

Projektbericht – Max-Buchner-Stipendium

Untersuchungen zur Haftung und Endhaftung von sauren, basischen und hydrophoben Gruppen an Metalloberflächen in wässrigen und elektrochemischen Umgebungen

Dr. Markus Valtiner

Gruppenleiter

Abteilung für Grenzflächenchemie und Oberflächentechnik

Max-Planck-Institut für Eisenforschung

Max Planck Straße 1, 40237 Düsseldorf

Telefon: +49-211-6792-447

Fax: +49-211-6792-290

valtiner@mpie.de

Berichtszeitraum

01.07.2014 – 30.06.2015

Zusammenfassung

Haftung und Enthftung organischer Moleküle an Oberflächen bilden die Grundlage für eine Vielzahl technischer (Kleben, Dichten, Beschichten) und biologischer (Zell-Zell und Zell-Substrat Interaktionen) Prozesse. Im Rahmen des von der Max-Buchner Stiftung geförderten Projekts ist es in der Arbeitsgruppe Valtiner gelungen, neue Wege im Bereich der Adhäsion einzelner Moleküle an Grenzflächen aufzuzeigen und diese auf makroskopischer Ebene zu validieren. Die erzielten Ergebnisse liefern neue Einblicke in die Energielandschaft molekularer, nicht-kovalenter Bindungen und tragen potenziell zu einem tieferen Verständnis von Adhäsion und Skalierbarkeit molekularer Interaktionsenergien bei. Die Projektergebnisse dienen nun als Ausgangspunkt zur weiteren Forschung im Bereich der Haftung und insbesondere ist es bisher einzigartig das einzelne molekulare Wechselwirkung auf eine technisch relevante makroskopische Skala direkt übertragen werden können.

1) Problemstellung

Ziel des vorliegenden Projektes war es Wechselwirkungskräfte molekularer Einheiten im Rahmen von Einzelmolekülversuchen sowie makroskopischen Versuchen zu untersuchen. Diese Wechselwirkungen bilden die Basis für Stabilität und Funktionalität einer Reihe technisch, medizinisch und biologisch relevanter Materialien wie zum Beispiel Klebstoffe, funktionale Beschichtungen oder Zellgewebe. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf der Beziehung zwischen dem Brechen einer spezifischen, molekularen Bindung (Im Wesentlichen bestimmt durch Brown'sche Molekularbewegung) und dem Brechen eines makroskopischen Kontaktes (bestehend aus vielen molekularen Bindungen). Interessanterweise sind beide Teilaspekte für sich relativ gut verstanden. Makroskopische Versagenstest (Tape- und Peeltests, Zug- und Trosionsversuche) liefern seit Langem Einblicke in Stabilität technischer Klebungen¹. Diese Systeme sind aus molekularer Sicht jedoch extrem komplex. Auf der anderen Seite sind Adhäsionsmessungen an einzelnen Molekülen in sehr gut kontrollierbaren Modellsystemen bereits möglich^{2, 3}. Die Aufgabe des vorliegenden Projektes bestand nun darin Adhäsionsmessungen auf Einzelmolekülebene durchzuführen und aus den erhaltenen Daten erstmals Parameter zu extrahieren, welche für makroskopische Modellsysteme relevant sind. In einem weiteren Schritt sollten diese Parameter dann auf größerer Skala validiert werden, auf der bereits mehrere Millionen Moleküle miteinander interagieren. Die gewonnen Erkenntnisse liefern neue Einblicke in die Energielandschaft molekularer Bindungen und zeigen erstmals einen Weg auf, wie makroskopische Adhäsionsenergien aus dieser hervorgehen. Die Arbeiten sind als erster Schritt auf dem Weg zu einer molekülbasierten Beschreibung und letztendlich zu einer molekülbasierten Vorhersage der Stabilität adhäsiver Verbindungen zu verstehen, an deren Ende die Entwicklung neuer und verbesserter Klebstoffe stehen kann.

