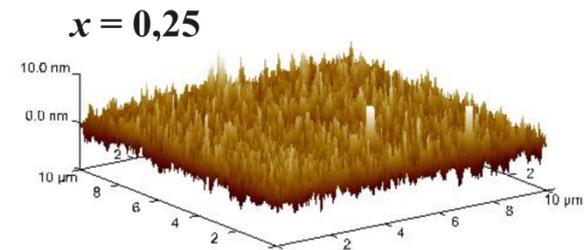
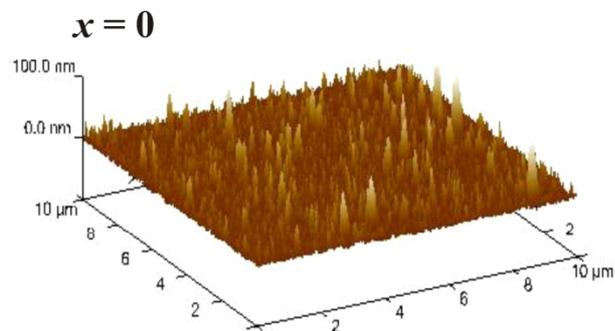
$R_a = 4,2 \text{ nm}$



$R_a = 1,2 \text{ nm}$



$R_a = 1,4 \text{ nm}$



$R_a = 1,3 \text{ nm}$

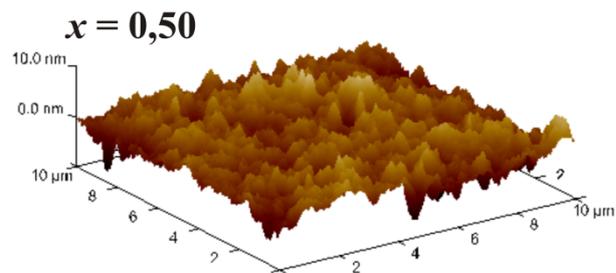


Abb. 4.18: Topographiebilder ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$; Δh (PGA-0) = 0 nm – 100 nm; Δh (PGA-10-50) = 0 nm – 10 nm) der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme mit verschiedenen molaren Anteilen der PGA-Monomere in der PA-Lösung.

Filme, die aus PA-Lösungen mit 100% PSS aufgebaut wurden, weisen eine Oberflächenrauigkeit von $(4,3 \pm 1,0) \text{ nm}$ auf. Man erkennt bei den Filmen mit $x = 0,1$ eine

andere Oberflächenstruktur als bei den PAH/PSS-Filmen und die Rauigkeit sinkt auf einen Wert von $(1,2 \pm 0,1)$ nm.

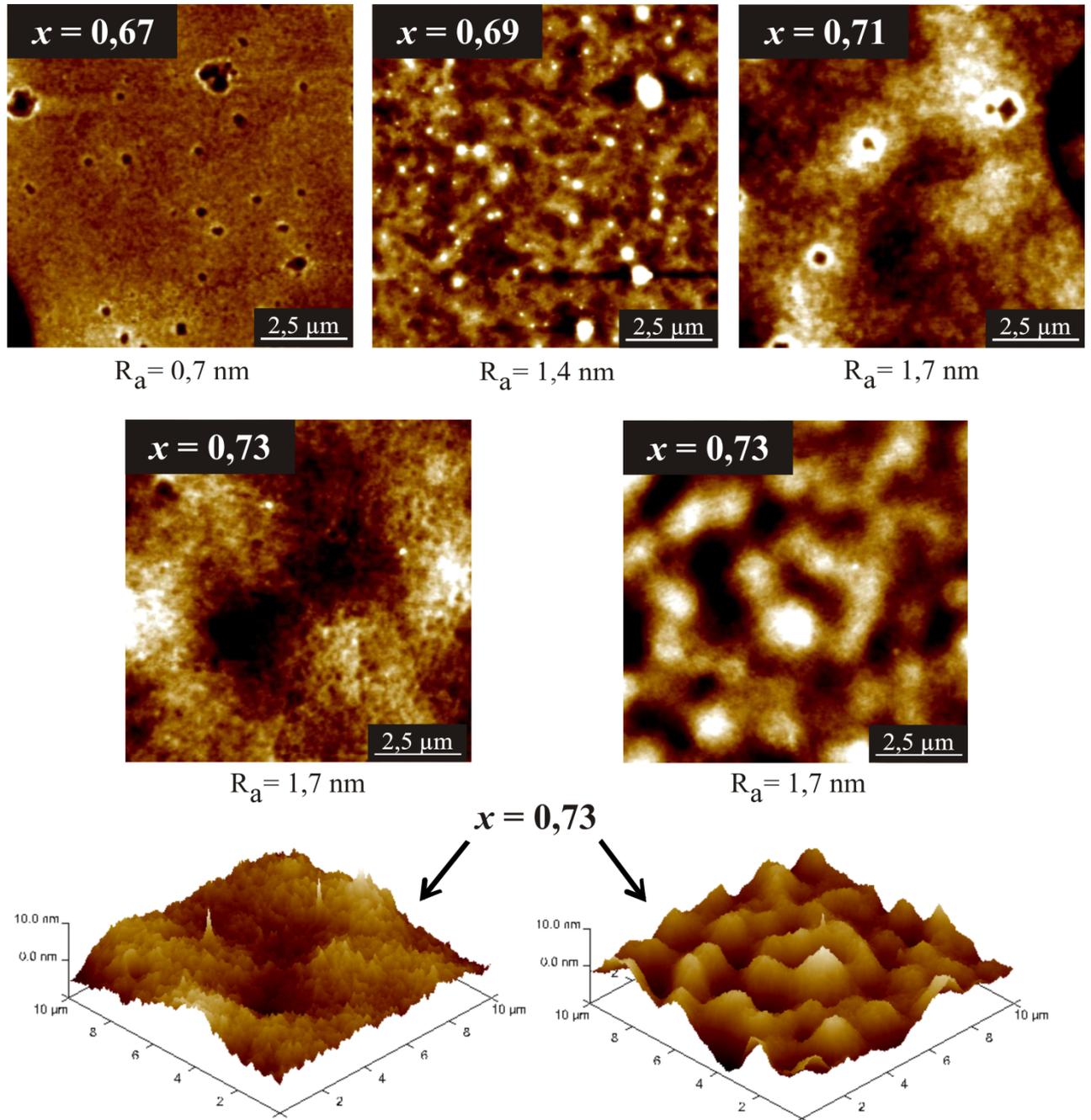


Abb. 4.19: Topographiebilder ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$; $\Delta h = 0 \text{ nm} - 10 \text{ nm}$) der $(\text{PAH}/\text{PGA}_x\text{-PSS}_{1-x})$ - Filme mit verschiedenen molaren Anteilen der PGA-Monomere in der PA-Lösung.

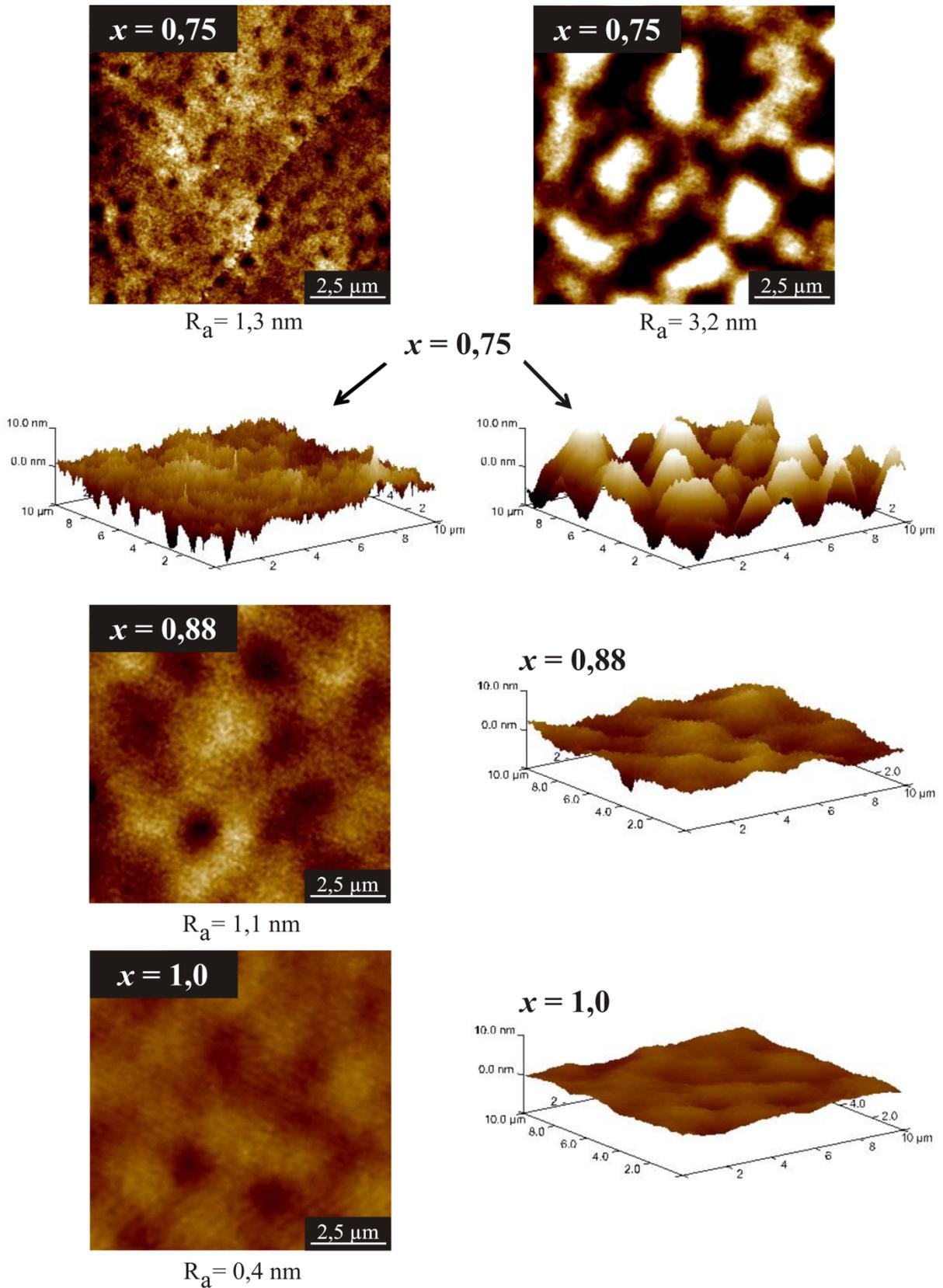


Abb. 4.20: Topographiebilder ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$; $\Delta h = 0 \text{ nm} - 10 \text{ nm}$) der $(\text{PAH}/\text{PGA}_x\text{-PSS}_{1-x})$ -Filme mit verschiedenen molaren Anteilen der PGA-Monomere in der PA-Lösung.

Die Oberfläche der Filme mit $x = 0,25$ bis $x = 1,0$ zeigt ebenso eine niedrige Rauigkeit. PE-Filme mit steigendem PGA-Anteil in der gemischten PE-Lösung sehen zunehmend gequollen aus. Die Oberfläche weist Vertiefungen und Erhöhungen auf, die mit steigendem PGA-Anteil immer stärker ausgeprägt sind. Wie bereits im Abschnitt 4.1.1.3 erklärt, ist PGA sehr hygroskopisch und kann viel Wasser aus der Umgebung adsorbieren. Das bedeutet, dass der steigende PGA-Anteil zu einem höherem Quellungsgrad der Filme führt.

Ellipsometrische Untersuchungen und AFM-Messungen haben gezeigt, dass die Schichtdicke und Morphologie der Filme durch die Verwendung von PE-Lösungen mit verschiedener chemischer Zusammensetzung systematisch geändert und somit auch kontrolliert werden können.

4.2 Untersuchung der Filmzusammensetzung der PEM

Zusätzlich zur Kontrolle der Filmschichtdicke oder der Morphologie der Filme, ermöglicht die Verwendung der PE-Mischungen eine genaue Anpassung der Filmzusammensetzung. Im Folgenden wird deshalb der Effekt der Zusammensetzung der gemischten PA-Lösung auf die im Film adsorbierte Menge der beiden Mischungskomponenten untersucht.

Bei (PAH/PAA-PSS)-Filmen mit verschiedener PAA/PSS-Zusammensetzung konnte nur die PSS-Menge bestimmt werden. Es war bei diesem System nicht möglich, die Menge beider Mischkomponenten im Film gleichzeitig zu bestimmen. Beim (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-System dagegen konnten beide Komponenten im Film identifiziert werden.

4.2.1 Bestimmung der Filmzusammensetzung des (PAH/PAA-PSS)-Systems

PSS zeigt eine charakteristische Absorption bei 223 nm und bietet somit die Möglichkeit dem Prozess mittels UV-Vis-Spektroskopie zu folgen. Der Ablauf der Messung ist im Abschnitt 3.3.5 beschrieben. Abb. 4.21 zeigt Absorptionsspektren der auf Quarzglas adsorbierten (PAH/PAA-PSS)-Filme. Die Schichtdicke der Filme beträgt (81 ± 3) nm. Die Absorptionsintensität und entsprechend die adsorbierte Menge an PSS im Film nimmt mit fallendem PSS-Massenanteil in der PA-Lösung ab.

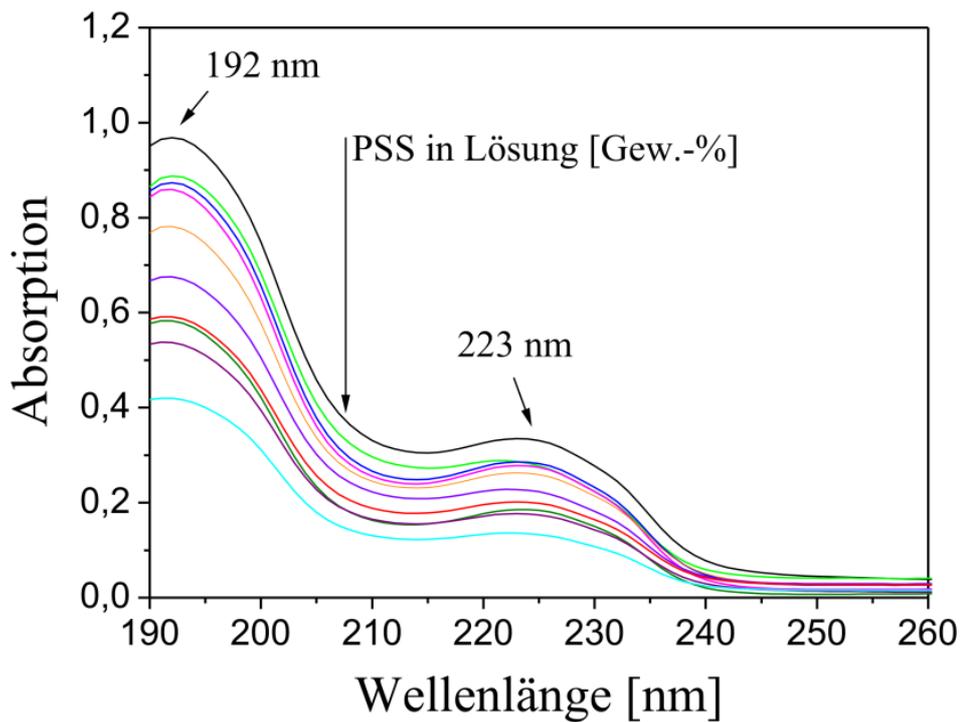


Abb. 4.21: UV-Vis-Spektren der auf Quarzglas adsorbierten (PAH/PAA-PSS)-Filme mit der Schichtdicke (81 ± 3) nm. Der PSS-Massenanteil im Film nimmt von oben nach unten ab.

Die aus den Absorptionsintensitäten berechnete Menge an PSS in Multilagen wächst monoton mit steigendem PSS-Massenanteil in der PA-Lösung (Abb. 4.22). Die adsorbierte Menge an PSS im Film ist jeweils höher als der PSS-Anteil in der PA-Lösung. Filme, die aus PE-Lösungen mit PSS Anteilen unter 70 Gew.-% aufgebaut wurden, weisen eine signifikante Aufnahme von PSS auf, während eine weitere Erhöhung im Mischungsverhältnis auf über 70 Gew.-% PSS nur zu einem kleinem Anstieg im adsorbierten PAA/PSS-Verhältnis führt. 10 Gew.-% PSS in der PA-Lösung z. B. entspricht bereits ($42,0 \pm 1,4$) Gew.-% PSS im Film.

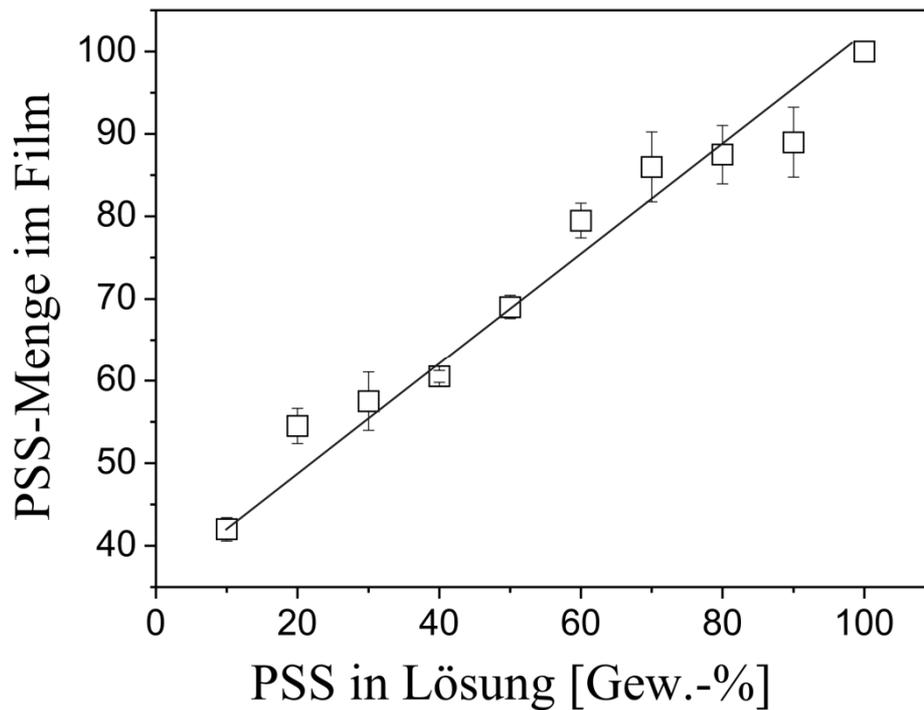


Abb. 4.22: Mittels UV-Vis Spektroskopie bestimmte PSS-Menge in den (PAH/PAA-PSS) Filmen als Funktion des PSS-Massenanteiles in der PA-Lösung.

Die Adsorption aus der PAA/PSS-Lösung erfolgte bei einem pH-Wert von 3,5. Unter diesen Bedingungen haben PAA- und PSS-Ketten verschiedene Konformationen in Lösung, wobei PAA in einer geknäuelten und PSS in einer gestreckten Konformation vorliegt. In Folge dessen, könnten PAA- und PSS-Ketten ineinander verflochten sein, wodurch sich die adsorbierte Menge an PSS, im Vergleich zu der Adsorption aus der reinen PSS-Lösung erhöht.³²

Die Morphologie und die Schichtdicke der (PAH/PAA-PSS)-Filme korrelieren mit Änderungen in der Filmzusammensetzung.

4.2.2 Untersuchung der Filmzusammensetzung des (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Systems

Die Ermittlung der Zusammensetzung der Polyanionen in (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filmen erfolgte mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie. Um den molaren Anteil der PGA- und PSS-

Monomere in (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filmen zu bestimmen, wurden zuerst die Kalibrationskurven aufgenommen. Diese dienen der Korrelation der Absorption mit der Konzentration des reinen PE. Die Polyanionen wurden in einer deuterierten Lösung von 150 mM NaCl mit einem pH-Wert von 7,4 gelöst. D₂O wurde als Lösungsmittel anstelle von Wasser verwendet, da die Amid-I-Bande von PGA durch starke Wasserabsorption in der Nähe von 1643 cm⁻¹ (O-H Schwingung) beeinflusst wird, wogegen die entsprechenden Vibrationen im D₂O-Molekül im Bereich von 1209 cm⁻¹ stattfinden. IR-Spektren von PGA- und PSS-Lösungen wurden unter Verwendung eines Bruker Vector 70 FTIR-Spektrometers mit einer Platin-ATR-Einheit mit darin enthaltenem Diamantkristall (Bruker Optics, USA) aufgenommen. Bei einer Wellenzahl von 1567 cm⁻¹, die der Carboxyl-Bande von PGA entspricht,¹⁶³⁻¹⁶⁵ wurde ein apparer Extinktionskoeffizient von $7.9 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$ erhalten. Dieser Wert ist in Monomereinheitskonzentrationen gegeben. Im Fall von PSS wurden die appareren Extinktionskoeffizienten von 7.2×10^{-2} und $7.8 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$ entsprechend den Wellenzahlen von 1009 und 1037 cm⁻¹ erhalten, welche charakteristische Banden von PSS sind.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸ Durch die Messung der Absorption von PGA und PSS im Film nach dem Abziehen der Basislinie wurde die molare Konzentration von PGA und PSS im gesamten von der aperiodisch abklingenden Welle erfassten Bereich (~600 nm bei 1000 cm⁻¹) berechnet. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Schichtdicke der Filme im trockenen Zustand bei allen durchgeführten Messungen $80 \pm 10 \text{ nm}$ betrug. Diese Filmschichtdicke ist deutlich kleiner als die Eindringtiefe der aperiodisch abklingenden Welle.

Abb. 4.23 zeigt die Ergebnisse der FTIR-Experimente. Man erkennt, dass der molare Anteil der PGA-Monomere im Film annähernd linear steigt. Dementsprechend fällt der molare Anteil der PSS-Monomere im Film mit zunehmendem molarem Anteil der PGA-Monomere in der Polyanionlösung (x). Für die Filme mit $x \leq 0,5$ findet man eine starke Adsorptionspräferenz von PGA über PSS. Eine solche Präferenz für die Adsorption einer Mischkomponente über der anderen wurde auch im Fall der PSS/DNA-PAH,³³ Poly(L-lysin)/Poly(asparagin Säure)-PGA³¹ und Poly(4-vinylpyridin)/PAH³⁷-Mischungen gefunden. Bei den Filmen mit $x > 0,5$ ist die Zusammensetzung des Filmes nah an der Zusammensetzung der Lösung und folgt einem linearen Verhalten.³⁹

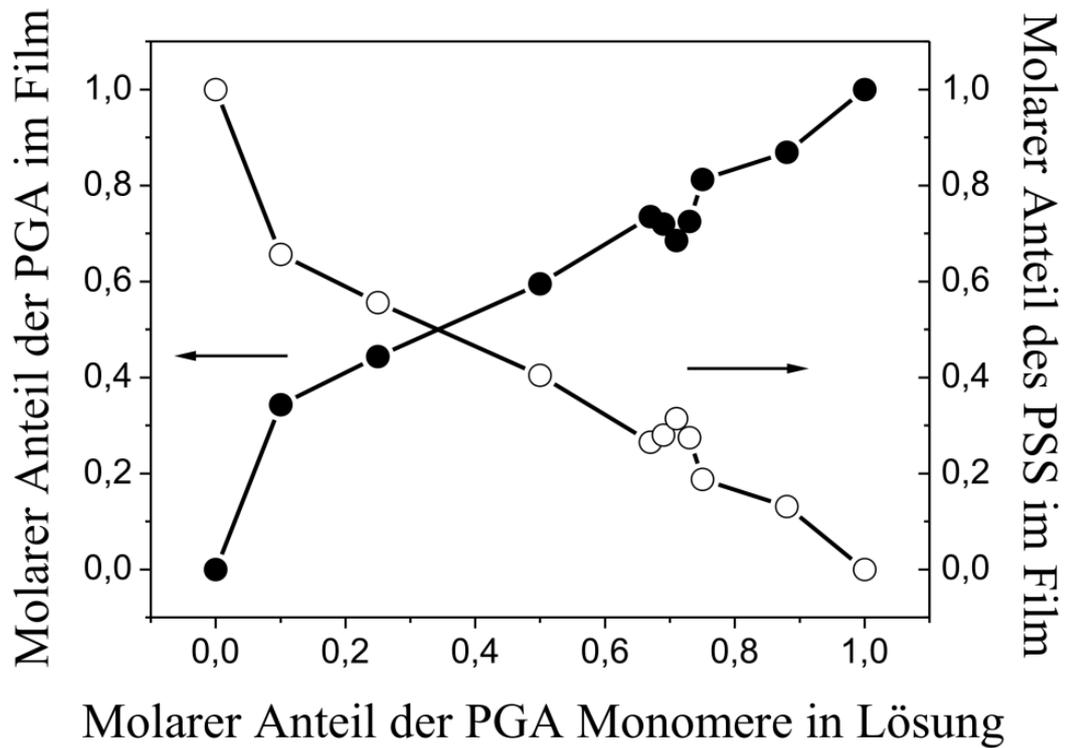


Abb. 4.23: Mittels ATR-FTIR bestimmte molare Anteile der PGA- und PSS-Monomere im $(\text{PAH}/\text{PGA}_x\text{-PSS}_{1-x})$ -Film als Funktion des molaren Anteiles der PGA-Monomere in der PA-Lösung.

Die Empfindlichkeit der Daten für $x = 0,67\text{-}0,73$ für Fehler könnte größer sein als die Sensitivität des Systems. Deswegen wurde der molare Anteil der PGA-Monomere im Film für $0,1 < x < 1$ linear angefitet. Die Regressionsgerade hat dabei eine Steigung von 0,7 (Abb. 4.24).³⁹

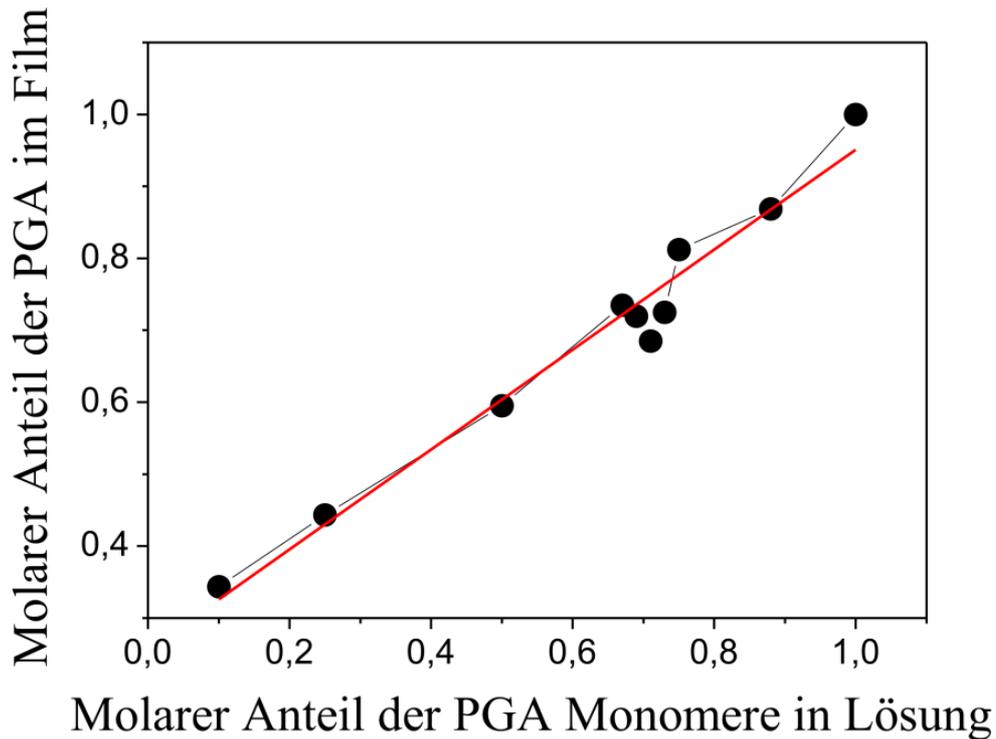


Abb. 4.24: Mittels ATR-FTIR gemessener molarer Anteil der PGA-Monomere im (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Film als Funktion des molaren Anteiles der PGA-Monomere in der Polyanionlösung mit dem linearen Fit für $0,1 < x < 1$.

4.3 Mechanische Charakterisierung der PEM

Dieses Kapitel beschreibt die Ergebnisse der mechanischen Untersuchung der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme. Es wurde der Effekt des PGA/PSS-Mischungsverhältnisses in der PA-Lösung sowie der relativen Luftfeuchtigkeit auf die mechanischen Eigenschaften dieser Filme untersucht.

Dieses System wurde ausgewählt, da aus der Literatur für PAH/PSS- und PAH/PGA-Filme immense Unterschiede in den E-Moduln bekannt sind. Dubreuil *et al.* berichteten für den Young's Modulus von PAH/PSS-Kapseln einen Wert von 1,3 und 1,9 GPa.¹⁶² Nolte *et al.* untersuchten PAH/PSS-Multilagene und fanden einen Modul von $(2,7 \pm 0,3)$ GPa.²⁹ Gao *et al.*, die hohle PE-Kapseln erforschten, berichteten für das PAH/PSS-System einen Young's Modulus im Bereich zwischen 500 und 700 MPa.¹⁶⁹ Boudou *et al.* erforschten das PAH/PGA-System via AFM Nanoindentierung in wässriger Umgebung und fanden einen E-Modulus von (118 ± 34) kPa.²⁴

In dieser Arbeit wurden zwei Methoden zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften verwendet, die an unterschiedlichen Limits gültig sind: SIEBIMM-Methode auch die Methode der Faltenbildung genannt (engl.: *wrinkling method*) für das GPa Regime und die Colloidal-Probe-Technik (engl.: *colloidal probe atomic force microscopy*) (CP-AFM) für das MPa Regime.

4.3.1 Untersuchung des E-Moduls von (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Multilagen

Auf der Grundlage der PE und der einstellbaren Zusammensetzung der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme erwartet man für dieses System ein breites Spektrum an Elastizitätskonstanten (vom unteren MPa-Bereich für reine PAH/PGA-Filme bis zum GPa-Bereich für reine PAH/PSS-Filme). Die Schichtdicken der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme liegen im Bereich von ca. 100 nm. Diese Voraussetzungen sind extrem anspruchsvoll im Bezug auf die Charakterisierungsmethoden. Es gibt keine Einzeltechnik, welche den kompletten Bereich der elastischen Eigenschaften für dieses Dünnschicht-Regime abdeckt. Um den kompletten Bereich der Elastizitätskonstanten zu vermessen, wurden deshalb zwei komplementäre Verfahren verwendet: die SIEBIMM-Methode und CP-AFM-Technik. Experimente, die auf der Herstellung definierter faltiger Oberflächen beruhen, erlauben es, harte Materialien mit E-Moduln im Bereich von einigen hundert MPa bis zu GPa zu analysieren. Im Gegensatz dazu ist die CP-AFM Technik für die Untersuchung weicher Filme mit Moduln im kPa- bis MPa-Bereich geeignet. Für zuverlässige Messungen wird für beide Methoden eine minimale Filmschichtdicke benötigt. Um eine ausreichende Dicke zu erhalten, wurde die Anzahl an PAH/PGA_x-PSS_{1-x}-Bilagen entsprechend abgestimmt (Tabelle 4.2).³⁹

Um die mechanischen Eigenschaften der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme zu untersuchen, wurden Multilagen auf Si-Wafern bzw. PDMS-Streifen mittels der Spraycoating-Methode hergestellt. Dabei wurde der molare Anteil der PGA Monomere in der PA-Lösung (x) systematisch eingestellt. Eine Precursorschicht von PEI wurde als erste Schicht verwendet.

Tabelle 4.2: Molarer Anteil der PGA-Monomere in der Polyanionlösung, Anzahl der Bilagen für den Filmaufbau und die mittels Ellipsometrie gemessene Filmschichtdicke der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme bei (55 ± 1)% Luftfeuchtigkeit.

PGA in Lösung (x)	Anzahl der Bilagen	Schichtdicke [nm]
0	32	(95,3 ± 7,0)
0,1	30	(107,8 ± 3,6)
0,25	21	(111,2 ± 8,7)
0,5	12	(115,5 ± 3,1)
0,67	11	(112,4 ± 6,3)
0,69	11	(102,5 ± 7,8)
0,71	11	(94,5 ± 4,1)
0,73	11	(94,4 ± 6,0)
0,75	25	(521,4 ± 2,9)
0,88	25	(544,5 ± 7,9)
1	23	(505,4 ± 4,8)

4.3.1.1 Bestimmung des E-Moduls mittels SIEBIMM-Methode

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme mit $0 \leq x \leq 0,73$ erfolgte mittels der sensitiven SIEBIMM-Methode (siehe 2.2.8). Bei dieser Methode wird die Faltenbildung dünner Filme auf makroskopischen elastomeren Substraten genutzt, um die Elastizitätskonstanten der Filme zu bestimmen. Die Experimente zur Faltenbildung wurden auf plasmabehandelten PDMS-Substraten mit einer hydrophilen Oberfläche durchgeführt. Um den Einfluss der SiO₂-Schicht auf die Wellenlänge der Filme und somit auf deren E-Modul zu minimieren, wurden die Intensität und die Dauer der Plasmabehandlung gering gehalten. Wie von Nolte *et al.* empfohlen, betragen die Filmschichtdicken aller Proben ca. 100 nm, um durch die Schichtdicke bedingte Messfehler zu minimieren.¹⁰⁸

Der genaue Ablauf der Bestimmung des E-Moduls mittels der SIEBIMM-Methode wird im Folgenden am Beispiel eines PAH/PSS-Filmes ($x = 0$) dargestellt. Alle anderen

(PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme wurden auf die gleiche Weise vermessen, es wurde lediglich die Zusammensetzung der PA-Lösung variiert.

Zunächst erfolgte die Auftragung der Multilagen auf einen hydrophilisierten PDMS Streifen (siehe 3.2.3). Für die Analyse des E-Moduls der PE-Filme muss der Modul von PDMS bekannt sein (2.49). Dieser wurde mittels einer Prüfmaschine (Universal Tester, Model 5565) bestimmt. Die PDMS-Streifen wurden nacheinander in der Apparatur eingespannt und um max. 1% gedehnt um einen linearen Zusammenhang zwischen wirkender Kraft und Dehnung und damit die Gültigkeit des Hookschen Gesetzes zu gewährleisten. Insgesamt wurden 18 Proben (2 mm dick und 10 mm breit) aus einer Charge vermessen, wobei die aufgewendete Kraft F gemessen wurde. Über die Formel $\sigma = \frac{F}{A}$ wurde die Spannung σ berechnet; A ist die Querschnittsfläche der Probe. Anschließend wurde die Spannung als Funktion der Dehnung ε aufgetragen (Abb. 4.25) und aus der Steigung nach $\sigma = \varepsilon E$ der E-Modul von PDMS bestimmt. Die Messungen ergaben einen Mittelwert von $(1,1 \pm 0,1)$ MPa.