2) Projektverlauf und Ergebnisse

Im Rahmen des Projektes wurden folgende Themen im Detail bearbeitet:

- **Jarzynski's Gleichung als Schlüssel zur Skalierbarkeit einzel molekularer Interaktionen**
Am Beispiel der Säure-Base Bindung wurde gezeigt, wie Gleichgewichtsinteraktionsenergien auf Einzelmolekülebene bestimmt werden können und wie makroskopische Adhäsionsenergien daraus hervorgehen.
- **Vom Einzelmolekül zu makroskopischer Adhäsion an Polymer/Metall Grenzflächen**
Das oben erwähnte Vorgehen konnte auf Polymer-Metall Bindungen übertragen werden.

Jarzynski's Gleichung als Schlüssel zur Skalierbarkeit einzel molekularer Interaktionen⁴

In diesem Teilprojekt wurde die Interaktion zwischen Aminogruppen (NH_2) und Carboxylgruppen (COOH) mit Hilfe von Einzelmolekül-Kraftspektroskopie (SM-AFM) untersucht. SM-AFM ist seit ungefähr 15 Jahren etabliert. Üblicherweise werden die gewünschten Moleküle an der Spitze eines Rasterkraftmikroskops immobilisiert, welche mit funktionalisierten Oberflächen interagieren (Der umgekehrte Weg ist ebenfalls möglich). Experimentell zugängliche Größen in dieser Technik sind die Kraft, bei der eine molekulare Bindung bricht und die während des Bindungsbruchs geleistete Arbeit. Die gängige Analyseverfahren von SM-AFM Daten stützt sich auf die Ratenabhängigkeit der gemessenen Kräfte und liefert Parameter, welche die Energiebarriere zwischen dem gebundenen und ungebundenen Zustand der getesteten Bindung beschreiben (Bell-Evans Theorie)^{2, 3}. Die beim Bindungsbruch gemessenen Kräfte gewähren allerdings keinen Einblick in die eigentliche Differenz der Grundzustände (Gleichgewichts-Interaktionsenergie). Diese Größe wird durch

ein ergänzendes Analyseverfahren zugänglich, welches auf Jarzynski's Gleichung⁵⁻¹⁰ beruht (Gleichung 1):

$$e^{-\frac{\Delta G_0^{JE}}{kT}} = \langle e^{-\frac{W_n}{kT}} \rangle_n \quad (1)$$

Hierbei ist W_n die während einer einzelnen Messung geleisteten Arbeit, ΔG_0^{JE} die zugrundeliegenden Interaktionsenergie und n die Anzahl der Messungen. Jarzynski's Gleichung beschreibt im Wesentlichen, dass das exponentiell gewichtete Mittel der bei einem Nicht-Gleichgewichtsprozess geleisteten Arbeit gegen den Exponent der zugrundeliegenden Grundzustandsenergie konvergiert. Bezogen auf die Adhäsion einzelner Moleküle an Grenzflächen bedeutet dies, dass der exponentiell gewichtete Mittelwert der beim Bindungsbruch gemessenen Arbeit gegen die Gleichgewichtsinteraktionsenergie konvergiert. Durch die Kombination der klassischen SM-AFM Analyse im Rahmen der Bell-Evans Theorie und der Applikation von Jarzynski's Gleichung gelang es erstmalig die komplette Energielandschaft einer molekularen Bindung (Übergangszustand und Gleichgewichts-Interaktionsenergie) am Beispiel der NH_2 -COOH Interaktion auf Einzelmolekülebene zu messen. Darüber hinaus wurde eine Vielzahl von Kontrollexperimenten mit dem Surface-Forces-Apparatus (SFA) durchgeführt. Im SFA besteht die Möglichkeit Interaktionskräfte gleichgewichtsnah zwischen makroskopischen Oberflächen zu bestimmen. Die Applikation gängiger kontaktmechanischer Modelle liefert aus diesen Kräften die zugrundeliegende Interaktionsenergie. Durch Variation der Dichte der funktionellen Gruppen (in diesen Experimenten werden simultan etwa 10^7 NH_2 -COOH Bindungen gebildet und gebrochen) konnte der Beitrag einer einzelnen Bindung zur gemessenen Interaktionsenergie extrahiert werden. Der erhaltene Wert stimmt exzellent mit der aus Jarzynski's Gleichung und SM-AFM bestimmten Interaktionsenergie für die NH_2 -COOH Interaktion überein. Das experimentelle Modellsystem mit dem beide Messungen durchgeführt wurden ist schematisch in Abbildung 1 gezeigt. Amin-terminierte Polymermoleküle (45 Segmente Polyethylenglycol) wurden an einer Oberfläche immobilisiert. Als „Interaktionspartner“ wurde entweder die AFM Spitze (für SM-AFM) oder eine makroskopische Gold-Oberfläche (für SFA) mit einer COOH terminierten Monolage (SAM) modifiziert. Das entwickelte System eist für Messungen auf beiden Längenskalen geeignet.