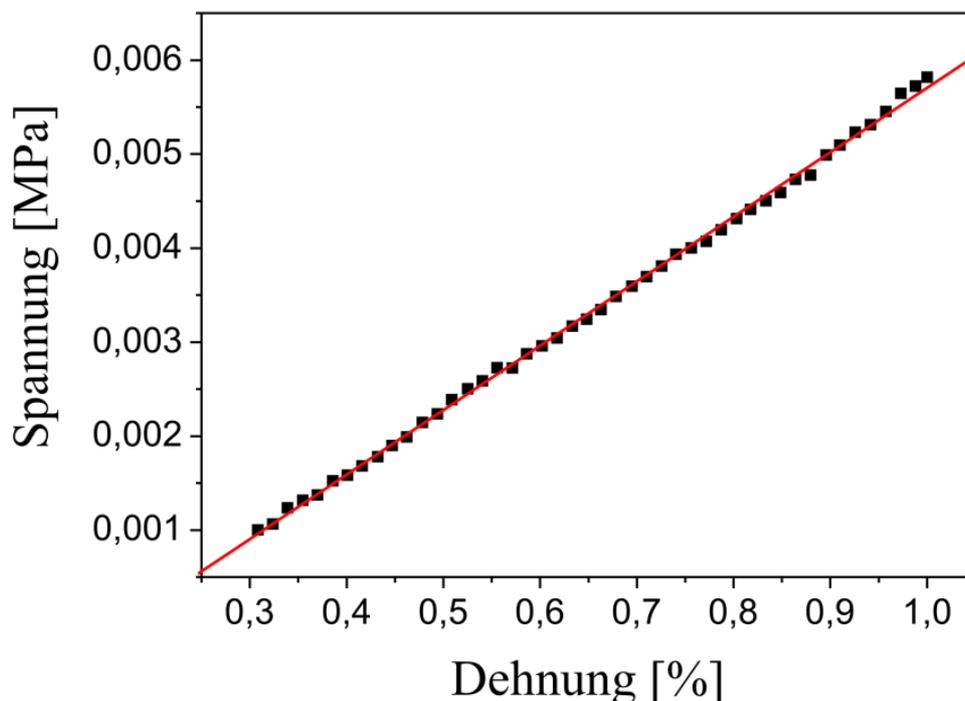


Abb. 4.25: Bestimmung des E-Moduls von PDMS: typischer Verlauf der Messwerte.

Der Vergleich mit der Literatur liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Stafford *et al.* berichteten für den Modul von PDMS Werte zwischen 1,5 und 2,0 MPa.¹²⁸ Nolte *et al.* fanden Werte zwischen 1,7 und 1,9 MPa¹⁰⁸ und Moon und Vaziri erhielten für den E-Modul von PDMS Werte von ca. 1-2 MPa.¹⁷⁰

Es wurden insgesamt vier PDMS-Substrate mit der gleichen Anzahl an PE-Schichten besprüht. Nachdem die gewünschte Anzahl an Lagen aufgetragen wurde, wurde die Schichtdicke der Filme mit dem Ellipsometer bestimmt (siehe 4.1). Jede Probe wurde dabei an drei verschiedenen Stellen vermessen und der Mittelwert berechnet. Falls die gewünschte Schichtdicke noch nicht erreicht wurde, wurden auf die bereits bestehenden Filme zusätzliche PE-Lagen aufgesprüht. Im Fall der PAH/PSS-Filme wurde nach 32 Doppellagen eine Schichtdicke von $(95,3 \pm 7,0)$ nm erreicht (Tabelle 4.2). Danach wurden die mit den PE beschichteten Substrate nacheinander in eine selbst entwickelte Streckapparatur (Abb. 3.2) eingespannt und um 10% uniaxial gedehnt. Die Relativdeformation des Substrates betrug dabei 2%, was über die Amplitude der Falten bestimmt wurde (siehe 4.3.1.1.2).

Anschließend wurden die PDMS-Streifen wieder aus der Streckvorrichtung entfernt und die dabei erzeugten Falten mit dem optischen Mikroskop aufgenommen. Die Substrate wurden jeweils unmittelbar vor dem Vermessen der Falten entspannt. Für die Aufnahmen der Falten wurden auf den Proben Bereiche mit möglichst wenigen Fehlstellen in den Falten ausgesucht. Von jeder Probe wurden mehrere Bilder aufgenommen. Abb. 4.26 zeigt eine Aufnahme der Wrinkles eines PAH/PSS-Filmes, die mit dem optischen Mikroskop erzeugt wurde. Die Schichtdicke des Filmes betrug $(95,8 \pm 1,7)$ nm.

Um die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen, wurde die Wellenlänge der Wrinkles unter Verwendung des Programms ImageJ ausgewertet^{171, 172} (siehe 3.3.4). Für das betrachtete Bild betrug die mittlere Wellenlänge $(3,6 \pm 0,2)$ μm . Nachdem nun die Schichtdicke und die Wellenlänge des Filmes und der E-Modul des Substrates bekannt sind, konnte der Elastizitätsmodul mit Formel (2.49) zu einem Wert von $(0,8 \pm 0,2)$ GPa berechnet werden. Die für die Berechnung des E-Moduls benötigten Poisson-Zahlen des Filmes und des Substrates betragen 0,33 bzw. 0,5.¹⁷³

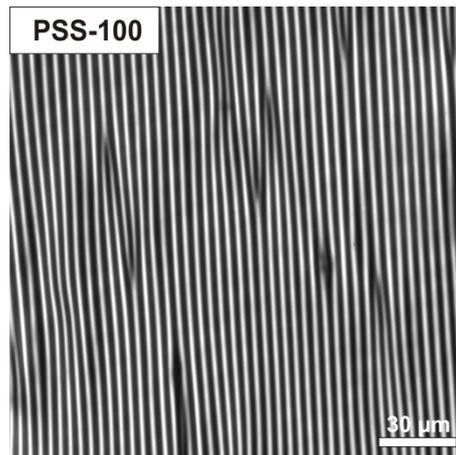


Abb. 4.26: Mit dem Lichtmikroskop aufgenommene Faltenstruktur eines PAH/PSS-Filmes mit einer Wellenlänge von $(3,6 \pm 0,2) \mu\text{m}$.

Da der E-Modul der PEM drastisch von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängt, wurden alle Faltenexperimente bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von $(55 \pm 1) \%$ durchgeführt. Die Aufnahmen der $(\text{PAH}/\text{PGA}_x\text{-PSS}_{1-x})$ -Multilagen mit $0 \leq x \leq 0,73$ sind in Abb. 4.27 präsentiert.³⁹ Bei gleicher Filmschichtdicke sinkt die Wellenlänge der Wrinkles von $(3,6 \pm 0,2) \mu\text{m}$ für $x = 0$ auf $(1,8 \pm 0,1) \mu\text{m}$ für $x = 0,73$. Entsprechend zu der Wellenlänge sinkt auch der E-Modul der Filme von $(0,7 \pm 0,2) \text{GPa}$ auf $(0,14 \pm 0,09) \text{GPa}$. Der Wert von $(0,7 \pm 0,2) \text{GPa}$ für $x = 0$, d. h. für den reinen PAH/PSS-Film, ist mit den Werten aus der Literatur vergleichbar.^{162, 169}

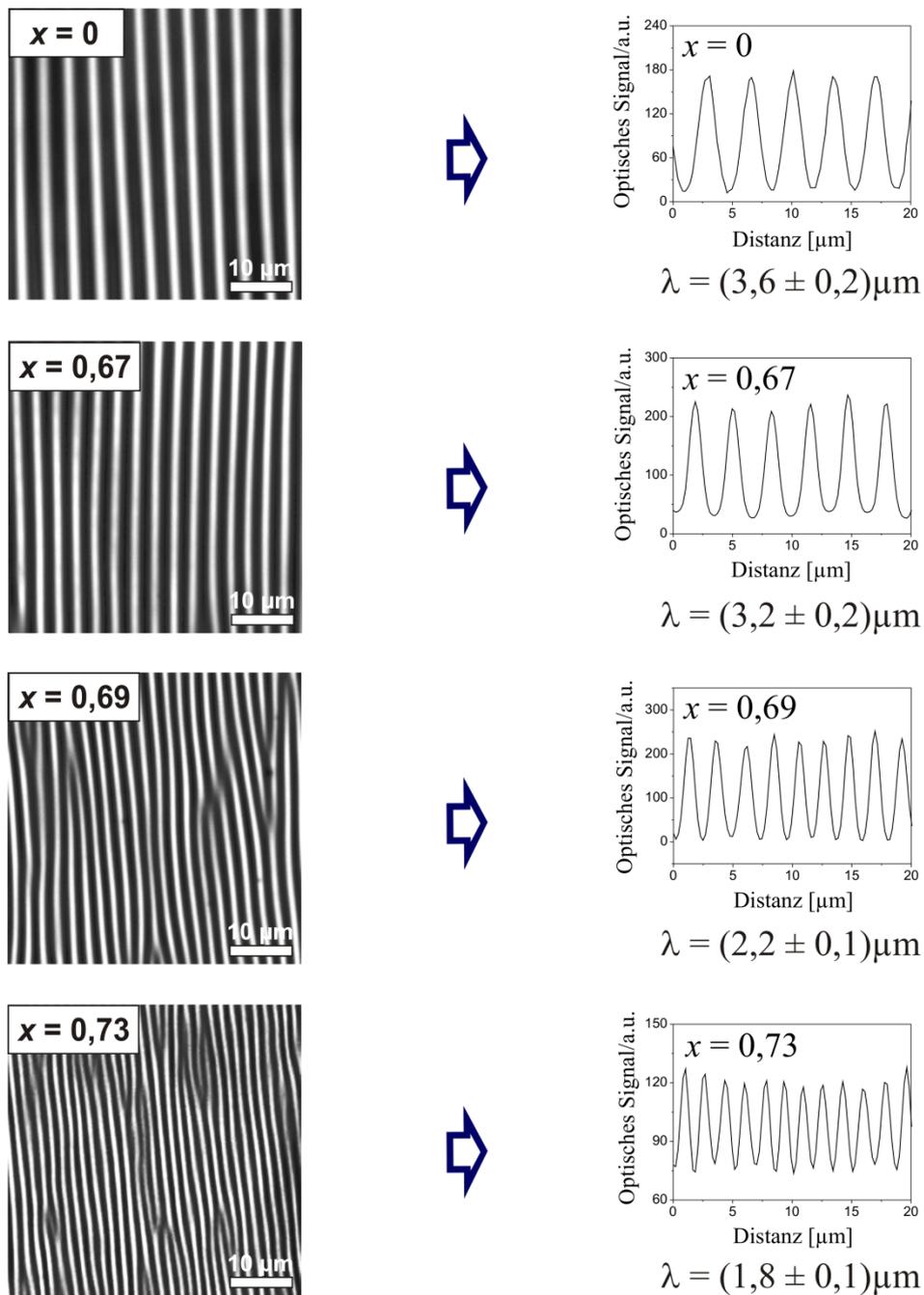


Abb. 4.27: Mit dem Lichtmikroskop aufgenommene Faltenstruktur der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme (oben) mit den dazugehörigen Intensitätsprofilen und Wellenlängen (unten).

An einem PAH/PSS-Film wurde die Abhängigkeit der Wellenlänge und des Elastizitätsmoduls von der Schichtdicke untersucht (Abb. 4.28). Entsprechend Gleichung (2.46) und auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der PE-Multilagen mit¹²⁴ und ohne²⁹ eingebaute anorganische Nanopartikel, hängt die Wellenlänge stets linear von der

Schichtdicke des Filmes ab. Die entsprechenden E-Moduln befinden sich zwischen 400 und 800 MPa.

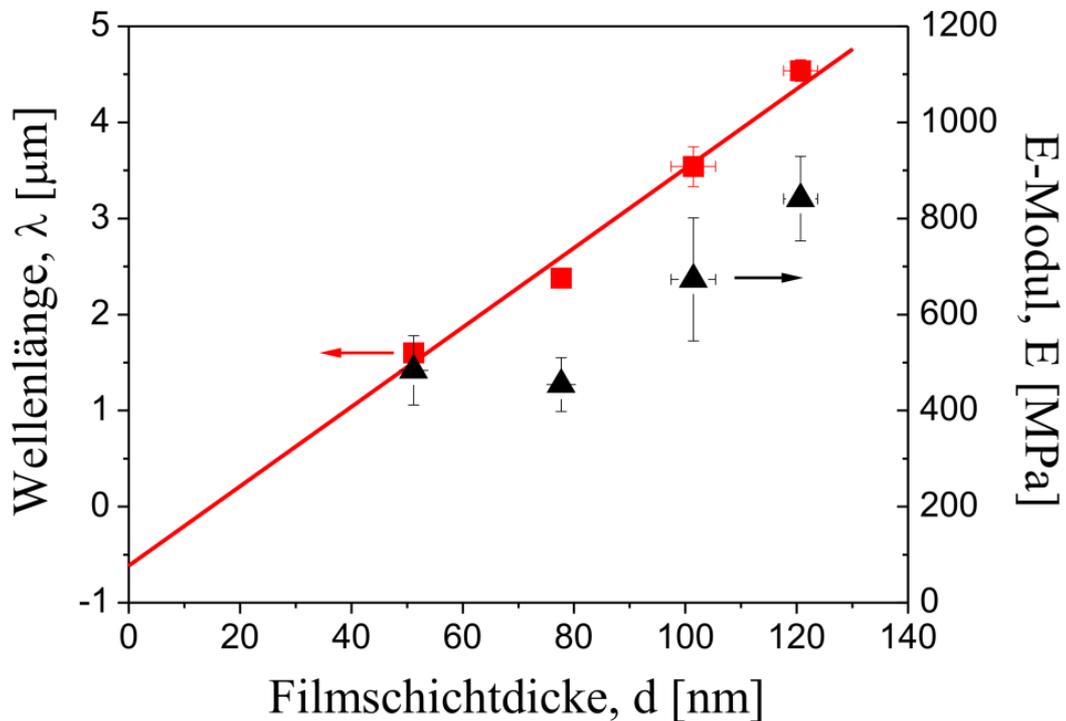


Abb. 4.28: Mittels Lichtmikroskop bestimmte Wellenlänge der Falten und der berechnete Elastizitätsmodul des PAH/PSS-Filmes als Funktion der Filmschichtdicke.

4.3.1.1.1 Überprüfung der ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken auf PDMS via Rasterkraftmikroskopie

Die Richtigkeit der mittels Ellipsometrie erhaltenen Ergebnisse für die PEM-Schichtdicken auf dem PDMS-Substrat wurde zusätzlich mit einem Rasterkraftmikroskop (NanoScope IIIa Metrology Dimension 3100, Veeco Instruments, USA) überprüft. Dafür wurde auf ein PDMS-Substrat zuerst eine Opferschicht bestehend aus 8 Doppellagen von PAH/PAA mit 0,05M NaCl aufgebracht und die Schichtdicke mit dem Ellipsometer bestimmt. Der pH-Wert der PAA-Lösung wurde dabei auf den Wert von 3,5 eingestellt. Die gemessene Dicke der Opferschicht lag bei $(75,5 \pm 2,5)$ nm. Danach wurden auf diese bereits bestehende Schicht 28 Doppellagen von PAH/PSS mit 0,15M NaCl aufgesprüht

und die Schichtdicke mit dem Ellipsometer erneut gemessen. Die Gesamtschichtdicke betrug $(162,0 \pm 5,7)$ nm, d. h. die Schichtdicke des PSS/PAH-Filmes lag bei ca. $(86,5 \pm 6,2)$ nm. Im nächsten Schritt wurde ein kleines PDMS-Stück mit dem Film in eine wässrige Salzsäurelösung mit $\text{pH} = 1$ getaucht, dabei löste sich die Opferschicht auf und der PAH/PSS-Film schwamm auf der Oberfläche der Lösung. Der freistehende Film wurde anschließend auf einen Si-Wafer gefloatet (Abb. 4.29) und mit dem AFM vermessen. Die Schichtdicke des gefloateten PAH/PSS-Filmes wurde an der Stufe zwischen filmfreien Si-Wafer und Film mittels der Stufenanalyse (step analysis) ermittelt (Abb. 4.30).

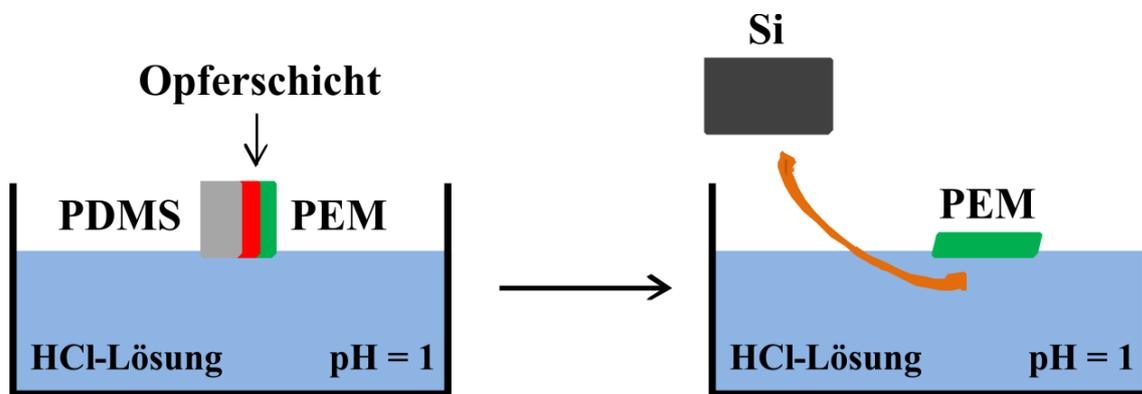


Abb. 4.29: Schematische Darstellung eines Floating-Prozesses.

Zur Bestimmung der Filmdicke wird eine ebene Referenzfläche benötigt. Als Referenzfläche wurde die Siliziumoberfläche gewählt. Als erstes wurde auf der Siliziumoberfläche die Funktion *Plane Fit – Mode XY - Order 1* ausgeführt. Diese hat die Funktion die Oberfläche des Siliziums in x,y -Richtungen zu glätten. Zum Ausführen dieser Funktion wurde auf dem Silizium auf die zu glättende Fläche ein Rechteck aufgezogen (evtl. auch überlappende Rechtecke). Als nächstes wurde auf der Siliziumoberfläche die Funktion *Flatten Order 1* angewendet, um den vertikalen Linienabstand zu beseitigen und damit die Glattheit in y -Richtung zu verbessern. Diese Funktion wurde durch das Aufziehen des durchgestrichenen Rechteckes auf die Flächen, die nicht geglättet werden müssen, ausgeführt (PEM Film und die Defekte auf der Oberfläche des Siliziums). Anschließend wurde die Funktion *Analyse Stephight* durchgeführt. Dabei wurde an eine charakteristische Stelle des Bildes ein spezielles *Step-Fenster* gezogen und an die Größe des Bildes angepasst. Die Bestimmung der Filmschichtdicke erfolgte schließlich mit Hilfe der vier Marker (Abb. 4.30). Auf der

Referenzfläche wurde ein großer und auf der Fläche mit dem PEM Film ein kleiner Bereich ausgewählt und die Schichtdicke abgelesen (*Vertical Distance*).

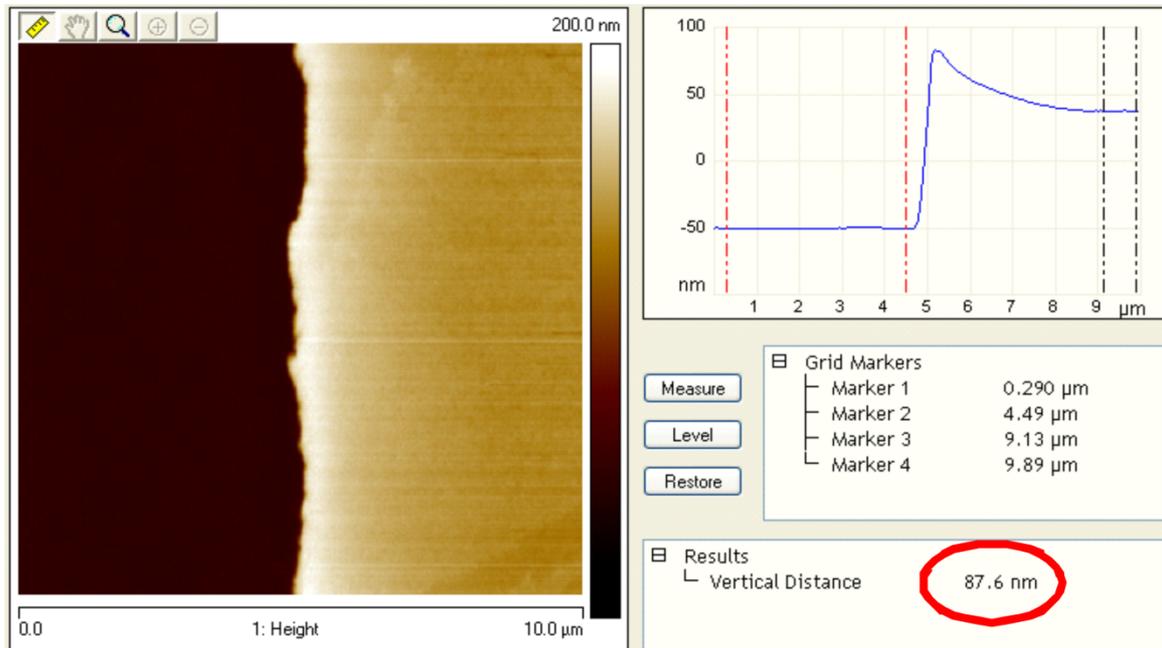


Abb. 4.30: AFM-Höhenaufnahme mit der Stufenanalyse des gefloateten PAH/PSS-Filmes zur Bestimmung der Filmschichtdicke.

Dieses Experiment wurde weitere zwei Mal mit variierenden Schichtdicken des PAH/PSS-Filmes wiederholt. Die Ergebnisse dieser drei Experimente sind in der Abb. 4.31 zusammengefasst. Gezeigt sind die ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken als Funktion der mittels AFM gemessenen Filmschichtdicken. Aus dem Graphen ist ersichtlich, dass die mittels Ellipsometrie und AFM ermittelten Schichtdicken innerhalb des Fehlers übereinstimmen. Das Anpassen der experimentellen Ergebnisse mit dem linearen Fit liefert eine Steigung von 1,1. Somit ist die Richtigkeit des verwendeten ellipsometrischen Modells für die Bestimmung der Filmschichtdicken auf dem PDMS bestätigt.

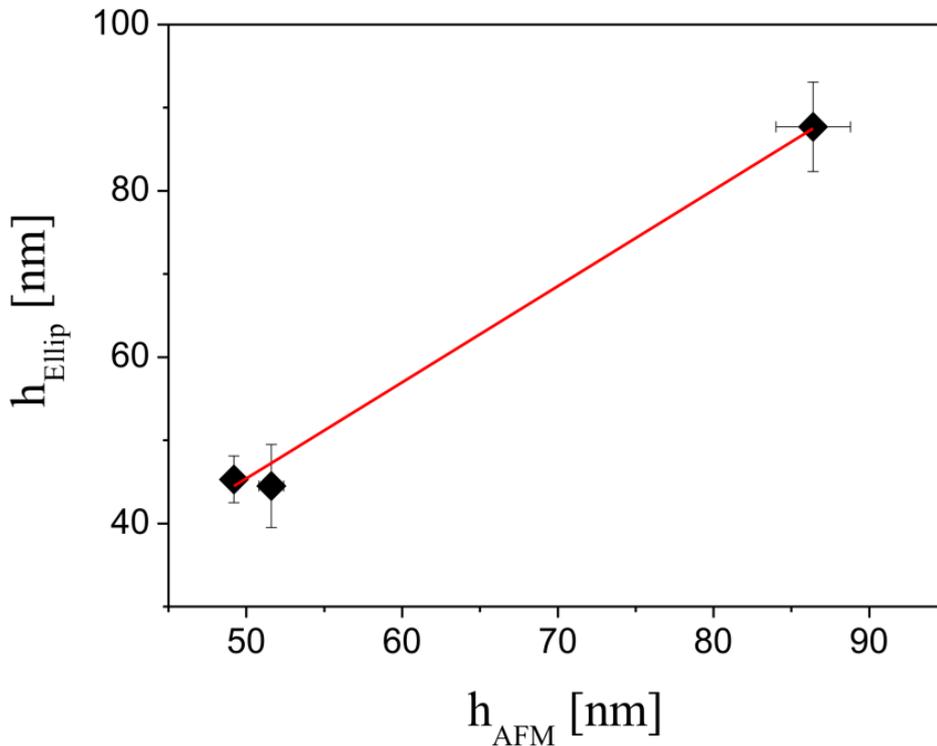


Abb. 4.31: Ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke der PSS/PAH-Filme in Abhängigkeit der mittels AFM bestimmten Filmschichtdicke.

4.3.1.1.2 Bestimmung der Relativdeformation des PDMS bei der Faltenherstellung

Die Relativdeformation des PDMS Substrates bei der Faltenherstellung wurde über die Amplitude der Falten bestimmt. Dabei wurde an einem mit PSS/PAH-Film beschichteten PDMS-Stück die Faltenbildung, wie in 3.2.4 beschrieben, durchgeführt. Die Filmschichtdicke wurde via Ellipsometrie bestimmt (siehe 3.3.1 und 4.1) und betrug 86,9 nm. Die Wellenlänge der Falten wurde mit einem Lichtmikroskop ermittelt (siehe 3.3.4) und ergab 3,3 μm . Anschließend wurde die Probe mit einem Rasterkraftmikroskop untersucht. Aus der Querschnitt Analyse an einer AFM-Höhenaufnahme wurde die Amplitude der Falten ermittelt (Abb. 4.32). Die Amplitude entspricht dabei der Hälfte der Summe der Beträge benachbarter Maxima und Minima. In der Querschnitt-Analyse kann die Amplitude aus dem senkrechten Abstand abgelesen werden und entspricht 146 nm.

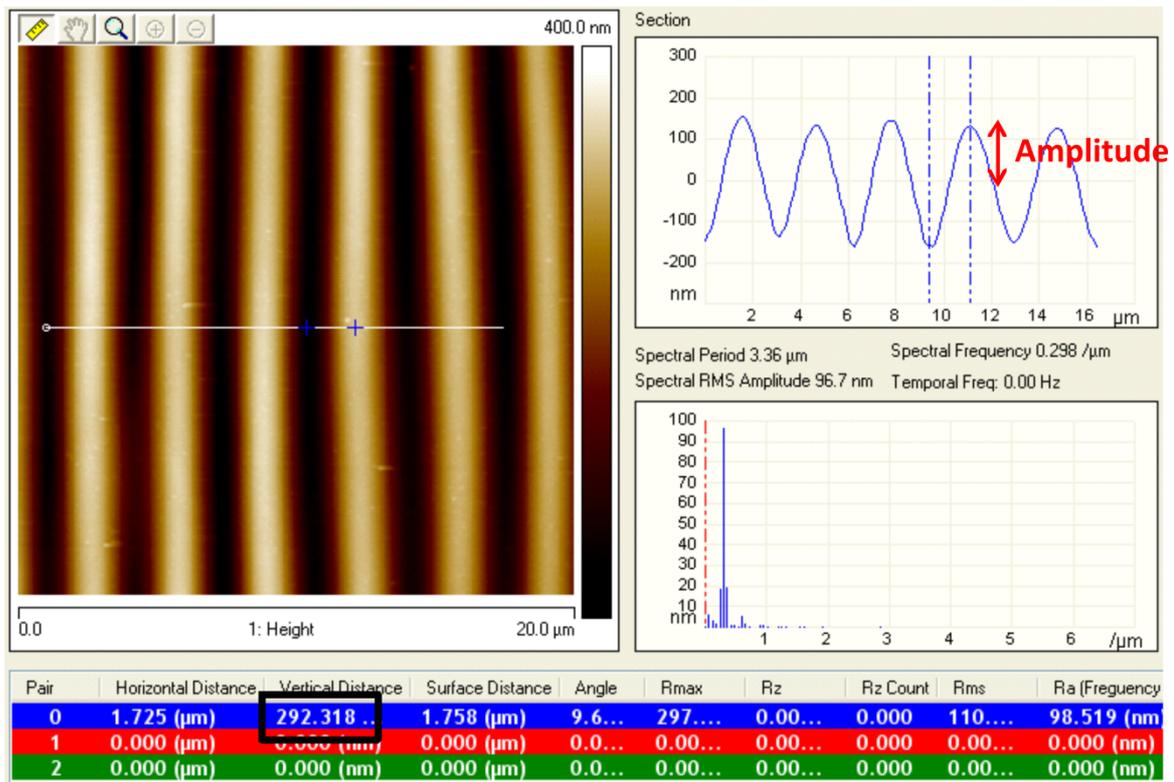


Abb. 4.32: AFM-Höhenaufnahme mit Querschnitt-Analyse (*cross-section analysis*) des PGA/PAH-Filmes mit einer Filmschichtdicke von 86,9 nm zur Bestimmung der Amplitude der Falten.

Der aus der Filmschichtdicke und der Wellenlänge der Falten berechnete E-Modul des PSS/PAH-Filmes betrug 0,9 GPa. Der E-Modul des PDMS Substrates betrug 1,1 MPa. Beim Einsetzen dieser Werte in die Formel (2.48) konnte der Wert ε_c zu $6,3 \times 10^{-1}$ ausgerechnet werden. Aus der Amplitude der Falten konnte schließlich die Relativdeformation ε zu 2% ermittelt werden:

$$\varepsilon = \varepsilon_c \left(\frac{A}{h_f} + 1 \right) \quad (4.1)$$

4.3.1.2 Bestimmung des E-Moduls mittels Colloidal-Probe-Technik

Der Elastizitätsmodul der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme mit $0,75 \leq x \leq 1$, welche für die Untersuchung mittels der Faltenmethode zu weich sind, wurde mit Hilfe der Colloidal-Probe-Technik bestimmt.³⁹

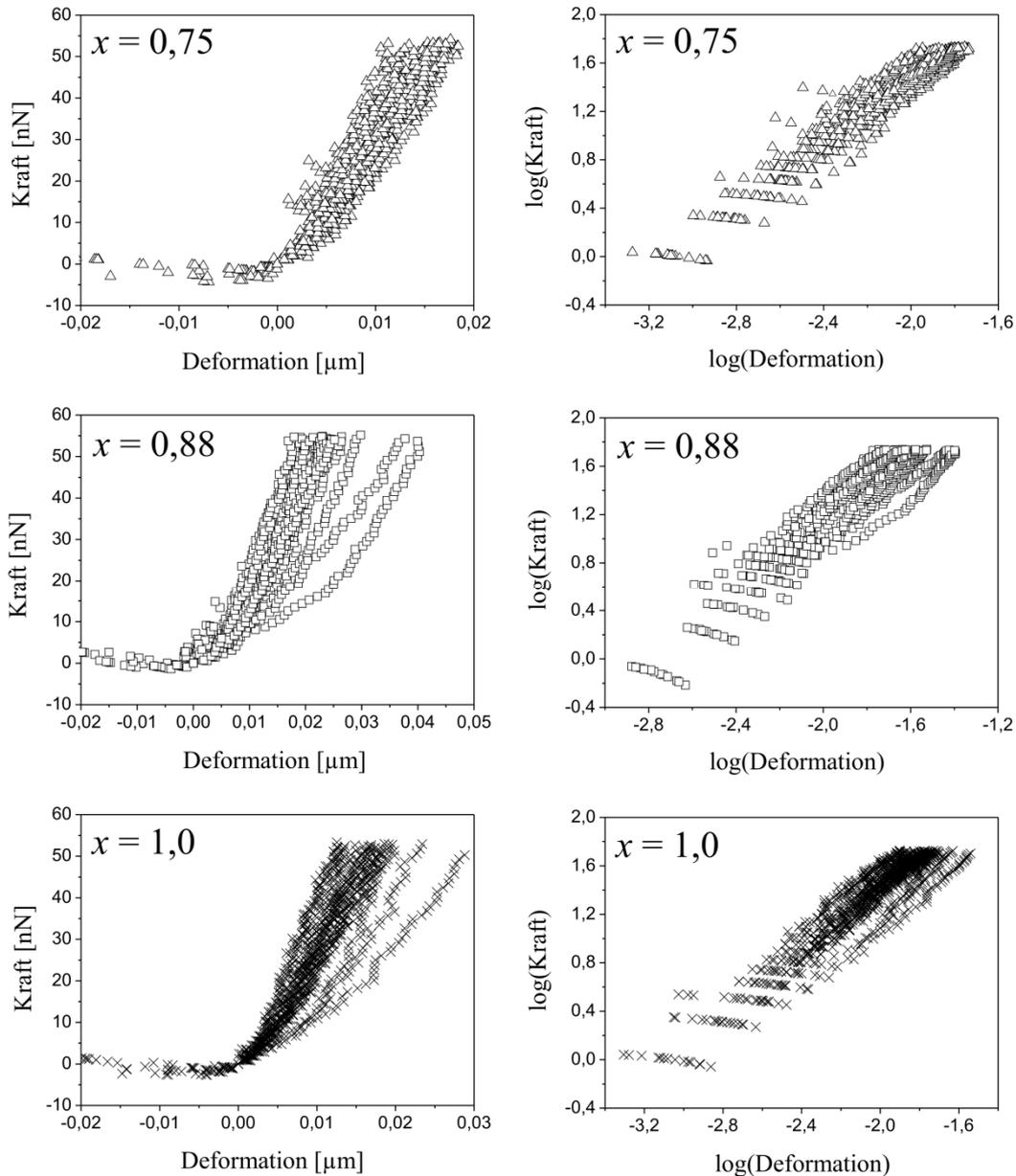


Abb. 4.33: Kraft-Deformations-Kurven (links) und $\log(\text{Kraft})$ - $\log(\text{Deformation})$ -Kurven (rechts) der $(\text{PAH}/\text{PGA}_x\text{-PSS}_{1-x})$ -Filme gemessen mit dem Rasterkraftmikroskop.

Abb. 4.33 und Abb. 4.34 zeigen die Annäherungsbereiche der Kraft-Deformations-Kurven der $(\text{PAH}/\text{PGA}_x\text{-PSS}_{1-x})$ -Filme und die entsprechenden doppelt logarithmischen Profile dieser Kurven für $x = 0,75$, $x = 0,88$ und $x = 1$. Bei den doppelt logarithmischen Auftragungen wurden die experimentellen Daten mit den Steigungen von ca. 1,5 linear angefitzt (Abb. 4.34). Diese Werte stimmen mit dem Skalierungsgesetz des Hertz-Modells gut überein,¹⁰⁶ was eindeutig auf die Anwendbarkeit dieses Modells hinweist. Außerdem ist die Verwendung des Hertz-Modells bei der Bestimmung des E-Moduls

eines elastischen Materials aus den Kraft-Deformations-Experimenten weit verbreitet.¹²¹
 141, 174

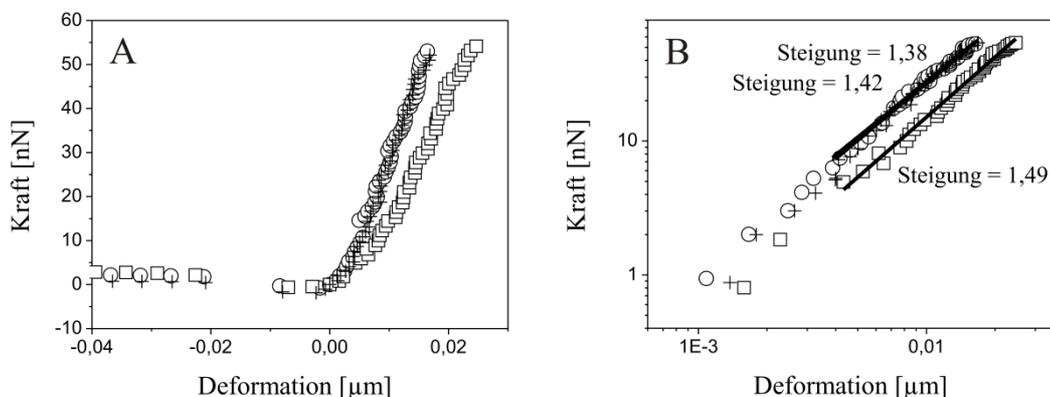


Abb. 4.34: Kraft-Deformations-Kurven (A) und die logarithmisch aufgetragenen Profile (B) der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme gemessen mit dem Rasterkraftmikroskop mit $x = 0,75$ (\circ), $x = 0,88$ (\square) und $x = 1$ ($+$). Die schwarzen Linien repräsentieren den linearen Fit in der doppeltlogarithmischen Auftragung für Deformationen von 4 bis 17 nm ($x = 0,75$ und $x = 1$) und von 4 bis 25 nm ($x = 0,88$). Die Steigungen der Fits in diesen Bereichen sind 1,38 und 1,42 ($x = 0,75$ und $x = 1$) und 1,49 ($x = 0,88$) und entsprechen nahezu der Vorhersage des Hertz-Potenzgesetzes von 1,5.