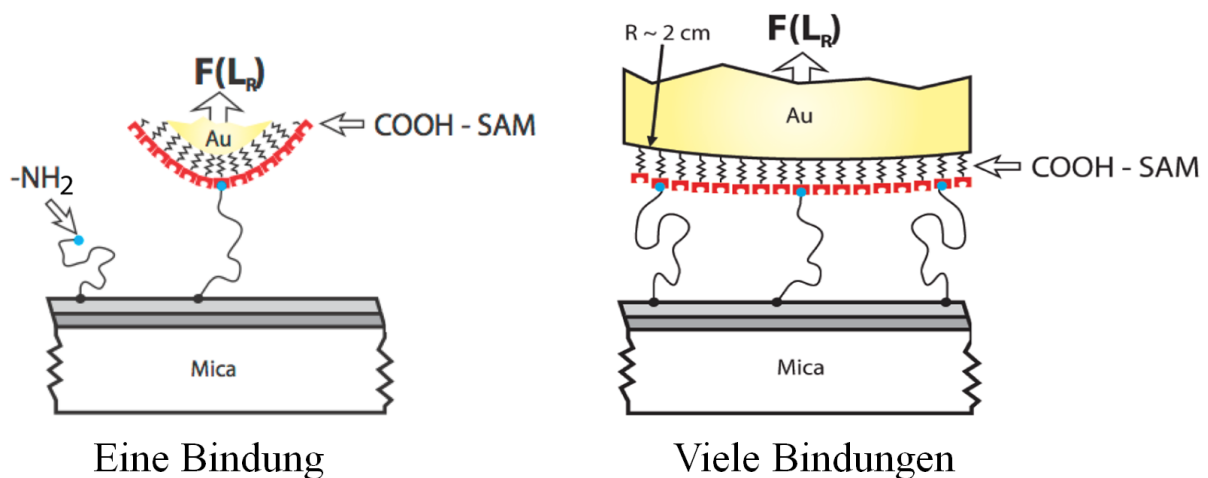


Abbildung 1: Modellsystem zur Messung von Interaktionsenergien auf einzelmolekularer Ebene mittels SM-AFM (links) und deren Validierung auf makroskopischer Ebene (rechts).

Die erhaltenen Ergebnisse sind in vielerlei Hinsicht interessant. Erstmals gelang es die komplette Energielandschaft der Adhäsion eines Polymers an einer Grenzfläche zu entschlüsseln. Weiterhin ermöglicht die Kombination von SM-AFM und SFA die Validierung von Jarzynski's Gleichung für das Gebiet der Adhäsion indem unabhängig voneinander mit zwei verschiedenen Methoden die Gleichgewichts-Interaktionsenergie bestimmt werden konnte. Nicht zuletzt implizieren die Ergebnisse eine lineare Skalierbarkeit der Adhäsionsenergie mit der Anzahl der beteiligten Bindungen, da im SFA zwar 10^7 mal mehr Bindungen gebildet werden, der Beitrag einer einzelnen Bindung jedoch konstant bleibt.