Entsprechend dem Hertz-Modell bestimmte (2.44), mittlere Elastizitätsmoduln der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme betragen $(7,4 \pm 1,7)$ MPa für $x = 0,75$, $(4,7 \pm 1,6)$ MPa für $x = 0,88$ und $(6,7 \pm 2,1)$ MPa für $x = 1$. Die Experimente wurden bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 54% durchgeführt. Boudou *et al.* berichteten für die PAH/PGA-Multilagen im nassen Zustand einen E-Modulus von (118 ± 34) kPa.²⁴ Über die Steifigkeit der PAH/PGA-Filme im trockenen Zustand gibt es nach unseren Kenntnissen bisher keine Veröffentlichungen.

4.3.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der SIEBIMM-Methode und Colloidal-Probe-Technik

Abb. 4.35 und Tabelle 4.3 präsentieren die Zusammenfassung der Ergebnisse, die mittels der SIEBIMM-Methode und der Colloidal-Probe-Technik ermittelt wurden und außerdem der Ergebnisse der ATR-FTIR-Experimente. Mit der Erhöhung des molaren Anteiles der PGA-Monomere in der Polyanyonlösung werden (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme weicher und der Elastizitätsmodul sinkt um zwei Größenordnungen für $x \geq 0,75$ im Vergleich zu $x \leq 0,5$. Das bedeutet, dass durch die Veränderung des molaren Anteiles der PGA-Monomere in der Polyanyonlösung von 0,5 auf 0,75, die elastischen Eigenschaften der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme über einen weiten Bereich variiert werden können (Abb. 4.35).³⁹

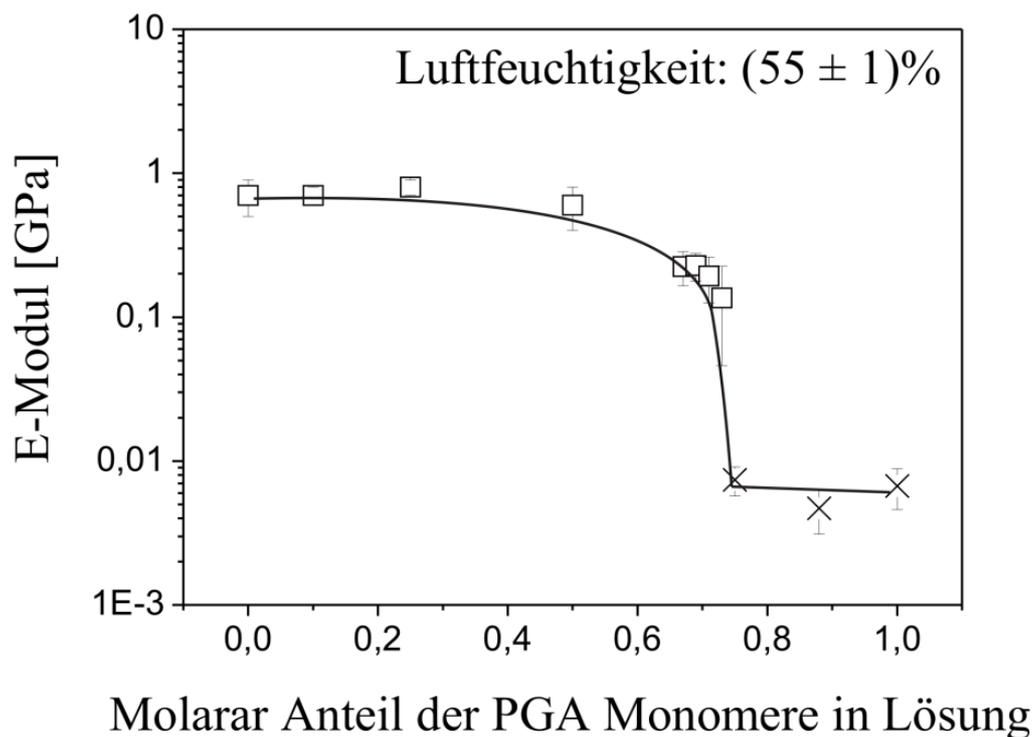
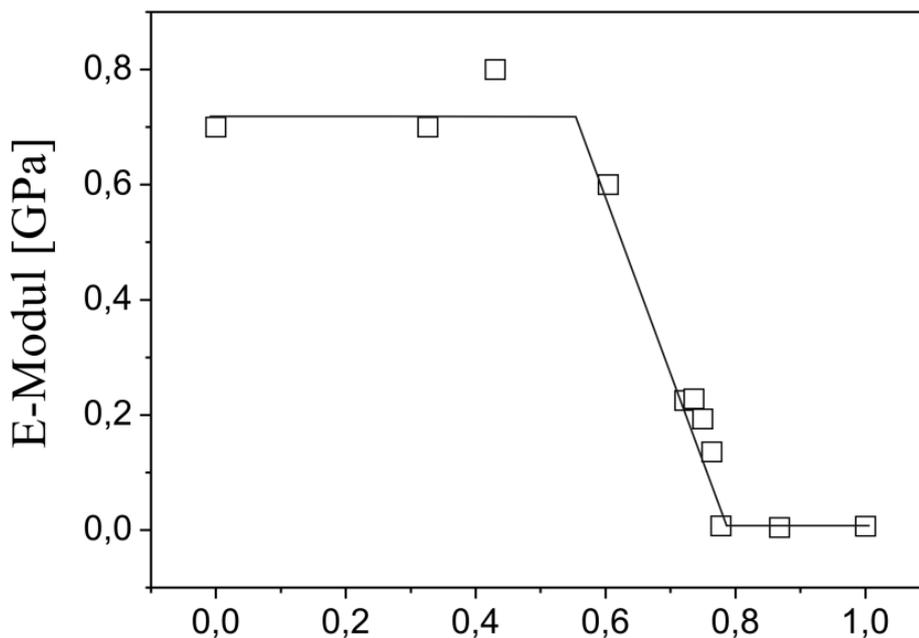


Abb. 4.35: Elastizitätsmodul der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme bei (55 ± 1)% Luftfeuchtigkeit als Funktion des molaren Anteiles der PGA-Monomere in der Polyanyonlösung. Der E-Modul der Filme mit (0 – 73)% PGA in der Lösung wurde mit der SIEBIMM-Methode gemessen (□). Der E-Modul der Filme mit (75 – 100)% PGA in der Lösung wurde mittels Colloidal-Probe-Technik bestimmt (×).

Abb. 4.36 und Tabelle 4.3 zeigen die Abhängigkeit des E-Moduls des gemischten (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filmes vom molaren Anteil der PGA-Monomere im Film, der für $0,1 \leq x \leq 1$ linear angefüttet wurde (Abb. 4.24). Im Bereich, wo der PGA-Anteil im Film kleiner oder gleich 0,5 ist, bleibt der E-Modul nahezu konstant und liegt rund um 0,7 GPa (Abb. 4.36). Dies lässt sich dadurch erklären, dass trotz der starken Adsorptionspräferenz von PGA über PSS in diesem Bereich (Abb. 4.23), PSS den Hauptanteil am Polyanion im Film darstellt und maßgeblich zu den elastischen Eigenschaften des Filmes beiträgt. Wenn der molare Anteil an PGA im Film von 0,5 auf 1 erhöht wird, sinkt der E-Modul des Filmes linear bis ein Plateau um 6×10^{-3} GPa bei $x = 0,8$ erreicht wird. Damit ändern sich die elastischen Eigenschaften der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme linear mit dem molaren Anteil der PGA-Monomere im Film zwischen 0,5 und 0,8.³⁹



Molarer Anteil der PGA im Film aus dem linearen Fit

Abb. 4.36: E-Modul des (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filmes als Funktion des molaren Anteils der PGA-Monomere im Film, linear angefüttet für $0,1 \leq x \leq 1$ (Abb. 4.24).

Die Untersuchungen zeigen eine dramatische Abnahme und einen scharfen Übergang im Elastizitätsmodul als Funktion der Filmzusammensetzung. Dieses Verhalten ist bemerkenswert, weil bei vielen Systemen die Adsorptionspräferenz eines der

Komponente den Übergang in physikalischen Eigenschaften zu extremen Zusammensetzungen verschiebt.^{31-33, 35-37, 175} Es gibt nur seltene Beispiele, wo der Übergang bei mittleren Mischungsverhältnissen erfolgt.³²

Die geringe Wassermenge innerhalb des PAH/PSS-Filmes⁵⁸ könnte für den hohen Elastizitätsmodul des reinen PAH/PSS-Filmes verantwortlich sein. Im Gegensatz dazu zeigen PAH/PGA-Filme einen hohen Wassergehalt von 40%. Diese hohe Hydratisierung des Filmes könnte den niedrigeren E-Modul des reinen PAH/PGA-Filmes im Vergleich zu PAH/PSS erklären. Eine Erhöhung des PGA-Anteiles im Film verursacht eine Erhöhung der Filmhydratisierung und damit eine Abnahme im Elastizitätsmodul des Filmes.

Tabelle 4.3: Molarer Anteil der PGA-Monomere in der PA-Lösung, molarer Anteil der PGA-Monomere im Film, linear angefiteter molarer Anteil der PGA-Monomere im Film und der daraus resultierender E-Modul der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme bei (55 ± 1)% Luftfeuchtigkeit.

PGA in Lösung (x)	Molarer Anteil der PGA im Film ^a	Molarer Anteil der PGA im Film, linear angefitet	Young Modulus (GPa) ^b
0	0	0	0,7 ± 0,2
0,1	0,34	0,33	0,7 ± 0,1
0,25	0,44	0,43	0,8 ± 0,1
0,5	0,60	0,60	0,6 ± 0,2
0,67	0,73	0,72	(2,3 ± 0,6)10 ⁻¹
0,69	0,72	0,74	(2,3 ± 0,5)10 ⁻¹
0,71	0,69	0,75	(1,9 ± 0,7)10 ⁻¹
0,73	0,72	0,76	(1,4 ± 0,9)10 ⁻¹
0,75	0,81	0,78	(7,4 ± 1,7)10 ⁻³
0,88	0,87	0,87	(4,7 ± 1,6)10 ⁻³
1	1	1	(6,7 ± 2,1)10 ⁻³

^aGemessen mittels ATR-FTIR. ^bErmittelt mit der SIEBIMM-Methode ($x = 0 - 0,73$) und mittels Colloidal-Probe-Technik ($x = 0,75 - 1$).

Es gibt einen Regime im Bereich um $x = 0,7$, in dem beide Messmethoden angewendet werden können, um den Elastizitätsmodul zu bestimmen. Ein direkter Vergleich der Elastizitätskonstanten ist in Tabelle 4.4 dargestellt. Diese Ergebnisse präsentieren eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Methoden. Wie erwartet, zeigen AFM-Experimente aufgrund der Einschränkung in der Anwendbarkeit große Messfehler. Dennoch stimmt die Größenordnung mit den Ergebnissen der Falten-Experimente überein. Dies weist darauf hin, dass die Ergebnisse methodenunabhängig sind.

Tabelle 4.4: Mittels SIEBIMM-Methode und Colloidal-Probe-Technik ermittelter E-Modul der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme für $x = 0,71$ und $0,73$.

Mess- methode	E-Modul ($\times 10^{-1}$ GPa)		
	$x = 0,71$	$x = 0,73$	RH (%)
SIEBIMM	$1,9 \pm 0,7$	$1,4 \pm 0,9$	56
CP-AFM		$2,2 \pm 0,4$	60
	$5,1 \pm 1,6$	$4,4 \pm 1,4$	50

4.3.2 Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf den E-Modulus von (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Multilagen

Bei der Bestimmung des Elastizitätsmoduls gehört neben dem PE-Typ die Luftfeuchtigkeit zu den bedeutendsten Einflussfaktoren. Durch Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit kann die Festigkeit der Filme im trockenen Zustand stark variiert werden. Im Folgenden werden am (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-System Experimente zum Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die elastischen Eigenschaften der PE-Filme präsentiert.

4.3.2.1 Bestimmung des E-Moduls bei unterschiedlichen Umgebungsfeuchten via SIEBIMM-Methode

Abb. 4.37 zeigt den E-Modul der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme mit $x = 0-0,67$ bei zwei verschiedenen relativen Umgebungsfeuchten. Man erkennt, dass der Elastizitätsmodul der PE-Filme, der bei einer höheren umgebenden Luftfeuchtigkeit gemessen wurde, kleiner ist als bei der niedrigeren Luftfeuchtigkeit. Der bei 45 % Feuchtigkeit gemessene E-Modul liegt zwischen 0,9 und 1,4 GPa. Die Erhöhung der Luftfeuchtigkeit um 10 % resultiert in einer Senkung des E-Moduls auf Werte im Bereich zwischen 0,2 und 0,7 GPa. Dies stimmt mit der Literatur überein, wo die niedrigere relative Luftfeuchtigkeit in einem höheren E-Modul resultiert.

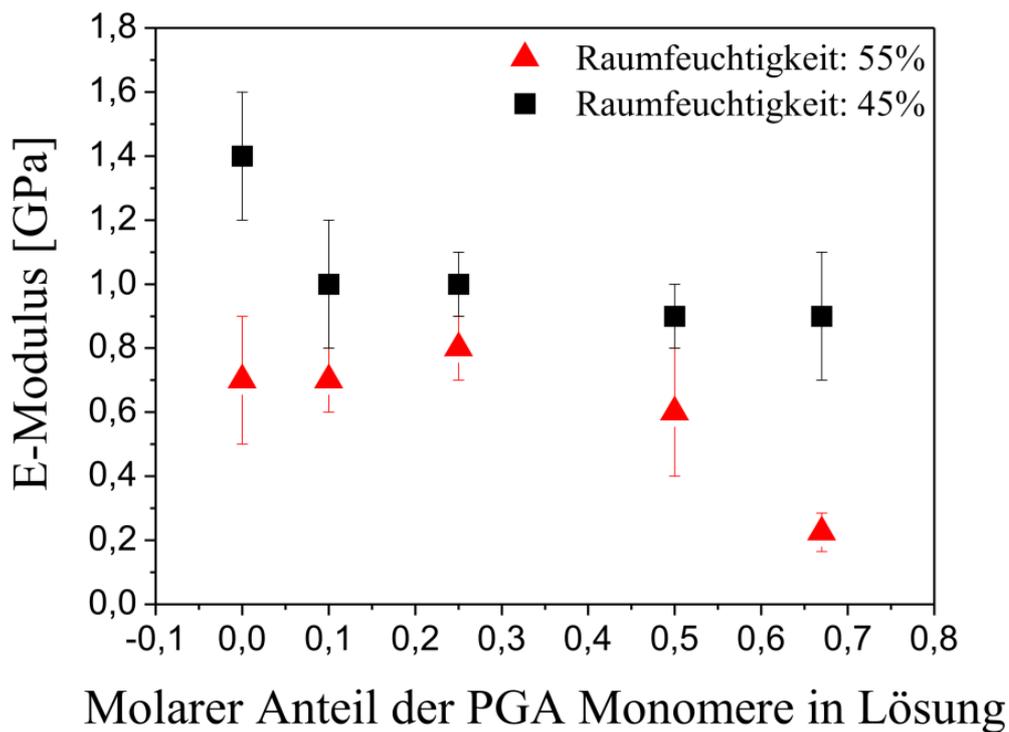


Abb. 4.37: Mittels SIEBIMM-Methode bestimmter E-Modul der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme mit (0 – 67)% PGA in der Lösung bei zwei verschiedenen Luftfeuchten als Funktion des molaren Anteiles der PGA-Monomere in der Polyanionlösung.

Nolte *et al.* untersuchten PAH/PSS-Filme im trockenem Zustand bei verschiedenen Umgebungsfeuchten: bei weniger als 20 %, zwischen 20 und 30 % und bei 50 %. Die entsprechenden E-Moduln betragen dabei $(5,6 \pm 0,3)$ GPa, $(4,4 \pm 0,2)$ GPa und $(2,7 \pm 0,3)$ GPa. Auch für das PAH/PAA-System zeigte sich eine Erhöhung des E-Moduls von $(7,0 \pm 0,2)$ GPa auf $(10,5 \pm 0,5)$ GPa bei Senkung der Luftfeuchtigkeit von 50 % auf 20 %.²⁹

4.3.2.2 Untersuchung des E-Moduls in der Luftfeuchtigkeitszelle via Colloidal-Probe-Technik

Um festzustellen, wie stark das $(\text{PAH}/\text{PGA}_x\text{-PSS}_{1-x})$ -System auf die Änderungen der Luftfeuchtigkeit reagiert, wurden an der Probe mit $x = 0,88$ Experimente mit der Colloidal-Probe in einer Luftfeuchtigkeitszelle unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt. Bei höheren relativen Luftfeuchten (80 – 30 %) erhöht sich der Elastizitätsmodul langsam mit der sinkenden Feuchtigkeit (Abb. 4.38). Der E-Modul steigt von $(8,7 \pm 0,7)$ MPa auf $(19,2 \pm 8,6)$ MPa (Tabelle 4.5).

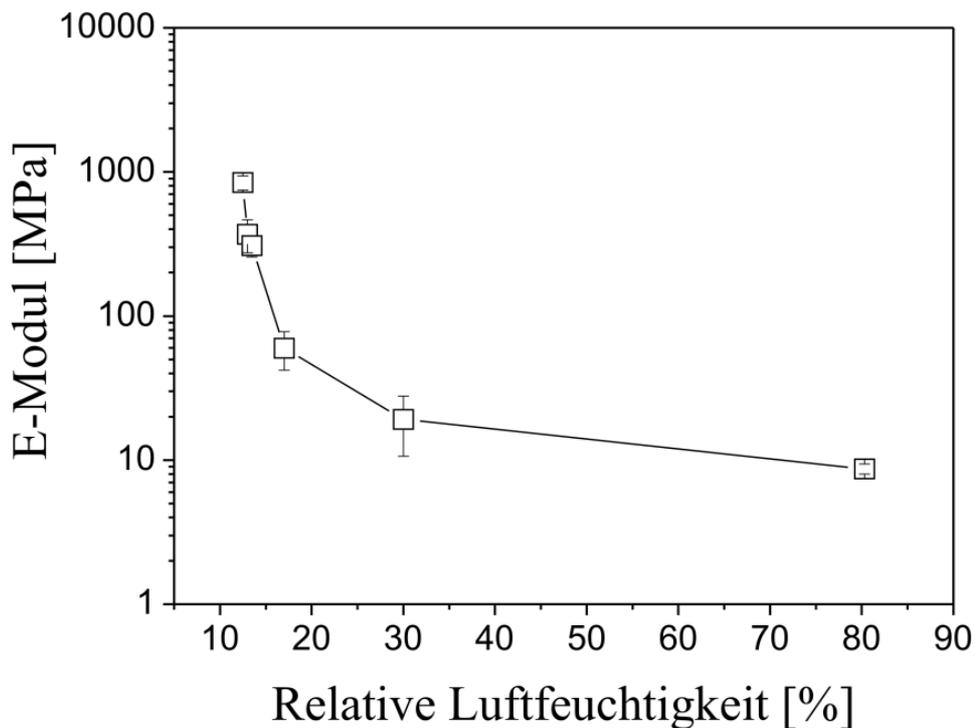


Abb. 4.38: E-Modul des $(\text{PAH}/\text{PGA}_{88}\text{-PSS}_{12})$ -Filmes als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit gemessen mit der Colloidal-Probe-Technik.

Bei geringerer Luftfeuchtigkeit (17 – 12 %) findet eine schnelle Zunahme des Elastizitätsmoduls mit nur kleinen Änderungen in der Luftfeuchtigkeit statt (Abb. 4.38). Mit Verringerung der Luftfeuchtigkeit von 17 % auf 13,5 % und dann auf 12,5 %, steigt der E-Modul von $(60,0 \pm 17,8)$ MPa auf $(307,6 \pm 51,2)$ MPa und weiter auf $(843,7 \pm 94,8)$ MPa (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: E-Modul des (PAH/PGA₈₈-PSS₁₂)-Filmes bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten gemessen in der Luftfeuchtigkeitszelle mit der Colloidal-Probe-Technik.

RH [%]	80,0	30,0	17,0	13,5	13,0	12,5
E_{film} [MPa]	$(8,7 \pm 0,7)$	$(19,2 \pm 8,6)$	$(60,0 \pm 17,8)$	$(307,6 \pm 51,2)$	$(370,0 \pm 95,0)$	$(843,7 \pm 94,8)$

Der Vergleich der Werte für E-Moduln gemessen zwischen 80 und 30 % relativer Luftfeuchtigkeit liefert unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten eine sinnvolle Übereinstimmung mit dem Elastizitätsmodul von $(4,7 \pm 1,6)$ MPa, der bei 54 % Raumfeuchtigkeit gemessen wurde (Tabelle 4.6).³⁹

Tabelle 4.6: E-Modul des (PAH/PGA₈₈-PSS₁₂)-Filmes gemessen mittels der Colloidal-Probe-Technik bei 54% Raumfeuchtigkeit und bei variierenden Luftfeuchtigkeiten.

Messumgebung	RH [%]	E-Modul [MPa]
Umgebung	54	$(4,7 \pm 1,6)$
Luftfeuchtigkeitszelle	30	$(19,2 \pm 8,6)$
	80	$(8,7 \pm 0,7)$

Die Abnahme des Elastizitätsmoduls mit der Erhöhung der Luftfeuchtigkeit könnte durch die Adsorption des Wassers aus der Dampfphase und damit verbundenem Quellen des Filmes erklärt werden. Aufgrund der hohen Hydrophilie kann PGA viel Wasser aus der

Umgebung adsorbieren. Wasser wirkt bekanntermaßen als Weichmacher und es findet der sogenannte Plastifizierungseffekt statt. Kuntz und Kauzmann haben außerdem berichtet, dass bei PGA die absorbierte Menge an Wasser bei verschiedenen relativen Luftfeuchten unterschiedlich ist.¹⁶⁰

In der Literatur findet man viele Studien über ähnliches Quellverhalten.^{172, 176-181} In den meisten Fällen liegt der reduzierte E-Modul der LbL-Filme im gequollenem Zustand im Bereich von 1-1000 MPa und im trockenen Zustand im Bereich von 0,5-10 GPa. Lisunova *et al.* verwendeten ein ähnliches Verfahren, um die mechanischen Eigenschaften von LbL-Filmen im trockenen und im gequollenen Zustand zu messen.¹⁸² Für einen aus schwachen PE aufgebauten LbL-Film im gequollenen Zustand fanden sie eine 3 bis 4-fache Abnahme im Elastizitätsmodul im Vergleich zum trockenen Zustand. Genauer gesagt beträgt der E-Modul unter Umgebungsbedingungen 700 ± 200 MPa und in Flüssigkeit 0,2-4,3 MPa. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit dem in dieser Arbeit vorgestelltem (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-System, wo der Quellvorgang in Wasserdämpfen untersucht und der entsprechende E-Modul im Bereich zwischen 10 und 1000 MPa gemessen wurde.

4.4 Kalorimetrische Charakterisierung der PEM

Die mechanischen Messungen an (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filmen zeigen drastische Veränderungen der Materialeigenschaften in Abhängigkeit des PGA/PSS-Verhältnisses in der PE-Lösung. Mit Erhöhung des PGA-Anteiles in der gemischten PA-Lösung findet eine Änderung des E-Moduls um zwei Größenordnungen statt (siehe 4.3.1.3). Es ist deshalb interessant, einen Einblick in die thermischen Eigenschaften dieses Systems zu erhalten. In Zusammenarbeit mit der AG Schick an der Universität Rostock wurden kalorimetrische Messungen an wässrigen (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Komplexen mittels der Dynamischen Differenzkalorimetrie durchgeführt.

4.4.1 Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen von (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Multilagen

In Abb. 4.39 sind die Heiz- und Kühlkurven (endotherm nach unten) der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Komplexe in Abhängigkeit der Proben temperatur dargestellt. Die Messungen wurden an einem DSC 822e der Fa. Mettler Toledo durchgeführt. In einem Temperaturbereich von -50 bis 100°C wurden für jede Probe jeweils zwei Messungen mit einer Heiz- und Kühlrate von 5 K/min durchgeführt. Exotherme Peaks resultieren aus der Kristallisation des Wassers in Folge der Abkühlung. Die beiden endothermen Peaks der Heizkurve stammen von den Proben (um -21°C) bzw. vom Schmelzen des Wassers (um 0°C).

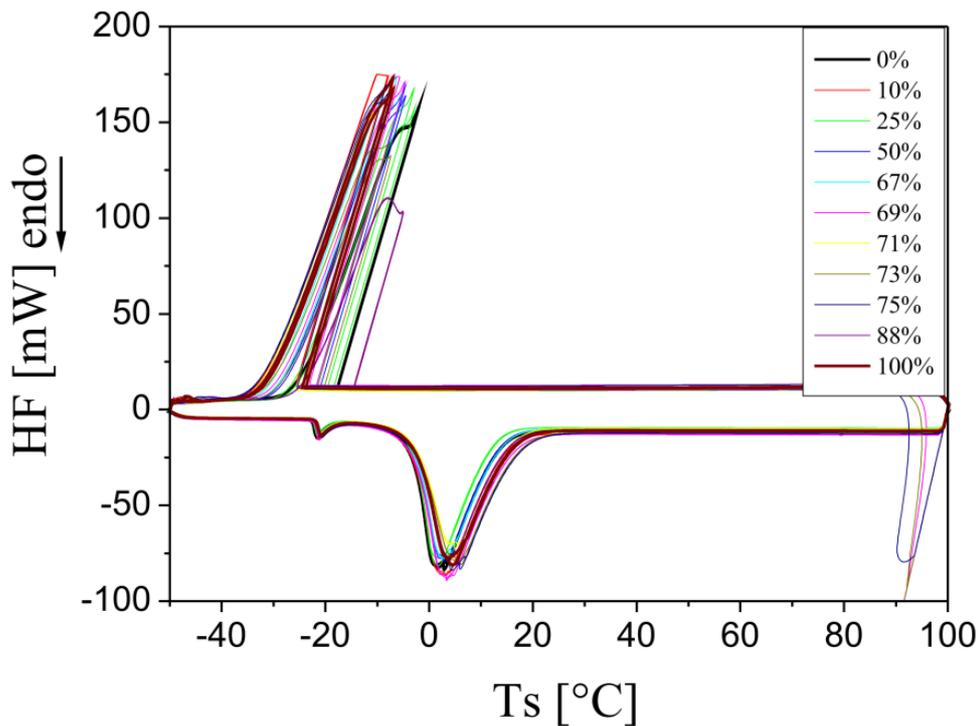


Abb. 4.39: Kalorimetrische Messung der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Komplexe als Funktion der Proben temperatur. Die Prozentzahlen in der Legende korrespondieren mit den molaren Anteilen der PGA-Monomere in der PA-Lösung.

Aus der Vergrößerung der Peaks um -21°C ist zu erkennen, dass es in der Anfangstemperatur einen kleinen Effekt zu geben scheint. Abhängig davon, ob

PAH/PSS- oder PAH/PGA-Komplexe vorliegen, verschieben sich die Peaks zu höheren Temperaturen (Abb. 4.40). Mit steigendem molarem Anteil der PGA-Monomere in Lösung erhöht sich die Anfangstemperatur von $-22,4^{\circ}\text{C}$ auf $-21,9^{\circ}\text{C}$ um $0,5\text{ K}$ (Abb. 4.41). Dieses Signal könnte mit der Änderung in der Struktur der Komplexe verbunden sein. Um allerdings weitere Aussagen machen zu können, bedarf es weiterer Untersuchungen.

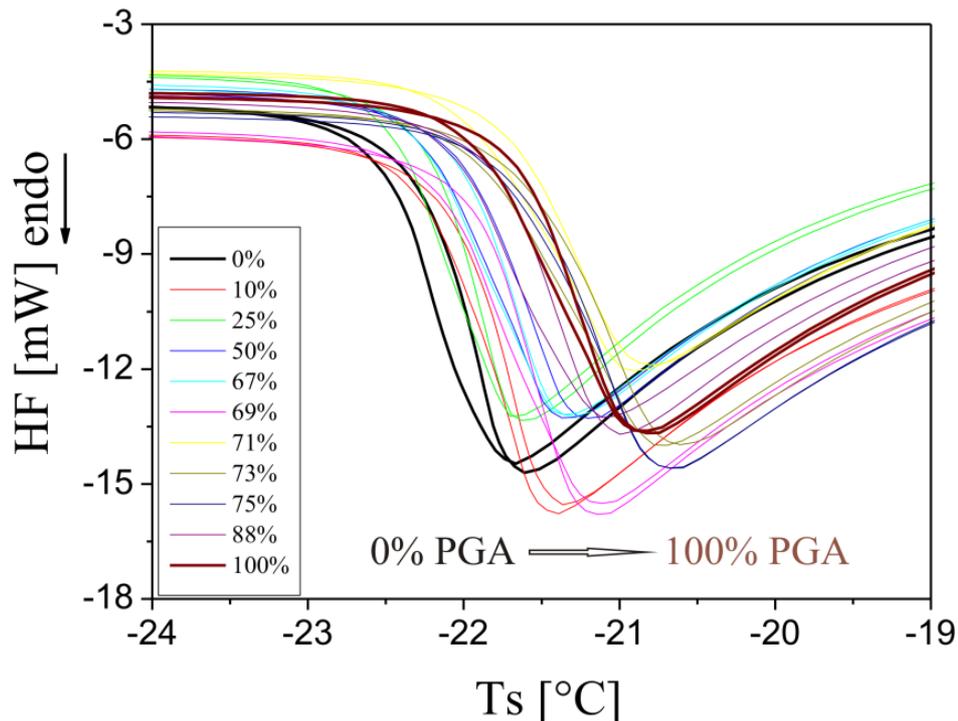


Abb. 4.40: Kalorimetrische Messung der $(\text{PAH}/\text{PGA}_x\text{-PSS}_{1-x})$ -Komplexe als Funktion der Proben temperatur. Gezeigt sind die Heizkurven mit den Peaks im Bereich von ca. -21°C . Die Prozentzahlen in der Legende korrespondieren mit den molaren Anteilen der PGA-Monomere in der PA-Lösung.

Die Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften beim $(\text{PAH}/\text{PGA}_x\text{-PSS}_{1-x})$ -System haben gezeigt, dass die relative Luftfeuchtigkeit starken Einfluss auf die Materialeigenschaften dieser Filme hat. Mit Hilfe der Kalorimetrie können an diesem System feuchtigkeitsabhängige Messungen durchgeführt werden, um das Quellverhalten dieser Filme zu untersuchen.

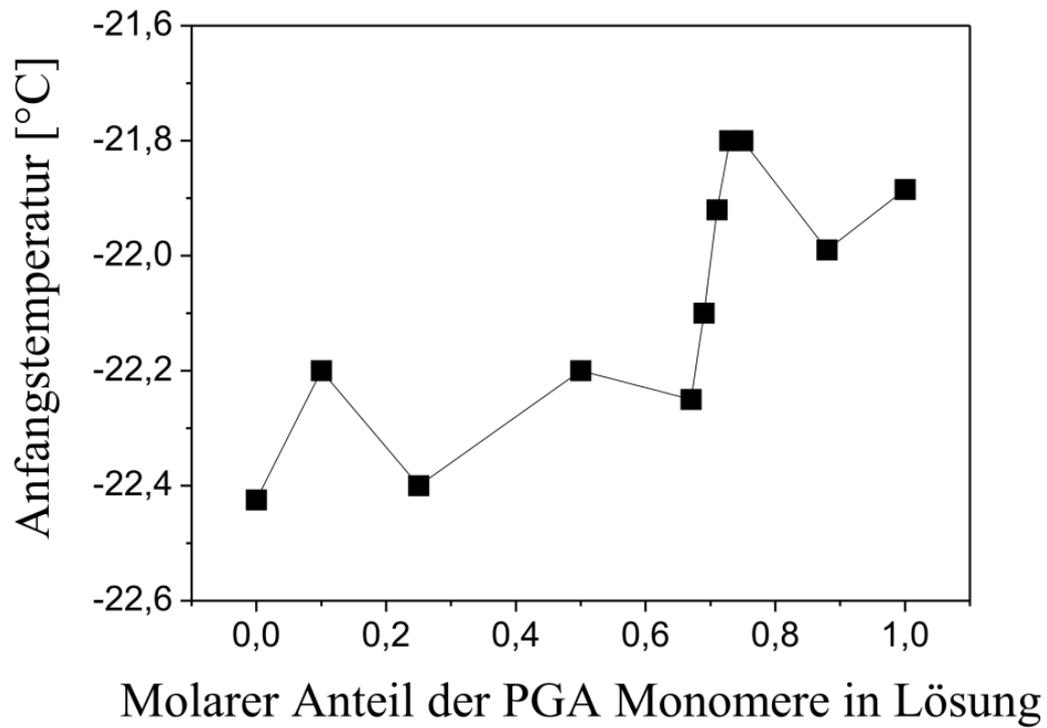


Abb. 4.41: Kalorimetrisch bestimmte Anfangstemperatur der Peaks bei ca. -21°C der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Komplexe als Funktion des molaren Anteiles der PGA-Monomere in der PA-Lösung.

5 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Themengebiete behandelt. Zum einen wurde der Aufbau und die Zusammensetzung der PE-Filme aus Ein-Komponent- als auch Misch-Komponent-Multilagen und zum anderen die mechanischen und die thermischen Eigenschaften der PE-Filme untersucht.

Das Schichtwachstum der PE-Filme wurde mittels der Ellipsometrie und QCM-D Methoden verfolgt. Die Oberflächentopographie wurde mit AFM untersucht. Messungen an Ein-Komponent-Systemen (PAH/PSS, PAH/PAA sowie PAH/PGA) haben gezeigt, dass die Adsorption eines starken PE auf der Oberfläche zur Ausbildung dünner, glatter Filme mit einer niedrigen Rauigkeit führt. Schwache PE dagegen bilden bei der Adsorption auf der Oberfläche viele Schlaufen aus, wodurch Filme mit hohen Schichtdicken entstehen, deren Oberfläche relativ heterogen und rau ist. Die Untersuchungen an PE-Filmen aus binären Lösungen, die sowohl starke als auch schwache PE enthalten (PAH/PAA-PSS und PAH/PGA_x-PSS_{1-x}), zeigten, dass die Schichtdicke und die Morphologie der Filme durch Variation der PE-Zusammensetzung genau angepasst und somit präzise kontrolliert werden können. Messungen ergaben, dass (PAH/PAA-PSS)-Filme mit wachsendem PSS-Anteil in der gemischten PA-Lösung zunehmend dünner und homogener werden. Nach 100 Doppellagen kann die Schichtdicke dieser Filme ohne Verwendung des zusätzlichen Salzes zwischen 31 nm und 392 nm und die Oberflächenrauigkeit zwischen 6 nm und 42 nm variiert werden. Außerdem wurde gezeigt, dass sich das Schichtwachstum der (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme mit der Erhöhung des molaren Anteiles der PGA Monomere in der PA-Lösung vom linearen zum exponentiellen ändert.

Ferner wurde mit Hilfe der UV-Vis und ATR-FTIR Spektroskopie die Filmzusammensetzung der (PAH/PAA-PSS)- und (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-Filme bestimmt. Aus den Messungen ging hervor, dass die Verwendung der PE-Mischungen eine genaue Anpassung der Filmzusammensetzung ermöglicht. Im Fall des PAH/PAA-PSS Systems wächst die PSS-Menge im Film stetig mit steigendem PSS-Massenanteil in der PA-Lösung, wobei unter 70 Gew.-% PSS in der PA-Lösung die adsorbierte Menge an PSS im Film jeweils höher ist als der PSS-Anteil in der Lösung. Beim (PAH/PGA_x-PSS_{1-x})-System steigt der molare PGA-Anteil im Film nahezu linear mit steigendem molarem

PGA-Anteil in der gemischten PGA/PSS-Lösung (x). Es findet sich eine starke Adsorptionspräferenz von PGA über PSS für (PAH/PGA $_x$ -PSS $_{1-x}$)-Filme mit $x \leq 0,5$. Bei den Filmen mit $x > 0,5$ ist die Zusammensetzung des Filmes nah an der Zusammensetzung der Lösung.