Vom Einzelmolekül zu makroskopischer Adhäsion an Polymer/Metall Grenzflächen¹¹

Als zweites Modellsystem wurde die Interaktion von Aminogruppen mit Goldoberflächen untersucht. Die Amin/Gold Interaktion steht beispielhaft für eine spezifische, nicht-kovalente Interaktion eines Polymers mit Metalloberflächen.^{12, 13} Im Vergleich zur oben erwähnten Säure-Base Interaktion ist sie um ein Vielfaches stärker. Auch hier ermöglichte SM-AFM die Entschlüsselung der kompletten Energielandschaft einer Bindung auf Einzelmolekülebene (Siehe Abbildung 2) und die Ergebnisse konnten durch SFA Messungen auf makroskopischer Ebene validiert werden.

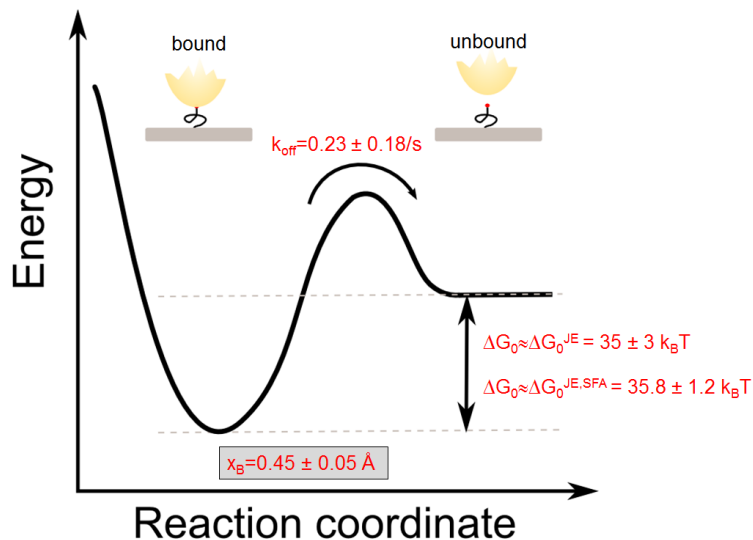


Abbildung 2: Energielandschaft der Amin/Gold Interaktion gemessen mit SM-AFM.

3) Publikationen und andere Resultate

Die Mittel des Stipendiums wurden zur Teilfinanzierung eines Doktoranden (Thomas Utzig 10% TVoED) und für eine Aushilfskraft verwendet (Sadhanaa Buvaneswaran, 5 Monate). Im Rahmen der Förderung wurden entsprechend folgende Publikationen unter anderem mit Mitteln des Stipendiums gefördert:

1. Raman S, Utzig T, Baimpos, Shrestha B R & Valtiner M; Deciphering the Scaling of Single Molecule Interactions Using Jarzynski's Equality; *Nature Communications* **5** 5539 (2014) DOI:10.1038/ncomms6539
2. Utzig T, Raman S & Valtiner M; Scaling from Single Molecule to Macroscopic Adhesion at Polymer/Metal Interfaces; *Langmuir* **31** (2015) DOI:10.1021/la504542f
3. Donaldson S Jr, Utzig T, Gebbie M A, Raman S, Shrestha B, Israelachvili J N & Valtiner M; Electrochemical Control of Specific Adhesion between Amine-Functionalized Polymers and Noble Metal Electrode Interfaces; *Materials and Corrosion* **65** (2014) DOI:10.1002/maco201337581
4. Utzig T, Stock P, Raman S & Valtiner M; Klebstoffentwicklung aus dem molekularen Baukasten – Phänomen der Adhäsion entschlüsselt; *Adhäsion Kleben & Dichten* **59** (2015)

Des Weiteren dienen die Resultate als Vorarbeiten zur Antragstellung bei der DFG und dem European Research Council. Eine Vorstellung der Resultate durch den Antragsteller ist im Rahmen der Euro-Corr-Conference 2016 geplant.

4) Perspektiven

Die erreichten Ergebnisse bilden einen idealen Ausgangspunkt für weiterführende Forschungsarbeiten. In den bisherigen Modellsystemen wurde jeweils eine grundlegende Art der Wechselwirkung untersucht und der Abstand zweier benachbarter Moleküle wurde so gewählt, dass individuelle Bindungen sich nicht beeinflussen. Der nächste Schritt hin zu realistischeren Systemen besteht nun darin, Interaktionen auch lateral zur Grenzfläche zuzulassen und verschiedene Arten von Wechselwirkungen in die Systeme einzubauen. Dies ermöglicht detaillierte Studien eventuell vorhandener synergistischer und antagonistischer Effekte, wie sie in realen Systemen auftreten können.