Die Betonung bei dieser Arbeit lag auf der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der gemischten (PAH/PGA $_x$ -PSS $_{1-x}$)-Filme. Die elastischen Konstanten dieser Filme wurden mit zwei Methoden untersucht: SIEBIMM-Methode und Colloidal-Probe-AFM-Technik. Aus den Messungen folgte, dass mit steigendem molarem Anteil der PGA Monomere in der gemischten PA-Lösung der resultierende PE-Film weicher wurde. Der Elastizitätsmodul ist um zwei Größenordnungen kleiner für Filme mit $x \geq 0,75$ als für Filme mit $x \leq 0,5$, wobei der Übergang bei einem Mischungsverhältnis von ca. $x = 0,7$ erfolgt. Es wurde gezeigt, dass durch die Änderung des molaren Anteiles an PGA Monomere in der PA-Lösung von 0,5 auf 0,75 die mechanischen Eigenschaften der (PAH/PGA $_x$ -PSS $_{1-x}$)-Filme über einen weiten Bereich von 0,7 GPa bis 6 MPa variiert werden können.

Außerdem wurde mittels Colloidal-Probe-AFM in einer Luftfeuchtigkeitszelle am (PAH/PGA $_x$ -PSS $_{1-x}$)-Film mit $x = 0,88$ der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die elastischen Eigenschaften untersucht. Es wurde gezeigt, dass die mechanischen Eigenschaften durch die Veränderung der relativen Luftfeuchtigkeit über einen weiten Bereich variiert werden können. Der Elastizitätsmodul kann von wenigen MPa bei der relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % auf Hunderte von MPa bei der relativen Luftfeuchtigkeit von 12,5 % erhöht werden.

Kalorimetrische Untersuchungen an (PAH/PGA $_x$ -PSS $_{1-x}$)-Komplexen liefern keine aufschlussreichen Ergebnisse. DSC Messungen haben lediglich gezeigt, dass es eine geringe Verschiebung in der Anfangstemperatur von $-22,4^\circ\text{C}$ auf $-21,9^\circ\text{C}$ mit steigendem molarem Anteil der PGA Monomere in PA-Lösung gibt. Für besseres Verständnis der thermischen Eigenschaften müssen bei diesem System noch weitere Untersuchungen, wie z. B. feuchtigkeitsabhängigen Messungen durchgeführt werden. Dadurch könnte das Quellverhalten dieser Filme näher untersucht werden.

6 SUMMARY

The current work represents two areas of investigation. The first part is related to buildup and composition of the PE films, prepared either from a single component or blend component systems. The second part is dealing with mechanical and thermal properties of PE films.

Layer growth of PE films was studied via ellipsometry and QCM-D methods and the surface topography via AFM technique. We have demonstrated that both the thickness and the topography of multilayers prepared from the single component solutions like PAH/PSS, PAH/PAA as well as PAH/PGA greatly depend on the nature of PE. It has been shown that strong PE PSS is forming thin films with low surface roughness due to linear conformation in the multilayer. PE films, prepared from a weak PE PAA are thicker and have higher surface roughness due to the highly coiled conformation at pH 3.5. Studies of blend component systems like PAH/PAA-PSS and PAH/PGA_x-PSS_{1-x} have shown that solutions in LbL assembly, consisting of both weak and strong PE provide precise control over the physical properties, such as film thickness and topography. It has been shown, that the thickness and surface roughness of (PAH/PAA-PSS) films decreasing with increase of PSS content in the blend PE solution. After the deposition of 100 bilayers, the layer thickness of these films without adding of additional salt can be varied in the range between 31 nm and 392 nm and the surface roughness between 6 nm and 42 nm. It was also shown, that the layer growth of (PAH/PGA_x-PSS_{1-x}) films is changing from linear to exponential by increasing the molar fraction of PGA monomers in the PE solution (x).

Using UV-Vis and ATR-FTIR experiments, we also have determined the relative composition of PSS inside the (PAH/PAA-PSS) film as a function of weight fraction of PSS in the polyanion solution and of PGA and PSS inside the (PAH/PGA_x-PSS_{1-x}) film as a function of x. In case of PAH/PAA-PSS system we have shown that with increase of PSS fraction in the polyanion solution the amount of PSS in the multilayer films is increasing monotonically, whereas for polyanion solutions with PSS fraction under 70 wt.% is the adsorbed amount of PSS in film always higher than in the polyanion solution. In case of (PAH/PGA_x-PSS_{1-x}) system we have shown that with increase of PGA molar fraction in the mixed PGA/PSS solution, the PGA molar fraction in the film is increasing

almost linearly. We have found a strong adsorption preference of PGA especially for $x = 0,5$. Beyond $x = 0,5$, the film composition is getting close to the solution composition and follows then a linear behavior.

The emphasis of the current study was made on determination of the mechanical properties of (PAH/PGA_x-PSS_{1-x}) films prepared from blended solutions of PGA and PSS. To determine the elastic constants of these films, we have used two different techniques: the wrinkling method and colloidal probe AFM. We have found that with increase of PGA molar fraction in the mixed solution, the blended film is becoming softer and the elastic modulus is becoming 2 orders of magnitude smaller for $x = 0,75$ compared to $x = 0,5$. This transition occurs at a mixing ratio of around $x = 0,7$. The elastic properties of (PAH/PGA_x-PSS_{1-x}) multilayer films can be tailored over a wide range from 0,7 GPa to 6 MPa only by changing monomer molar fraction of PGA in solution from 0,5 to 0,75.

We also have shown that for a given x the Young's modulus of the blended film strongly depends on the humidity changes as demonstrated by means of the colloidal probe AFM in a humidity cell under controlled humidity conditions. For (PAH/PGA_{0,88}-PSS_{0,12}) film, Young's modulus decreases from hundreds of MPa at 12,5% RH to a few MPa at the 80% RH.

Calorimetric investigations of (PAH/PGA_x-PSS_{1-x}) complexes did not show any significant trends. DSC measurements have only shown a small shift in onset temperature from -22,4°C to -21,9°C with increasing molar fraction of PGA in the polyanion solution. In order to understand thermal properties of (PAH/PGA_x-PSS_{1-x}) films better, additional experiments could be done. For example, that could be humidity dependant measurements. Those measurements would provide additional information about swelling behavior of these films.

7 LITERATURVERZEICHNIS

1. Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. *Thin Solid Films* **1992**, 210, (1-2), 831-835.
2. Decher, G.; Schmitt, J. *Progress in Colloid and Polymer Science* **1992**, 89, 160-164.
3. Decher, G.; Schlenoff, J. B., *Multilayer Thin Films*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2003.
4. Boudou, T.; Crouzier, T.; Ren, K. F.; Blin, G.; Picart, C. *Advanced Materials* **2010**, 22, (4), 441-467.
5. Jaber, J. A.; Schlenoff, J. B. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2006**, 11, (6), 324-329.
6. Mamedov, A. A.; Kotov, N. A. *Langmuir* **2000**, 16, (13), 5530-5533.
7. Farhat, T. R.; Schlenoff, J. B. *Electrochemical and Solid State Letters* **2002**, 5, (4), B13-B15.
8. Andreeva, D. V.; Fix, D.; Möhwald, H.; Shchukin, D. G. *Advanced Materials* **2008**, 20, (14), 2789-2794.
9. Andreeva, D. V.; Skorb, E. V.; Shchukin, D. G. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, 2, (7), 1954-1962.
10. Andreeva, D. V.; Fix, D.; Möhwald, H.; Shchukin, D. G. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, (15), 1738-1740.
11. Jiang, C. Y.; Markutsya, S.; Tsukruk, V. V. *Advanced Materials* **2004**, 16, (2), 157-161.
12. Mallwitz, F.; Laschewsky, A. *Advanced Materials* **2005**, 17, (10), 1296-1299.
13. Lavalle, P.; Boulmedais, F.; Ball, V.; Mutterer, J.; Schaaf, P.; Voegel, J. C. *Journal of Membrane Science* **2005**, 253, (1-2), 49-56.
14. Nolte, M.; Fery, A. *IEE Proceedings-Nanobiotechnology* **2006**, 153, (4), 112-120.
15. Ott, P.; Trenkenschuh, K.; Gensel, J.; Fery, A.; Laschewsky, A. *Langmuir* **2010**, 26, (23), 18182-18188.
16. Nolte, M.; Donch, I.; Fery, A. *ChemPhysChem* **2006**, 7, (9), 1985-1989.
17. Sukhorukov, G.; Fery, A.; Möhwald, H. *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, (8-9), 885-897.
18. Johnston, A. P. R.; Cortez, C.; Angelatos, A. S.; Caruso, F. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2006**, 11, (4), 203-209.

19. Shiratori, S. S.; Rubner, M. F. *Macromolecules* **2000**, 33, (11), 4213-4219.
20. Burke, S. E.; Barrett, C. J. *Biomacromolecules* **2003**, 4, (6), 1773-1783.
21. Ladam, G.; Schaad, P.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G.; Cuisinier, F. *Langmuir* **2000**, 16, (3), 1249-1255.
22. Sui, Z. J.; Salloum, D.; Schlenoff, J. B. *Langmuir* **2003**, 19, (6), 2491-2495.
23. Richert, L.; Boulmedais, F.; Lavalle, P.; Mutterer, J.; Ferreux, E.; Decher, G.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Picart, C. *Biomacromolecules* **2004**, 5, (2), 284-294.
24. Boudou, T.; Crouzier, T.; Auzely-Velty, R.; Glinel, K.; Picart, C. *Langmuir* **2009**, 25, (24), 13809-13819.
25. Senger, B.; Francius, G.; Hemmerle, J.; Ball, V.; Lavalle, P.; Picart, C.; Voegel, J. C.; Schaaf, P. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (23), 8299-8306.
26. Ott, P.; Gensel, J.; Roesler, S.; Trenkenschuh, K.; Andreeva, D.; Laschewsky, A.; Fery, A. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, (11), 3323-3331.
27. Steitz, R.; Jaeger, W.; von Klitzing, R. *Langmuir* **2001**, 17, (15), 4471-4474.
28. Qu, D.; Pedersen, J. S.; Garnier, S.; Laschewsky, A.; Möhwald, H.; von Klitzing, R. *Macromolecules* **2006**, 39, (21), 7364-7371.
29. Nolte, A. J.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F. *Macromolecules* **2006**, 39, (14), 4841-4847.
30. Hubsch, E.; Ball, V.; Senger, B.; Decher, G.; Voegel, J. C.; Schaaf, P. *Langmuir* **2004**, 20, (5), 1980-1985.
31. Debreczeny, M.; Ball, V.; Boulmedais, F.; Szalontai, B.; Voegel, J. C.; Schaaf, P. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (46), 12734-12739.
32. Cho, J. H.; Quinn, J. F.; Caruso, F. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (8), 2270-2271.
33. Quinn, J. F.; Yeo, J. C. C.; Caruso, F. *Macromolecules* **2004**, 37, (17), 6537-6543.
34. Sun, J.; Wang, L. Y.; Gao, J.; Wang, Z. Q. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 287, (1), 207-212.
35. Francius, G.; Hemmerle, J.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Senger, B.; Ball, V. *Langmuir* **2007**, 23, (5), 2602-2607.
36. Quinn, A.; Tjijto, E.; Yu, A. M.; Gengenbach, T. R.; Caruso, F. *Langmuir* **2007**, 23, (9), 4944-4949.
37. Li, Q.; Quinn, J. F.; Caruso, F. *Advanced Materials* **2005**, 17, (17), 2058-2062.

38. Benkirane-Jessel, N.; Lavalle, P.; Hubsch, E.; Holl, V.; Senger, B.; Haikel, Y.; Voegel, J. C.; Ogier, J.; Schaaf, P. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, (4), 648-654.
39. Trenkenschuh, K.; Erath, J.; Kuznetsov, V.; Gensel, J.; Boulmedais, F.; Schaaf, P.; Papastavrou, G.; Fery, A. *Macromolecules* **2011**, 44, (22), 8954-8961.
40. Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kötz, J.; Philipp, B.; Seidel, C.; Stscherbina, D., *Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application*. Hanser Publishers: Munich, Vienna, New York, 1994.
41. Koetz, J.; Kosmella, S., *Polyelectrolytes and Nanoparticles*. Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, 2007.
42. Netz, R. R.; Andelman, D. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* **2003**, 380, (1-2), 1-95.
43. Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M. *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, (11), 1049-1118.
44. Odijk, T. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1977**, 15, (3), 477-483.
45. Odijk, T. *Macromolecules* **1979**, 12, (4), 688-693.
46. Odijk, T.; Houwaart, A. C. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1978**, 16, (4), 627-639.
47. Skolnick, J.; Fixman, M. *Macromolecules* **1977**, 10, (5), 944-948.
48. Michaels, A. S.; Miekka, R. G. *Journal of Physical Chemistry* **1961**, 65, (10), 1765-1773.
49. Bucur, C. B.; Sui, Z.; Schlenoff, J. B. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (42), 13690-13691.
50. Schlenoff, J. B.; Rmaile, A. H.; Bucur, C. B. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, (41), 13589-13597.
51. von Klitzing, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, (43), 5012-5033.
52. Decher, G. *Science* **1997**, 277, (5330), 1232-1237.
53. Lavalle, P.; Gergely, C.; Cuisinier, F. J. G.; Decher, G.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Picart, C. *Macromolecules* **2002**, 35, (11), 4458-4465.
54. Izquierdo, A.; Ono, S. S.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G. *Langmuir* **2005**, 21, (16), 7558-7567.
55. Lavalle, P.; Picart, C.; Mutterer, J.; Gergely, C.; Reiss, H.; Voegel, J. C.; Senger, B.; Schaaf, P. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (2), 635-648.

56. Richert, L.; Lavalle, P.; Payan, E.; Shu, X. Z.; Prestwich, G. D.; Stoltz, J. F.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Picart, C. *Langmuir* **2004**, 20, (2), 448-458.
57. Picart, C.; Mutterer, J.; Richert, L.; Luo, Y.; Prestwich, G. D.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Lavalle, P. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, 99, (20), 12531-12535.
58. Boulmedais, F.; Ball, V.; Schwinte, P.; Frisch, B.; Schaaf, P.; Voegel, J. C. *Langmuir* **2003**, 19, (2), 440-445.
59. Lavalle, P.; Vivet, V.; Jessel, N.; Decher, G.; Voegel, J. C.; Mesini, P. J.; Schaaf, P. *Macromolecules* **2004**, 37, (3), 1159-1162.
60. Laurent, D.; Schlenoff, J. B. *Langmuir* **1997**, 13, (6), 1552-1557.
61. Caruso, F.; Niikura, K.; Furlong, D. N.; Okahata, Y. *Langmuir* **1997**, 13, (13), 3422-3426.
62. Delcorte, A.; Bertrand, P.; Arys, X.; Jonas, A.; Wischerhoff, E.; Mayer, B.; Laschewsky, A. *Surface Science* **1996**, 366, (1), 149-165.
63. Phuvanartnuruks, V.; McCarthy, T. J. *Macromolecules* **1998**, 31, (6), 1906-1914.
64. Schlenoff, J. B.; Li, M. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1996**, 100, (6), 943-947.
65. Schlenoff, J. B.; Ly, H.; Li, M. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (30), 7626-7634.
66. Hoogeveen, N. G.; Stuart, M. A. C.; Fleer, G. J.; Bohmer, M. R. *Langmuir* **1996**, 12, (15), 3675-3681.
67. Ruths, J.; Essler, F.; Decher, G.; Riegler, H. *Langmuir* **2000**, 16, (23), 8871-8878.
68. Schmitt, J.; Grunewald, T.; Decher, G.; Pershan, P. S.; Kjaer, K.; Losche, M. *Macromolecules* **1993**, 26, (25), 7058-7063.
69. Losche, M.; Schmitt, J.; Decher, G.; Bouwman, W. G.; Kjaer, K. *Macromolecules* **1998**, 31, (25), 8893-8906.
70. Lvov, Y.; Decher, G.; Mohwald, H. *Langmuir* **1993**, 9, (2), 481-486.
71. Korneev, D.; Lvov, Y.; Decher, G.; Schmitt, J.; Yaradaikin, S. *Physica B* **1995**, 213, 954-956.
72. Hong, H. P.; Steitz, R.; Kirstein, S.; Davidov, D. *Advanced Materials* **1998**, 10, (14), 1104-1108.
73. Tarabia, M.; Hong, H.; Davidov, D.; Kirstein, S.; Steitz, R.; Neumann, R.; Avny, Y. *Journal of Applied Physics* **1998**, 83, (2), 725-732.

74. Kirstein, S.; Hong, H. P.; Steitz, P.; Davidov, D. *Synthetic Metals* **1999**, 102, (1-3), 1067-1068.
75. Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B. *Langmuir* **2001**, 17, (25), 7725-7727.
76. Tipler, P. A., *Physik*. Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg, Berlin, 2000.
77. Lüders, K.; Oppen, G. v.; Bergmann, L.; Schaefer, C., *Mechanik, Akustik, Wärme*. 12 ed.; Walter de Gruyter: Berlin, New York 2008.
78. Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H., *Makromolekulare Chemie*. 3 ed.; Birkhäuser Verlag: Basel, Boston, Berlin, 2003.
79. Strobl, G., *Physik Kondensierter Materie*. Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 2002.
80. Elias, H.-G., *Makromoleküle, Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. WILEY-VCH: Weinheim, 2001; Vol. 6.
81. Plattner, H.; Hentschel, J., *Zellbiologie*. 3 ed.; Thieme Verlag: 2006.
82. Tompkins, H. G.; McGahan, W. A., *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry*. John Wiley & Sons Inc: 1999.
83. Fujiwara, H., *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Japanese ed.; John Wiley & Sons Ltd: Tokyo, 2007.
84. Azzam, R. M.; Bashara, N. M., *Ellipsometry and Polarized Light*. Elsevier Science Pub Co: 1987.
85. Losurdo, M.; Bergmair, M.; Bruno, G.; Cattelan, D.; Cobet, C.; de Martino, A.; Fleischer, K.; Dohcevic-Mitrovic, Z.; Esser, N.; Galliet, M.; Gajic, R.; Hemzal, D.; Hingerl, K.; Humlicek, J.; Ossikovski, R.; Popovic, Z. V.; Saxl, O. *Journal of Nanoparticle Research* **2009**, 11, (7), 1521-1554.
86. Perkampus, H.-H., *UV-VIS Spektroskopie und ihre Anwendungen*. Springer: Berlin, 1986.
87. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 7 ed.; Thieme Verlag: 2005.
88. Kazarian, S. G.; Chan, K. L. A. *Biochimica Et Biophysica Acta-Biomembranes* **2006**, 1758, (7), 858-867.
89. Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; McKinnon, A. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 93, (1-3), 91-114.
90. Hook, F.; Rodahl, M.; Brzezinski, P.; Kasemo, B. *Langmuir* **1998**, 14, (4), 729-734.

91. Guilbault, G. G.; O'Sullivan, C. K. *Biosensors & Bioelectronics* **1999**, 14, (8-9), 663-670.
92. Sauerbrey, G. *Zeitschrift für Physik* **1959**, 155, (2), 206-222.
93. Tuantranont, A.; Wisitsora-at, A.; Sritongkham, P.; Jaruwongrungrsee, K. *Analytica Chimica Acta* **2011**, 687, (2), 114-128.
94. Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P., *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2 ed.; Carl Hanser Verlag: München, 2003.
95. Frick, A.; Stern, C., *DSC-Prüfung in der Anwendung*. Carl Hanser Verlag: München Wien, 2006.
96. Höhne, G. W. H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H.-J., *Differential Scanning Calorimetry* 2ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2003.
97. Wang, Y. F.; Liu, S. Y. *Scanning* **2010**, 32, (2), 61-73.
98. Bippes, C. A.; Muller, D. J. *Reports on Progress in Physics* **2011**, 74, (8).
99. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Physical Review Letters* **1986**, 56, (9), 930-933.
100. Butt, H. J.; Cappella, B.; Kappl, M. *Surface Science Reports* **2005**, 59, (1-6), 1-152.
101. Alexander, S.; Hellemans, L.; Marti, O.; Schneir, J.; Elings, V.; Hansma, P. K.; Longmire, M.; Gurley, J. *Journal of Applied Physics* **1989**, 65, (1), 164-167.
102. Ducker, W. A.; Senden, T. J.; Pashley, R. M. *Nature* **1991**, 353, (6341), 239-241.
103. Bosio, V. Interactions of multilayer coated surfaces studied by colloidal probe atomic force microscopy. PhD Thesis, Potsdam, 2003.
104. Shahin, V.; Ludwig, Y.; Schafer, C.; Nikova, D.; Oberleithner, H. *Journal of Cell Science* **2005**, 118, (13), 2881-2889.
105. Cappella, B.; Dietler, G. *Surface Science Reports* **1999**, 34, (1-3), 1-104.
106. Hertz, H. J. *J. Reine Angew. Math.* **1881**, 92, 156-171.
107. Stafford, C. M.; Harrison, C.; Beers, K. L.; Karim, A.; Amis, E. J.; Vanlandingham, M. R.; Kim, H. C.; Volksen, W.; Miller, R. D.; Simonyi, E. E. *Nature Materials* **2004**, 3, (8), 545-550.
108. Nolte, A. J.; Rubner, M. F.; Cohen, R. E. *Macromolecules* **2005**, 38, (13), 5367-5370.
109. Volynskii, A. L.; Bazhenov, S.; Lebedeva, O. V.; Bakeev, N. F. *Journal of Materials Science* **2000**, 35, (3), 547-554.

110. Jiang, H. Q.; Khang, D. Y.; Song, J. Z.; Sun, Y. G.; Huang, Y. G.; Rogers, J. A. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2007**, 104, (40), 15607-15612.
111. Song, J.; Jiang, H.; Huang, Y.; Rogers, J. A. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2009**, 27, (5), 1107-1125.
112. Harrison, C.; Stafford, C. M.; Zhang, W. H.; Karim, A. *Applied Physics Letters* **2004**, 85, (18), 4016-4018.
113. Chung, J. Y.; Nolte, A. J.; Stafford, C. M. *Advanced Materials* **2011**, 23, (3), 349-368.
114. Huang, R. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **2005**, 53, (1), 63-89.
115. Cabral, J. T.; Chiche, A.; Stafford, C. M. *Soft Matter* **2008**, 4, (12), 2360-2364.
116. Porcel, C.; Lavalle, P.; Ball, V.; Decher, G.; Senger, B.; Voegel, J. C.; Schaaf, P. *Langmuir* **2006**, 22, (9), 4376-4383.
117. Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B. *Macromolecules* **1999**, 32, (24), 8153-8160.
118. Elzbieciak, M.; Kolasinska, M.; Warszynski, P. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 321, (1-3), 258-261.
119. Ball, V.; Bernsmann, F.; Betscha, C.; Maechling, C.; Kauffmann, S.; Sengert, B.; Voegelt, J. C.; Schaaf, P.; Benkirane-Jesselt, N. *Langmuir* **2009**, 25, (6), 3593-3600.
120. Lu, C. H.; Möhwald, H.; Fery, A. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (22), 7052-7059.
121. Schoeler, B.; Delorme, N.; Doench, I.; Sukhorukov, G. B.; Fery, A.; Glinel, K. *Biomacromolecules* **2006**, 7, (6), 2065-2071.
122. Kolasinska, M.; Krastev, R.; Warszynski, P. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 305, (1), 46-56.
123. Schoeler, B.; Kumaraswamy, G.; Caruso, F. *Macromolecules* **2002**, 35, (3), 889-897.
124. Lu, C. H.; Donch, I.; Nolte, M.; Fery, A. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (26), 6204-6210.
125. Schneider, A.; Francius, G.; Obeid, R.; Schwinte, P.; Hemmerle, J.; Frisch, B.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Senger, B.; Picart, C. *Langmuir* **2006**, 22, (3), 1193-1200.
126. Francius, G.; Hemmerle, J.; Ohayon, J.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Picart, C.; Senger, B. *Microscopy Research and Technique* **2006**, 69, (2), 84-92.

127. Huang, H.; Chung, J. Y.; Nolte, A. J.; Stafford, C. M. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, (26), 6555-6560.
128. Stafford, C. M.; Guo, S.; Harrison, C.; Chiang, M. Y. M. *Review of Scientific Instruments* **2005**, 76, (6).
129. Nolte, A. J.; Treat, N. D.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F. *Macromolecules* **2008**, 41, (15), 5793-5798.
130. Cranston, E. D.; Eita, M.; Johansson, E.; Netrval, J.; Salajkova, M.; Arwin, H.; Wagberg, L. *Biomacromolecules* **2011**, 12, (4), 961-969.
131. Antic, V. V.; Antic, M. P.; Govedarica, M. N.; Dvornic, P. R. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2007**, 45, (11), 2246-2258.
132. Faglioni, F.; Blanco, M.; Goddard, W. A.; Saunders, D. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, (7), 1714-1721.
133. Marciniac, B., *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*. Pergamon Press New York: 1992.
134. Nolte, M.; Schoeler, B.; Peyratout, C. S.; Kurth, D. G.; Fery, A. *Advanced Materials* **2005**, 17, (13), 1665-1669.
135. Zhou, W. M.; Zhang, J.; Liu, Y. B.; Li, X. L.; Niu, X. M.; Song, Z. T.; Min, G. Q.; Wan, Y. Z.; Shi, L. Y.; Feng, S. L. *Applied Surface Science* **2008**, 255, (5), 2885-2889.
136. Jung, G. Y.; Li, Z. Y.; Wu, W.; Chen, Y.; Olynick, D. L.; Wang, S. Y.; Tong, W. M.; Williams, R. S. *Langmuir* **2005**, 21, (4), 1158-1161.
137. Wu, S., *Polymer Blends*. D.R. Paul, S. Newman ed.; Academic Press New York: 1987.
138. Kern, W.; Puotinen, D. A. *RCA Review* **1970**, 31, (2), 187.
139. Butt, H. J. *Biophysical Journal* **1991**, 60, (4), 777-785.
140. Hutter, J. L.; Bechhoefer, J. *Review of Scientific Instruments* **1993**, 64, (7), 1868-1873.
141. Radmacher, M.; Domke, J. *Langmuir* **1998**, 14, (12), 3320-3325.
142. Van Landingham, M. R. *Microsc. Today* **1997**, 97, 12.
143. Greenspan, L. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry* **1976**, 81A, (1), 89-96.
144. Young, J. F. *Journal of Applied Chemistry of the USSR* **1967**, 17, (9), 241.

145. AsylumResearch
<http://www.asylumresearch.com/Products/HumiditySensingCell/HumiditySensingCell.shtml> (03. Februar 2012).
146. Born, M.; Wolf, E., *Principles of Optics*. 5th ed.; Pergamon New York: 1975.
147. Bosio, V.; Dubreuil, F.; Bogdanovic, G.; Fery, A. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, 243, (1-3), 147-155.
148. Lvov, Y.; Ariga, K.; Onda, M.; Ichinose, I.; Kunitake, T. *Langmuir* **1997**, 13, (23), 6195-6203.
149. Sun, B.; Jewell, C. M.; Fredin, N. J.; Lynn, D. M. *Langmuir* **2007**, 23, (16), 8452-8459.
150. Yap, H. P.; Quinn, J. F.; Ng, S. M.; Cho, J. H.; Caruso, F. *Langmuir* **2005**, 21, (10), 4328-4333.
151. Yap, H. P.; Quinn, J. F.; Johnston, A. P. R.; Caruso, F. *Macromolecules* **2007**, 40, (21), 7581-7589.
152. Fery, A.; Scholer, B.; Cassagneau, T.; Caruso, F. *Langmuir* **2001**, 17, (13), 3779-3783.
153. Quinn, A.; Such, G. K.; Quinn, J. F.; Caruso, F. *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, (1), 17-26.
154. Mendelsohn, J. D.; Barrett, C. J.; Chan, V. V.; Pal, A. J.; Mayes, A. M.; Rubner, M. F. *Langmuir* **2000**, 16, (11), 5017-5023.
155. Bertrand, P.; Jonas, A.; Laschewsky, A.; Legras, R. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, 21, (7), 319-348.
156. Jomaa, H. W.; Schlenoff, J. B. *Macromolecules* **2005**, 38, (20), 8473-8480.
157. Sukhorukov, G. B.; Schmitt, J.; Decher, G. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1996**, 100, (6), 948-953.
158. Lefort, M.; Boulmedais, F.; Jierry, L.; Gonthier, E.; Voegel, J. C.; Hemmerle, J.; Lavallo, P.; Ponche, A.; Schaaf, P. *Langmuir* **2011**, 27, (8), 4653-4660.
159. Tristan, F.; Menchaca, J. L.; Cuisinier, F.; Perez, E. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, (20), 6322-6330.
160. Kuntz, I. D.; Kauzmann, W. *Adv. Protein Chem.* **1974**, 28, 239-345.
161. Porcel, C. H.; Izquierdo, A.; Ball, V.; Decher, G.; Voegel, J. C.; Schaaf, P. *Langmuir* **2005**, 21, (2), 800-802.
162. Dubreuil, F.; Elsner, N.; Fery, A. *European Physical Journal E* **2003**, 12, (2), 215-221.

163. Lenormant, H.; Baudras, A.; Blout, E. R. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, (23), 6192-6195.
164. Koenig, J. L.; Frushour, B. *Biopolymers* **1972**, 11, (9), 1871-1892.
165. Jackson, M.; Haris, P. I.; Chapman, D. *Journal of Molecular Structure* **1989**, 214, 329-355.
166. Yang, J. C.; Jablonsky, M. J.; Mays, J. W. *Polymer* **2002**, 43, (19), 5125-5132.
167. Zundel, G., *Hydration and Intermolecular Interaction*. Academic Press: New-York, 1969.
168. Orlor, E. B.; Yontz, D. J.; Moore, R. B. *Macromolecules* **1993**, 26, (19), 5157-5160.
169. Gao, C.; Donath, E.; Moya, S.; Dudnik, V.; Mohwald, H. *European Physical Journal E* **2001**, 5, (1), 21-27.
170. Moon, M. W.; Vaziri, A. *Scripta Materialia* **2009**, 60, (1), 44-47.
171. Aamer, K. A.; Stafford, C. M.; Richter, L. J.; Kohn, J.; Becker, M. L. *Macromolecules* **2009**, 42, (4), 1212-1218.
172. Jiang, C. Y.; Wang, X. Y.; Gunawidjaja, R.; Lin, Y. H.; Gupta, M. K.; Kaplan, D. L.; Naik, R. R.; Tsukruk, V. V. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, (13), 2229-2237.
173. Hendricks, T. R.; Lee, I. *Nano Letters* **2007**, 7, (2), 372-379.
174. Uricanu, V. I.; Duits, M. H. G.; Mellema, J. *Langmuir* **2004**, 20, (12), 5079-5090.
175. Ballt, V.; Bernsmann, F.; Betscha, C.; Maechling, C.; Kauffmann, S.; Sengert, B.; Voegelt, J. C.; Schaaf, P.; Benkirane-Jesselt, N. *Langmuir* **2009**, 25, (6), 3593-3600.
176. Gunawidjaja, R.; Jiang, C. Y.; Peleshanko, S.; Ornatska, M.; Singamaneni, S.; Tsukruk, V. V. *Advanced Functional Materials* **2006**, 16, (15), 2024-2034.
177. Elsner, N.; Kozlovskaya, V.; Sukhishvili, S. A.; Fery, A. *Soft Matter* **2006**, 2, (11), 966-972.
178. Lavallo, P.; Voegel, J. C.; Vautier, D.; Senger, B.; Schaaf, P.; Ball, V. *Advanced Materials* **2011**, 23, (10), 1191-1221.
179. Kotov, N. A.; Podsiadlo, P.; Arruda, E. M.; Kheng, E.; Waas, A. M.; Lee, J.; Critchley, K.; Qin, M.; Chuang, E.; Kaushik, A. K.; Kim, H. S.; Qi, Y.; Noh, S. T. *ACS Nano* **2009**, 3, (6), 1564-1572.
180. Bartkowiak, A.; Hunkeler, D. *Chemistry of Materials* **1999**, 11, (9), 2486-2492.

181. Kharlampieva, E.; Kozlovskaya, V.; Gunawidjaja, R.; Shevchenko, V. V.; Vaia, R.; Naik, R. R.; Kaplan, D. L.; Tsukruk, V. V. *Advanced Functional Materials* **2010**, 20, (5), 840-846.
182. Tsukruk, V. V.; Lisunova, M. O.; Drachuk, I.; Shchepelina, O. A.; Anderson, K. D. *Langmuir* **2011**, 27, (17), 11157-11165.

PUBLIKATIONSLISTE

Ott, P.; Gensel, J.; Rösler, S.; Trenkenschuh, K.; Andreeva, D.; Laschewsky, A.; Fery, A. Cross-linkable Polyelectrolyte Multilayer Films of Tailored Charge Density, *Chemistry of Materials*, **2010**, 22(11), 3323-3331

Ott, P.; Trenkenschuh, K.; Gensel, J.; Fery A.; Laschewsky, A. Free-Standing Membranes via Covalent Cross-Linking of Polyelectrolyte Multilayers with Complementary Reactivity, *Langmuir*, **2010**, 26(23), 18182-18188

Gensel, J.; Betthausen, E.; Hasenöhr, C.; Trenkenschuh, K.; Hund, M.; Boulmedais, F.; Schaaf, P.; Müller, A. H. E.; Fery A. Surface Immobilized Block Copolymer Micelles with Switchable Accessibility of Hydrophobic Pockets, *Soft Matter*, **2011**, 7 (23), 11144-11153

Trenkenschuh, K.; Erath, J.; Kuznetsov, V.; Gensel, J.; Boulmedais, F.; Schaaf, P.; Papastavrou, G.; Fery, A. Tuning of the Elastic Modulus of Polyelectrolyte Multilayer Films built up from Polyanion Mixture, *Macromolecules*, **2011**, 44 (22), 8954–8961

DANKSAGUNG

Ich möchte mich bei den Personen bedanken, ohne deren Hilfe und Unterstützung die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich wäre.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Andreas Fery für die interessante Themenstellung und sein Engagement am Vorankommen dieser Arbeit, sowie seine Unterstützung und die vielen hilfreichen Diskussionen.

Mein Dank geht ebenso nach Frankreich an Dr. Fouzia Boulmedais für die erfolgreiche Mitarbeit und die vielen konstruktiven Anregungen und Ideen.

Für die großartige Unterstützung bei Kraftmessungen und die produktive Zusammenarbeit möchte ich mich bei Johann Erath und Volodymyr Kuznetsov bedanken.

Andrea Wolf, Julia Gensel und Johann Erath danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Auch bei Inna Dewald bedanke ich mich für die vielen sprachlichen Beratungen und Verbesserungen während des Schreibens.

Christoph Hanske und Christian Kuttner danke ich für die Hilfestellung bei diversen Computerproblemen.

Bei Sina Rösler möchte ich mich bedanken für die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung der Laborarbeiten und die vielen interessanten Ideen.

Recht herzlich bedanken möchte ich mich bei Sybille Zimmermann für ihre aufgeschlossene, herzliche Art und die Hilfe bei allen bürokratischen Angelegenheiten.

Auch der Gruppe der PCII gilt mein Dank für die angenehme und freundschaftliche Atmosphäre und die Hilfsbereitschaft.

Ferner gilt mein besonderer Dank meiner Freundin und Kollegin Julia Gensel für die schöne Studiums- und Promotionszeit, die Unterstützung in vielen privaten und wissenschaftlichen Fragen. Durch sie wurde dieser wichtige Lebensabschnitt außerordentlich bereichert.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und insbesondere bei meinen Kindern, Irina und Michael, für die seelische Unterstützung bedanken. Ihr lässt mich immer daran erinnern, was im Leben das wichtigste ist.

ERKLÄRUNG

Die vorliegende Arbeit wurde von mir selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt.

Ferner habe ich nicht versucht, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, 04.03.2012

Katja Trenkenschuh