Weiterhin interessant, insbesondere im Hinblick auf Polymer/Metall Grenzflächen, ist der Einfluss elektrochemischer Reaktionen auf das Gesamtsystem. Dieser Einfluss auf die Stabilität einer Polymer/Metall Bindung ist vielfältig¹⁴. Zum Einen verändern elektrochemische Reaktionen Chemie und Morphologie der Metalloberfläche und zum Anderen können organische Moleküle reduziert/oxidiert werden, was ihre Interaktionen grundlegend verändern kann. In weiterführenden Studien könnten erstmalig Einblicke in die Energielandschaft elektrochemischer Reaktionen auf Einzelmolekülebene gewonnen und die daraus resultierenden Eigenschaften hinsichtlich ihrer Adhäsion verstanden werden.

5) Literatur

- (1) Venables, J. D., ADHESION AND DURABILITY OF METAL POLYMER BONDS. *Journal of Materials Science* 1984, 19 (8), 2431-2453.
- (2) Evans, E.; Ludwig, F., Dynamic strengths of molecular anchoring and material cohesion in fluid biomembranes. *Journal of Physics-Condensed Matter* 2000, 12 (8A), A315-A320.
- (3) Evans, E.; Ritchie, K., Dynamic strength of molecular adhesion bonds. *Biophysical Journal* 1997, 72 (4), 1541-1555.
- (4) Raman, S.; Utzig, T.; Baimpos, T.; Shrestha, B. R.; Valtiner, M., Deciphering the scaling of single-molecule interactions using Jarzynski's equality. *Nat Commun* 2014, 5.
- (5) Gupta, A. N.; Vincent, A.; Neupane, K.; Yu, H.; Wang, F.; Woodside, M. T., Experimental validation of free-energy-landscape reconstruction from non-equilibrium single-molecule force spectroscopy measurements. *Nature Physics* 2011, 7 (8), 631-634.
- (6) Harris, N. C.; Song, Y.; Kiang, C. H., Experimental free energy surface reconstruction from single-molecule force spectroscopy using Jarzynski's equality. *Physical Review Letters* 2007, 99 (6), 4.
- (7) Hummer, G.; Szabo, A., Free energy reconstruction from nonequilibrium single-molecule pulling experiments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2001, 98 (7), 3658-3661.
- (8) Hummer, G.; Szabo, A., Free energy surfaces from single-molecule force spectroscopy. *Accounts of Chemical Research* 2005, 38 (7), 504-513.
- (9) Jarzynski, C., Nonequilibrium equality for free energy differences. *Physical Review Letters* 1997, 78 (14), 2690-2693.
- (10) Jarzynski, C., Work fluctuation theorems and single-molecule biophysics. *Progress of Theoretical Physics Supplement* 2006, (165), 1-17.
- (11) Utzig, T.; Raman, S.; Valtiner, M., Scaling from Single Molecule to Macroscopic Adhesion at Polymer/Metal Interfaces. *Langmuir* 2015, 31 (9), 2722-2729.
- (12) Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Cwhalley, A.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C., Amine-linked single-molecule circuits: systematic trends across molecular families. *Journal of Physics-Condensed Matter* 2008, 20 (37), 14.
- (13) Sastry, M.; Kumar, A.; Mukherjee, P., Phase transfer of aqueous colloidal gold particles into organic solutions containing fatty amine molecules. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 2001, 181 (1-3), 255-259.
- (14) Donaldson, S. H.; Utzig, T.; Gebbie, M. A.; Raman, S.; Shrestha, B. R.; Israelachvili, J. N.; Valtiner, M., Electrochemical control of specific adhesion between amine-functionalized polymers and noble metal electrode interfaces. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion* 2014, 65 (4), 362-369.